

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Dernière mise à jour : 28/02/05

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPE A LA REDACTION

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

DOCUMENTATION

C. GILLET

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

A dater du XXX 200X les lecteurs peuvent faire leurs commentaires pendant 3 mois.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Identification/caractérisation	5
1.2 Principes de production	7
1.3 Utilisations	8
1.4 Principales sources d'exposition	9
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	11
2.1 Paramètres physico-chimiques	11
2.2 Comportement	15
2.2.1 Dans l'eau	15
2.2.2 Dans les sols	16
2.2.3 Dans l'air	16
2.3 Persistance	17
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	17
2.4.1 Organismes aquatiques	17
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	17
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	19
3.1 Devenir dans l'organisme	19
3.2 Toxicologie aiguë	20
3.3 Toxicologie chronique	22
3.3.1 Effets systémiques	22
3.3.2 Effets cancérigènes	25
3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	26
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	28

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	28
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	28
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	29
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	30
4.1.1 Organismes aquatiques	30
4.1.2 Organismes terrestres	30
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	30
4.2.1 Organismes aquatiques	30
4.2.2 Organismes terrestres	37
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	39
5.1 Classification - Milieu de travail	39
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	39
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	40
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	40
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	40
5.4.2 Qualité de l'air	40
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	41
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	41
Propositions de l'INERIS	41
5.5.1 Compartiment aquatique	41
5.5.2 Compartiment sédimentaire	43
5.5.3 Compartiment terrestre	44
5.5.4 Compartiment prédateurs	44
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	45
6.1 Familles de substances	45
6.2 Principes généraux	45
6.2.1 Eau	45
6.2.2 Air	46
6.2.3 Sols	47

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

6.3 Principales méthodes	48
6.3.1 Présentation des méthodes	48
6.3.2 Autres méthodes	55
6.3.3 Tableau de synthèse	55
7. BIBLIOGRAPHIE	56

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique		N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
cuivre élémentaire	Cuivre	7440-50-8	231-159-6	copper	solide
	Cu				
composés du cuivre	Acétate de cuivre	142-71-2	205-553-3	di-acétate de cuivre acetic acid, copper(2+) salt acetic acid, cupric salt copper(2+) acetate copper diacetate copper(2+) diacetate cupric diacetate	solide cristallisé
	Chlorure cuivreux	7758-89-6	231-842-9	monochlorure de cuivre cuprous chloride	solide cristallisé
	Chlorure cuivrique	7447-39-4	231-210-2	dichlorure de cuivre copper chloride copper bichloride copper dichloride cupric chloride	solide cristallisé
	Hydroxyde de cuivre	20427-59-2	243-815-9	dihydroxyde de cuivre hydrate de cuivre copper hydroxide	gel ou solide cristallisé
	Cu(OH) ₂				

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Oxyde cuivreux Cu ₂ O	1317-39-1	215-270-7	oxyde rouge de cuivre protoxyde de cuivre copper hemioxide copper (1+) oxide dicopper oxide cuprous oxide	solide cristallisé ou poudre amorphe
Oxyde cuivrique CuO	1317-38-0	215-269-1	bioxyde de cuivre oxyde noir de cuivre copper monoxide copper oxide copper (2+) oxide cupric oxide	poudre ou grains amorphes
Sulfate de cuivre CuSO ₄	7758-98-7	231-847-6	copper sulfate copper (II) sulfate cupric sulfate cupric sulphate	solide cristallisé ou poudre amorphe

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Impuretés

HSDB (2002a à 2002g) indique la nature et la teneur moyenne des impuretés dans le cuivre. Les valeurs exprimées en ppm sont les suivantes :

- antimoine 3,41
- arsenic 1,39
- bismuth 0,36
- fer 6,07
- plomb 4,08
- oxygène 327,25
- nickel 3,41
- sélénium 1,10
- argent 11,19

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

- soufre 10,00
- tellurium 1,16
- étain 1,63.

1.2 Principes de production

Le cuivre existe à l'état natif. Il se rencontre surtout sous forme de sulfures CuS et Cu_2S dans la tétrahédrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) et l'énargite (Cu_3AsS_4) et sous forme d'oxyde Cu_2O (cuprite). Le minéral le plus important est la chalcopryrite ($\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$). On le trouve également dans la malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), l'azurite ($2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), la chalcocite (Cu_2S) et la bornite (Cu_3FeS_4).

La teneur en cuivre dans les minerais varie de 0,5 % à 5 %. Elle est de 0,01 % dans les roches volcaniques et 0,0055 % dans les roches cristallines.

Le cuivre est principalement produit par broyage de minerais sulfurés et enrichissement par flottation ou par lessivage acide des minerais oxydés suivi d'une fusion et d'un raffinage électrolytique ou thermique.

L'acétate de cuivre est obtenu par action de l'acide acétique sur l'oxyde CuO ou sur le carbonate CuCO_3 .

Le chlorure cuivrique peut être produit de diverses manières :

- par réaction du cuivre métal avec le chlore à 400/500 °C ;
- par déshydratation du dihydrate de chlorure de cuivre à 120 °C ;
- par réaction de l'oxyde de cuivre (II), du carbonate de cuivre (II) ou de l'hydroxyde de cuivre, avec de l'acide chlorhydrique, suivie d'une cristallisation.

Le chlorure cuivreux est obtenu par réaction du cuivre métal chauffé avec du chlore. La température varie de 450 à 800 °C suivant la méthode employée. Une température élevée permet d'obtenir une meilleure pureté.

L'hydroxyde de cuivre est obtenu par réaction entre une solution de sel de cuivre et un alcali (par exemple de l'hydroxyde de sodium).

L'oxyde cuivrique peut être préparé en oxydant du cuivre fondu par pulvérisation dans l'air. Il peut également être obtenu par décomposition du carbonate ou de l'hydroxyde de cuivre à environ 300 °C, ou par l'hydrolyse d'une solution de sel de cuivre avec de l'hydroxyde de sodium.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

L'**oxyde cuivreux** est habituellement obtenu par oxydation de poudre de cuivre dans l'air, à température élevée (> 1030 °C) ou par chauffage à 750 °C, en atmosphère inerte, d'un mélange d'oxyde cuivrique avec du carbone. Un oxyde cuivreux particulièrement stable est produit avec un mélange stoechiométrique d'oxyde cuivrique et de poudre de cuivre, chauffé à 800/900 °C en absence d'oxygène. L'acidification de complexes ammoniacaux de cuivre par de l'acide sulfurique entraîne la précipitation d'oxyde cuivreux.

Le **sulfate de cuivre** est obtenu soit par lessivage de minerai de cuivre avec de l'acide sulfurique, soit par réaction entre du cuivre (grenaille) ou de l'oxyde de cuivre, avec de l'acide sulfurique dilué, suivie d'une évaporation et d'une cristallisation.

1.3 Utilisations

Le **cuivre** est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique.

Il est utilisé en métallurgie dans la fabrication des alliages suivants :

- bronze (avec l'étain) ;
- laiton (avec le zinc) ;
- constantan, monel (avec le nickel) ;
- maillechort (avec le nickel et le zinc) ;
- l'alliage "Dewarda" (avec l'aluminium et le zinc) ;
- alliages de joaillerie (avec l'or et l'argent).

Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie.

L'**acétate de cuivre** est utilisé comme catalyseur, notamment dans la fabrication du caoutchouc. Il est employé comme pigment pour les céramiques, pour la teinture des textiles, comme fongicide, comme insecticide. Il est également utilisé en traitement préventif contre le mildiou.

Le **chlorure cuivrique** est utilisé comme catalyseur de réactions chimiques. Dans l'industrie pétrolière, il est employé comme agent désodorisant, désulfurant ou purifiant. Il est utilisé comme mordant pour la teinture et l'impression des textiles. Il entre dans la composition d'encre indélébiles, d'encre sympathiques, de fixateurs pour la photographie, de colorants pour les verres et céramiques. En métallurgie, il est utilisé dans les bains d'électrolyte destinés aux traitements de surface. Il est utilisé pour la production de couleurs dans les compositions pyrotechniques. Il est également employé pour la conservation du bois et pour le raffinage des métaux comme le cuivre, l'argent et l'or.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Le **chlorure cuivreux** est un catalyseur utilisé en synthèse organique. Dans l'industrie pétrolière, il est utilisé comme agent de désulfuration. Il est employé pour la dénitritation de la cellulose. Il sert également à fixer le CO dans l'analyse des gaz.

L'**oxyde cuivrique** est employé comme pigment pour le verre, les céramiques et les émaux. En métallurgie, il est utilisé dans l'industrie du cuivre, dans le soudage du bronze, dans les électrodes de galvanisation. Il est utilisé comme agent de polissage pour le verre optique. Il sert à améliorer la résistance à la fusion et à l'abrasion des fibres de verre. Il est employé dans les peintures pour bateaux ("anti-fouling"), dans les compositions pyrotechniques, pour la conservation du bois, comme insecticide pour les plants de pommes de terre. Il est également utilisé comme catalyseur.

L'**oxyde cuivreux** est employé comme pigment pour le verre, les céramiques et les émaux. Il est utilisé dans les cellules photoélectriques, dans les pâtes pour brasure, en galvanoplastie. Il est employé comme fongicide, comme antiseptique contre la prolifération de micro-organismes dans les filets de pêche, dans les peintures pour bateaux ("anti-fouling"). Il est également utilisé comme catalyseur.

Le **sulfate de cuivre** anhydre est utilisé en analyse pour la détection et l'élimination de traces d'eau provenant des alcools et autres composés organiques. La forme hydratée est utilisée comme fongicide agricole, bactéricide, herbicides. Il entre dans la composition de la bouillie bordelaise utilisée pour le traitement des vignes.

Le sulfate de cuivre est employé dans la fabrication d'autres sels de cuivre, comme mordant pour les textiles, pour la conservation du bois, le tannage du cuir, comme électrolyte, dans le raffinage du pétrole, comme agent de flottation, comme pigment pour les peintures et les vernis, en photographie, dans les compositions pyrotechniques, dans les bains colorants pour métaux. Il est également employé comme antiseptique astringent, sur les muqueuses et en soins thérapeutiques chez les animaux (par exemple bains de pieds pour le traitement du piétin du mouton).

1.4 Principales sources d'exposition

Le cuivre est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm (30 à 100 ppm).

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition.

Les principales sources anthropiques sont :

- l'industrie du cuivre et des métaux en général ;
- l'industrie du bois ;
- l'incinération des ordures ménagères ;

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

- la combustion de charbon, d'huile et d'essence ;
- la fabrication de fertilisants (phosphate).

Le milieu environnemental le plus exposé au cuivre est le sol : 97 % du cuivre libéré dans l'environnement (ATSDR, 1990) s'y retrouve contre seulement environ 3 % dans les eaux et 0,04 % dans l'air.

La contamination des sols est due principalement aux scories d'extraction et de broyage des minerais de cuivre dans lesquelles le cuivre est présent sous forme de sulfures ou de silicates insolubles.

Les autres sources de contamination des sols sont les boues provenant des usines de traitement des eaux usées, les déchets de galvanoplastie, l'industrie du fer et de l'acier et les dépôts de cuivre non recyclés provenant de la plomberie et des installations électriques.

Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau : 68 % ; de la contamination par le sulfate de cuivre : 13 % ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement.

Dans l'air, la principale source de contamination est l'entraînement de poussières de sol par le vent. Par ordre d'importance, les autres sources d'exposition ubiquitaire sont : l'activité volcanique, la décomposition végétale, les feux de forêts et les aérosols marins.

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	< 10 ng/m ³ (1)
Eaux	
-eau douce (rivières, lacs)	1 à 10 µg/L (2)
-eau de mer	< 0,25 µg/L
Sols	10 à 40 mg/kg (3)
Sédiments	< 50 mg/kg (4)

(1) estimation basée sur des valeurs fournies par ATSDR (1990)

(2) estimation basée sur des valeurs fournies par ATSDR (1990) et Juste et al., (1995)

(3) estimation basée sur des valeurs fournies par Juste et al., 1995) pour des sols français

(4) estimation basée sur des valeurs fournies par ATSDR (1990) et HSDB (à 2002g)

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Cuivre ou composé	Valeur	Etendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	cuivre et composés (cf 1.1 <i>identification / caractérisation</i>)	non concerné		
Seuil olfactif (ppm)	cuivre et composés (cf 1.1 <i>identification / caractérisation</i>)	non concerné		
Masse molaire (g/mol)	Cu	63,55		ATSDR (1990), HSDB (2002g), Merck (1996)
	Cu(CH ₃ COO) ₂	181,64		HSDB (2002b), Merck (1996)
	CuCl	99,00		Merck (1996), Ullmann (1986)
	CuCl ₂	134,45		HSDB (2002c), Merck (1996), Ullmann (1986)
	Cu(OH) ₂	97,56		HSDB (2002d), Merck (1996)
	Cu ₂ O	143,09		HSDB (2002a), Merck (1996), Ullmann (1986)
	CuO	79,55		HSDB (2002e), Merck (1996)
	CuO ₄ S	252,06		Merck (1996), Ullmann (1986)
Point d'ébullition (°C) (à pression)	Cu	2 595		HSDB (2002a), IUCALD (2000), Merck (1996), Prager (1995), Ullmann (1986)

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

normale)	Cu(CH ₃ COO) ₂	(1)		
	CuCl	1 367	1 366-1 367	Guide de la chimie (2002), Ullmann (1986)
	CuCl ₂	(2)		
	Cu(OH) ₂	(3)		
	Cu ₂ O	1 800		HSDB (2002), IUCLID (2000)
	CuO	1 026 ₍₄₎		HSDB (2002), IUCLID (2000)
	CuO ₄ S	(5)		
Pression de vapeur (Pa)	cuivre et composés (cf 1.1 <i>identification /caractérisation</i>)	non disponible		
Densité -vapeur	cuivre et composés (cf 1.1 <i>identification /caractérisation</i>)	non concerné		
-solide	Cu	d ²⁰ ₄ : 8,93	8,89- 8,94	ATSDR (1990), Guide de la chimie (2002), HSDB (2002), IUCLID (2000), Merck (1996), Prager (1995), Ullmann (1986)
	Cu(CH ₃ COO) ₂	1,882		Merck (1996)
	CuCl	d ²⁵ ₄ : 4,14		Merck (1996), Ullmann (1986)
	CuCl ₂	d ²⁵ ₄ : 3,39		HSDB (2002), Merck (1996), Prager (1995),

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

	Cu(OH) ₂	d ²⁵ ₄ : 3,37	Ullmann (1986)
	Cu ₂ O	d ²⁵ ₄ : 6,0	Guide de la chimie (2002), HSDB (2002), Merck (1996), Ullmann (1986)
	CuO	d ²⁵ ₄ : 6,48	Merck (1996), Ullmann (1986)
	CuO ₄ S	d ²⁵ ₄ : 3,6	Ullmann (1986)
			ATSDR (1990), HSDB (2002), Merck (1996), Prager (1995), Ullmann (1986)
Tension superficielle (N/m)	<i>cuivre et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)</i>	non concerné	
Viscosité dynamique (Pa.s)	<i>cuivre et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)</i>	non concerné	
Solubilité dans l'eau (mg/L)	Cu	insoluble	
	Cu(CH ₃ COO) ₂	non disponible	
	CuCl	non disponible	
	CuCl ₂	7,3.10 ⁵ à 20 °C	HSDB (2002), Ullmann (1986)
	Cu(OH) ₂	2,9 à 25 °C	HSDB (2002)
	Cu ₂ O	insoluble	HSDB (2002)
	CuO	(6)	

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

	CuO ₄ S	2.10 ⁵ à 20 °C		Lide (2002)
		2,2.10 ⁵ à 25 °C		Lide (2002)
log Kow	cuivre et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	non concerné		
Koc (L/kg)	cuivre et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	non concerné		
Coefficient de partage sol-eau: Kd (L/kg)	Cu		2,7 - 6 353 (7)	Buchter <i>et al.</i> , (1989), Graham (1973)
Coefficient de partage sédiments-eau: Kd (L/kg)	cuivre et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	non disponible		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	cuivre et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	cuivre et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	cuivre et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	non disponible		
Coefficient de	cuivre et	non disponible		

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

diffusion à travers le PEHD(m ² /j)	composés (cf 1.1 identification /caractérisation)			
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	cuivre et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	non disponible		

Choix des valeurs

- (1) se décompose à 240 °C (Merck, 1996)
- (2) se décompose partiellement en CuCl et Cl₂ à partir de 300 °C (Merck, 1996 ; Ullmann 1986)
- (3) se décompose au dessus de 100 °C (Ullmann, 1986)
- (4) se décompose à 1 030 °C (HSDB, 2002)
- (5) se décompose en CuO à 600/650 °C (ATSDR, 1990 ; HSDB, 2002 ; Prager, 1995 ; Ullman, 1986)
- (6) HSDB (2002) indique la mention "pratiquement insoluble" et IUCLID (2000) donne une valeur nulle
- (7) fourchette proposée par Buchter et al., (1989) à partir des valeurs de Kd déterminées sur 11 types de sol différents (pH compris entre 4,3 et 8,5 ; teneur en argile variant de 0,5 à 54,7 %) par des expérimentations en batch : 317

2.2 Comportement

2.2.1 Dans l'eau

L'oxyde cuivreux, Cu₂O, est insoluble dans l'eau (Dameron et Howe, 1998). En revanche, le cuivre est légèrement soluble dans l'acide dilué et lentement soluble dans l'eau ammoniacuée (HSDB, 2002). Les formes CuSO₄, Cu(OH)₂ et CuCl₂ sont solubles dans l'eau (Dameron et Howe, 1998).

L'ion Cu⁺ est instable dans l'eau sauf en présence d'un ligand stabilisateur comme les sulfures, les cyanures ou les fluorures. L'ion Cu²⁺ forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, comme les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques (ATSDR, 1990 ; Dameron et Howe, 1998).

Dans les milieux aqueux, le comportement du cuivre est influencé par de nombreux processus : complexation avec des ligands organiques (surtout sur les groupes -NH₂ et -SH, et dans une moindre mesure sur le groupe -OH) ou minéraux, adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulières, bioaccumulation, présence de cations de compétition (Ca²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺...), présence de sels (OH⁻, S²⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻...), échange entre les sédiments et l'eau (ATSDR, 1990 ; Dameron et Howe, 1998).

La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire (ATSDR, 1990 ; Dameron et Howe, 1998) et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. Dans l'eau, le cuivre particulaire représenterait de 40 à 90 % du cuivre (ATSDR, 1990). Après introduction du cuivre dans le milieu aquatique, l'équilibre chimique est généralement atteint en 24 heures (Dameron et Howe, 1998).

2.2.2 Dans les sols

Dans la nature, le cuivre se trouve aux états d'oxydation I ou II, sous forme de sulfures, sulfates, carbonates, oxydes et sous forme native minérale (Juste *et al.*, 1995). Le comportement du cuivre dans le sol dépend de nombreux facteurs : le pH du sol, son potentiel redox, sa capacité d'échange cationique, le type et la distribution de matières organiques, la présence d'oxydes, la vitesse de décomposition de la matière organique, les proportions d'argiles, de limons et de sables, le climat, le type de végétation présente... (Adriano, 1986 ; Dameron et Howe, 1998).

Le cuivre forme des liaisons avec les composants du sol plus fortes que les autres cations divalents et la distribution du cuivre dans la solution de sol est moins affectée par le pH que celle des autres métaux (Adriano, 1986 ; ATSDR, 1990 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; Baker et Senft, 1995). Néanmoins, les grandes tendances suivantes peuvent être mises en évidence : le cuivre est plus soluble et plus mobile à des pH inférieurs à 5 (Adriano, 1986) ; l'adsorption du cuivre par les sols est en général le processus dominant aux $5 < \text{pH} < 6$; au-delà de $\text{pH}=6$, la précipitation devient la réaction prépondérante (ATSDR, 1990) ; au-delà de $\text{pH}=7$, le cuivre n'est pratiquement plus mobile (Adriano, 1986).

Dans les sols, le cuivre se fixe préférentiellement sur la matière organique (cela concerne de 25 à 50 % du cuivre), les oxydes de fer, de manganèse, les carbonates et les argiles minéralogiques (Adriano, 1986 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; Baker et Senft, 1995 ; Juste *et al.*, 1995 ; HSDB, 2002). De fait, la plus grande partie du cuivre reste fortement adsorbée dans les quelques centimètres supérieurs du sol, spécialement sur les matières organiques présentes (Adriano, 1986 ; ATSDR, 1990 ; Dameron et Howe, 1998). Le cuivre migre donc peu en profondeur, sauf dans des conditions particulières de drainage ou en milieu très acide (Adriano, 1986 ; ATSDR, 1990 ; Juste, 1995 ; Dameron et Howe, 1998). Par exemple, une mobilisation significative du cuivre ne se produit qu'après une lixiviation prolongée à un pH inférieur à 3 (HSDB, 2002). Inversement, la formation de complexes avec la matière organique augmente pour des pH supérieurs à 7, à cause de la plus grande solubilité de la matière organique du sol aux pH élevés (Adriano, 1986).

2.2.3 Dans l'air

Le cuivre est rejeté dans l'atmosphère sous forme particulaire d'oxyde, de sulfate ou de carbonate ou adsorbé à de la matière particulaire (ATSDR, 1990 ; Dameron et Howe, 1998). La vitesse et la distance de redéposition dépendent des caractéristiques de la source, de la taille des particules et de la vitesse du vent.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

2.3 Persistance

Paragraphe non pertinent.

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

Seules des valeurs de BCF pour les poissons ont été déterminées. Xiarong *et al.* (1997) rapporte un BCF de 13 pour *Cyprinus carpio*. Wepener *et al.*, (2000) ont mesuré des BCF sur 10 espèces de poissons différents dans plusieurs rivières. Ils rapportent 18 valeurs de 20 à 950, avec une moyenne de 184 (écart type : 219).

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

L'absorption du cuivre par les plantes est fonction du pH du sol qui contrôle l'activité des ions Cu^{2+} contenus dans la solution du sol en contact avec les racines. Cependant, l'absorption du cuivre sous forme anionique n'est pas à exclure (Juste *et al.*, 1995). Le zinc, le calcium, le potassium et l'ammonium exercent un effet antagoniste sur l'absorption du cuivre par les racines (Baker et Senft, 1995 ; Juste *et al.*, 1995).

La plus grande partie du cuivre présent dans les racines n'est pas transféré vers les parties aériennes (Adriano, 1986 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; Baker et Senft, 1995 ; Juste *et al.*, 1995). Par ailleurs, le cuivre adsorbé, par exemple sur des argiles, n'est pas disponible pour les végétaux terrestres (ATSDR, 1990).

Plusieurs études conduisent à proposer des valeurs de facteurs de bioconcentrations (BCF).

L'étude de Tambasco *et al.*, (2000) porte sur treize sols issus de plusieurs sites de la ville de Montréal (Canada) : jardins privés, terrains à proximité de voies ferrées, sites industriels (dont une fonderie et une activité de recyclage de batteries). Ces sols sont des sables argileux, de pH compris entre 7,0 et 7,9. Les échantillons de sols sont prélevés dans l'horizon 0-15 cm. La teneur en carbone organique est comprise entre 13,2 et 77,4 g C kg⁻¹, et les teneurs totales en cuivre varient entre 23,2 et 3 198 mg kg⁻¹. Chaque échantillon est ensemencé avec des graines de laitue (*Lactuca sativa*).

Des fertilisants, à l'exception du phosphate, sont apportés trois fois pendant la croissance de la plante. Après 70 jours, les laitues sont prélevées, lavées à l'eau déionisée, séchées, et les concentrations en cuivre total sont mesurées uniquement dans la partie comestible (feuilles), et exprimées en poids sec. Ces BCF varient de 0,006 à 0,20 sans qu'il soit possible de corrélérer ces variations avec les teneurs en cuivre du sol. Le tableau suivant tente de regrouper les résultats par gamme de concentration en cuivre dans le sol. La moyenne arithmétique calculée de l'ensemble des BCF est de 0,08.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Gamme de concentration en cuivre dans le sol (mg kg ⁻¹)	Nombre de sols par gamme	pH	BCF (poids sec) pour les feuilles de laitue
1 296 - 3 198	2	7,4 - 7,5	0,006 - 0,008
312 - 773	2	7,2 - 7,5	0,02 - 0,04
176 - 186	3	7,6 - 7,8	0,03 - 0,08
95,5	1	7,9	0,11
39,9 - 67,9	4	6,8 - 7,5	0,15 - 0,20
23,2	1	7,0	0,03

L'étude de Bunzl *et al.* (2001) porte sur deux sols artificiellement pollués par des scories d'une usine de pâte à papier, selon un mélange à parts égales d'un sol de référence non pollué (terre agricole) et de scories. Le sol de référence a un pH de 6,1, contient 1,9 % de matière organique et 18 mg kg⁻¹ de cuivre. Le premier sol pollué a un pH de 7,0, contient 3,4 % de matière organique et 326 mg kg⁻¹ de cuivre. Le second sol pollué a un pH de 6,1, contient 2,3 % de matière organique et 430 mg kg⁻¹ de cuivre. Plusieurs végétaux ont été cultivés sur des lysimètres : pois (*Phaseolus vulgaris* L.), chou-rave (*Brassica oleracea* var. *gongylodes* L.), betterave (*Beta vulgaris* var. *macrorhiza*), laitue (*Lactuca sativa*), carotte (*Daucus carota* L.), céleri (*Apium graveiolum* var. *dulce*). Des fertilisants (azote, phosphore et potassium) ont été utilisés pour la croissance des plantes. Seule la partie comestible des plantes (la tige pour le céleri) a fait l'objet d'analyses en cuivre total dont les résultats, sont exprimés en poids sec. Le tableau suivant donne les valeurs de BCF calculées pour le sol de référence et pour les deux sols pollués.

Végétal	BCF (poids sec) pour le sol de référence	BCF (poids sec) pour le premier sol pollué	BCF (poids sec) pour le second sol pollué
	pH = 6,1 C _{sol} = 18 mg kg ⁻¹	pH = 7,0 C _{sol} = 326 mg kg ⁻¹	pH = 6,1 C _{sol} = 430 mg kg ⁻¹
Pois (graine)	0,37	0,02	0,02
Chou-rave (chou)	0,11	0,006	0,009
Betterave (racine)	0,61	0,05	0,06
Laitue (feuille)	0,61	0,05	0,12
Carotte (racine)	0,28	0,02	0,03
Céleri (tige)	0,42	0,03	0,04

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

3. DONNEES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations et des données toxicologiques provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (ATSDR, 1990 ; OMS IPCS, 1998 ; RIVM, 2001 ; US EPA, 1991). 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 cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal, impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un co-facteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure (OMS IPCS, 1998).

Études chez l'homme

L'absorption de cuivre est possible par toutes les voies mais elle s'effectue de manière prépondérante par voie orale et absorption gastro-intestinale. L'absorption pulmonaire de cuivre sous forme de poussières ou de fumées est possible mais le taux d'absorption par cette voie chez l'homme n'est pas déterminé (RIVM, 2001). Une exposition chronique à des vapeurs de "bouillie borbélaise" chez des salariés induit une augmentation de l'absorption et de l'accumulation de cuivre dans l'organisme (OMS IPCS, 1998). L'exposition chronique tient compte de l'inhalation ainsi que de l'absorption par voie cutanée et de la possible déglutition de particules. L'absorption digestive a lieu principalement au niveau de l'estomac et du jejunum. Au niveau intestinal, le mécanisme de transport actif est mal connu. Le cuivre est initialement fixé dans le sérum à l'albumine et la transcupéine, puis à la céruloplasmine qui fixe 75 % du cuivre circulant (Luza et Speisky, 1996).

Le taux d'absorption par voie orale est très variable, de 15 à 97 % et dépend de plusieurs facteurs tels que la forme chimique du cuivre, la nature de l'alimentation, l'interaction avec d'autres métaux ; elle est inversement proportionnelle à la quantité de cuivre dans l'estomac (Barceloux, 1999 ; RIVM, 2001 ; Strickland *et al.*, 1972). Le cuivre est absorbé sous forme ionique ou associée à des acides aminés selon deux mécanismes différents (ATSDR, 1990).

En liaison avec ses fonctions organiques multiples, le cuivre présente une large distribution dans l'organisme via le sang associé à des protéines dont la céruloplasmine (80-90 %), l'albumine et divers acides aminés (Owen, 1965). Les plus fortes concentrations tissulaires en cuivre sont mesurées au niveau du foie, des muscles et de la moëlle osseuse. Le foie est le principal organe cible avec des taux physiologiques chez l'adulte de 18 à 45 mg de cuivre/g de matière sèche. La demi-vie du cuivre dans le sang est de 13 à 33 jours après ingestion de 0,29 mg de ⁶⁷Cu (Barceloux, 1999). L'intervalle de valeurs physiologiques de cuivre dans le sérum est de 800 à 1200 µg/L (OMS, 1996). Ces valeurs sont plus élevées de 10 % chez la femme.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Le cuivre est un oligo-élément qui est associé à de nombreuses enzymes telles que la cytochrome oxydase, la superoxyde dismutase, la lysyl oxydase, la dopamine β -hydrolase (Vulpe et Packman, 1995). La cytotoxicité du cuivre observée lors d'intoxication se ferait par inhibition enzymatique du système pyruvate-oxydase par compétition au niveau des groupements sulfhydriles des protéines. La glucose-6-phospho-deshydrogénase et la glutathion-réductase sont inhibées (inhibition compétitive) proportionnellement à la concentration intracellulaire du cuivre (Barceloux, 1999). De plus, le cuivre en excès produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes (OMS IPCS, 1998).

La principale voie d'élimination du cuivre est la bile (80 % du cuivre hépatique) d'où une excrétion majoritairement (72 %) par voie fécale (Bush *et al.*, 1955). L'excrétion urinaire de cuivre est très faible (0,5-3 %) soit environ 30-60 μg par jour chez l'adulte (Harris, 1991).

Une augmentation du taux de cuivre dans les cheveux (705,7 mg/g versus 8,9 mg/g chez les témoins) est rapportée chez des salariés exposés à des concentrations dans l'air de 0,64-1,05 mg de cuivre/ m^3 (Finelli, 1981).

Une sensibilité accrue à la toxicité du cuivre est observée chez les enfants âgés de moins de 1 an (Muller-Hocker *et al.*, 1988), et chez les individus déficients en glucose-6-phosphatase déshydrogénase (Calabrese et Moore, 1979).

Études chez l'animal

Chez l'animal, l'absorption de cuivre est également possible par inhalation. La présence de cuivre est montrée au niveau des capillaires pulmonaires chez des rats 3 heures après une exposition à un aérosol d'oxyde de cuivre (Batsura, 1969). Par ingestion, le devenir du cuivre chez l'animal est identique à celui décrit chez l'homme.

Les ovins présentent la particularité de n'excréter que très faiblement le cuivre par voie biliaire mais cette voie d'excrétion est néanmoins inductible. Cette espèce semble avoir une sensibilité particulière à l'action toxique du cuivre (Winge et Mehra, 1990).

Chez le rat, l'excrétion biliaire du cuivre après une administration intraveineuse n'est pas proportionnelle à la dose, suggérant que cette voie d'élimination est saturable (Gregus et Klaassen, 1986).

3.2 Toxicologie aiguë

Le cuivre et les composés cupriques peuvent avoir une action toxique par inhalation, ingestion, voies cutanée et oculaire. Les sels de cuivre sont des agents particulièrement irritants (HSDB, 2002). Les principales formes toxiques chez l'homme et l'animal sont les formes solubles du cuivre c'est-à-dire les sels du cuivre II (acétate, carbonate, chlorure, hydroxyde, nitrate, oxyde, oxychlorure et sulfate)(OMS IPCS, 1998).

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Études chez l'homme

Aucune donnée relative à des intoxications aiguës par voie cutanée n'est disponible chez l'homme (ATSDR, 1990 ; OMS IPCS, 1998).

Par inhalation, chez des salariés exposés à des poussières ou des fumées de cuivre, des syndromes de "fièvre des fumées de métaux" (fièvre, céphalée, sécheresse buccale, sueurs froides et douleurs musculaires) ont été observés notamment pour des concentrations de 0,075 à 0,12 mg de cuivre/m³ (Gleason, 1968).

Les cas d'intoxications aiguës par voie orale sont rares et généralement dus à des contaminations de boissons ou à des ingestions accidentelles ou volontaires (suicides) de grandes quantités (de 0,4 à 100 g de cuivre) de sels de cuivre II et notamment de sulfate de cuivre (Chuttani *et al.*, 1965). Les cas d'intoxications par l'eau de boisson correspondent également à des doses élevées, de 35 à 200 mg/L, de cuivre (Hopper et Adams, 1958 ; Semple *et al.*, 1960). Les effets toxiques observés sont des vomissements, une léthargie, une anémie profonde liée à une hémolyse intra-vasculaire, une rhabdomyolyse. Surviennent secondairement une cytolysse hépatique par nécrose centrolobulaire et une insuffisance rénale aiguë (possible par simple nécrose tubulaire aiguë)(Takeda *et al.*, 2000). Le syndrome dysentérique par toxicité directe sur la muqueuse digestive est responsable parfois d'hémorragies digestives. Les pertes hydroélectrolytiques peuvent s'accompagner d'une insuffisance rénale.

Études chez l'animal

Par inhalation, une concentration létale 50 % (CL₅₀) supérieure à 1 303 mg de cuivre/m³ a été calculée chez des lapins exposés à de l'hydroxyde de cuivre (forme physique et durée d'exposition non spécifiées) (Tomlin, 1994). Des cobayes exposés à des particules d'oxyde de cuivre sous forme d'aérosol pendant 1 heure montrent une diminution du volume résiduel et de la compliance pulmonaire pour une concentration de 1,3 mg de cuivre/m³. Ces perturbations des paramètres fonctionnels respiratoires s'observent pendant et après l'exposition (Chen *et al.*, 1991).

Par voie orale, un grand nombre de données de dose létale 50 % (DL₅₀) sont disponibles chez l'animal. En fonction de l'espèce et du sel de cuivre étudié, les valeurs de DL₅₀ sont comprises entre 15 et 857 mg de cuivre/kg de poids corporel (NIPHEP, 1989 ; NIOSH, 1993 ; Schafer et Bowles, 1985 ; Smyth *et al.*, 1969).

Par voie cutanée, une DL₅₀ supérieure à 1 124 mg de cuivre/kg a été déterminée chez des rats exposés à de l'oxysulfate de cuivre (NIOSH, 1993). Une DL₅₀ supérieure à 2 058 mg de cuivre/kg a également été déterminée chez des lapins traités par de l'hydroxyde de cuivre (Tomlin, 1994).

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

Les données existantes chez l'homme par inhalation concernent des expositions professionnelles. Une centaine de salariés a fait l'objet d'un suivi médical complet (prélèvements sanguins, dosages sériques de cuivre et de protéines, tests hépatiques) sur une période de 4 ans. Les individus étaient exposés à des poussières de cuivre (granulométrie non reportée) à raison de 464, 132 et 111 mg de cuivre/m³ au cours de la première, seconde et troisième année. Une irritation des voies aériennes supérieures et des troubles gastro-intestinaux (anorexie, nausée, diarrhée) sont reportés (Suciu *et al.*, 1981). Ces manifestations cliniques sont également rapportées dans une autre étude mais pour des niveaux d'expositions non déterminés (Askergrrenn et Mellgren, 1975).

Une diminution du taux d'hémoglobine et du nombre d'érythrocytes est observée chez des salariés exposés à des concentrations de 0,64 à 1,05 mg de cuivre/m³ mais une analyse des phanères montre également une exposition combinée au plomb, au fer et au cadmium (Finelli *et al.*, 1981).

Il a été décrit un syndrome pulmonaire "Vineyard Sprayers' Lung" par utilisation de bouillie bordelaise par des ouvriers viticulteurs portugais. Il s'agit d'une pneumopathie interstitielle, avec des granulomes histiocytaires et des nodules fibrohyalins contenant un matériel riche en cuivre. Le passage à la forme fibrosante était très variable ; une forte incidence d'adénocarcinomes (notamment carcinomes des cellules alvéolaires) a été notée. Il a été observé aussi des lésions hépatiques : fibrose, cirrhose micronodulaire, angiosarcome, hypertension portale (Pimentel et Marques, 1969 ; Pimentel et Menezes, 1975).

De nombreux cas d'intoxications au cuivre par l'eau de boisson ont été décrits ainsi que leurs manifestations cliniques (troubles gastro-intestinaux essentiellement) sans toutefois fournir de données sur les niveaux d'exposition. Une famille américaine exposée à des concentrations de 3,1 à 7,8 mg/L de cuivre dans l'eau de boisson a présenté des épisodes récurrents de troubles intestinaux sur une période de 1,5 ans. Les symptômes ont cessé à l'arrêt de l'exposition (Spitalny, 1984). Sur la base d'une consommation hydrique matinale de 500 mL, la dose d'exposition en cuivre a été estimée 0,06 mg/kg/jour.

Un jeune homme de 26 ans a présenté une cirrhose micronodulaire et une insuffisance hépatique aiguë suite à l'absorption quotidienne pendant 2 ans de comprimés contenant 30 mg cuivre. Cette première période d'exposition a été suivie par une consommation journalière de 60 mg de cuivre pendant une période indéterminée avant l'apparition des symptômes. Les taux sériques de cuivre et de céruloplasmine étaient normaux mais ce patient présentait une excrétion urinaire de cuivre très élevée (207 mmol/24 heures versus <1,2 µmol/24 heures). L'analyse du taux de cuivre contenu dans son foie après transplantation

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

a révélé des concentrations comprises entre 3 à 230 µg de cuivre/g contre une valeur physiologique de 20-50 µg de cuivre/g (O'Donohue *et al.*, 1993).

Deux enfants ayant absorbé de fortes teneurs en cuivre pendant une période de moins de 9 mois, ont présenté une hépato-splénomégalie marquée associée à des taux sériques élevés de transaminases et bilirubine. La contamination s'est effectuée via l'eau de boisson contenant de 2,2 à 3,4 mg/L de cuivre. Le niveau de consommation est indéterminé (Muller-Hocker *et al.*, 1988).

L'absorption de 5,7 à 637 mg de cuivre/kg/jour sous forme de sulfate de cuivre a entraîné chez des adultes une nécrose hépatique centrolobulaire et une nécrose tubulaire rénale (Chuttani *et al.*, 1965). Cette atteinte rénale a été également décrite chez un enfant ayant absorbé une solution contenant environ 3 g de cuivre sous forme de sulfate de cuivre (Walsh *et al.*, 1977).

Par voie cutanée, le cuivre et ses sels induisent une dermatite de contact allergique prurigineuse. Le niveau de sensibilisation correspond à un contact de 24 à 48 heures avec 0,5 à 5 % de sulfate de cuivre présent dans l'eau ou de l'huile de vaseline (Hackel *et al.*, 1991 ; Nordlind et Linden, 1992).

Une anémie hémolytique aiguë associée à des taux sérique et urinaire élevés en cuivre a été décrite chez deux enfants sévèrement brûlés pour lesquels des cristaux de sulfate de cuivre avaient été appliqués sur les bourgeons de granulation (Holtzman *et al.*, 1966).

Études chez l'animal

Par inhalation, une diminution de la fréquence des battements des cils respiratoires est observée chez des hamsters exposés à 3,3 mg de cuivre/m³ sous forme de sulfate de cuivre pendant 1 à 2 semaines, 3 heures/jour, 5 jours/semaine. Chez les souris, à la concentration de 0,12 mg de cuivre/m³, selon le même schéma d'exposition, une hyperplasie de la paroi alvéolaire est observée, avec une intensité proportionnelle à la durée d'exposition (Drummond *et al.*, 1986). Chez ces souris, une diminution du taux de survie et de l'activité bactéricide pulmonaire est également observée, à cette même concentration, lors de provocation avec des aérosols bactériens. Des LOELs de 0,12 et 0,13 mg de cuivre/m³ sont ainsi déterminés pour les effets immunologiques du cuivre chez la souris par inhalation.

Des lapins exposés à du chlorure de cuivre à raison de 6 heures/jour, 5 jours /semaine pendant 4 à 6 semaines, ne présentent aucune altération pulmonaire (Johansson *et al.*, 1983, 1984). Un NOAEL de 0,6 mg de cuivre/m³ par inhalation chez le lapin a été déterminé à partir de cette étude.

Par voie orale, des rats exposés à différentes doses de sulfate de cuivre (jusqu'à 16 000 mg/kg) dans l'alimentation pendant 15 jours, soit au maximum 305 mg de cuivre/kg/jour, présentent une diminution de croissance pondérale à partir de 194 mg de cuivre/kg/jour, sans autres signes cliniques. Des signes de toxicité sont observés au niveau de l'estomac à la dose de 45 mg de cuivre/kg/jour, des reins pour 93 mg de cuivre/kg/jour et du

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

foie et de la moelle osseuse pour 194 mg de cuivre/kg/jour (Hébert *et al.*, 1993). Le NOEL de cette étude a été déterminé à 23 mg de cuivre/kg/jour. En cas d'administration de sulfate de cuivre dans l'eau de boisson, les NOELs basés sur l'apparition de lésions rénales sont respectivement de 26 mg de cuivre/kg/jour chez les femelles et de 10 mg de cuivre/kg/jour chez les mâles. Néanmoins, les lésions rénales observées sont liées à la déshydratation des animaux induite par une inappétence à l'eau de boisson.

La même étude réalisée chez des souris montre une sensibilité moins importante de cette espèce par rapport aux rats lors d'une administration de sulfate de cuivre dans l'alimentation. Les NOELs sont de 92 mg de cuivre/kg/jour chez les mâles et de 104 mg de cuivre/kg/jour chez les femelles (Hébert *et al.*, 1993).

Cette étude a également été réalisée pour une exposition de 90 jours à du sulfate de cuivre dans l'alimentation à des doses inférieures ou égales à 138 mg de cuivre/kg/jour chez le rat et inférieures ou égales à 1 000 mg de cuivre/kg/jour chez la souris. L'étude histologique a montré une hyperplasie et une hyperkératose de l'estomac chez les deux espèces, et des atteintes hépatiques et rénales uniquement chez le rat. Chez le rat, une anémie microcytaire a également été observée pour des doses supérieures ou égales à 34 mg de cuivre/kg/jour (Hébert *et al.*, 1993).

Une diminution du taux d'hémoglobine et de l'hématocrite est observée chez des rats exposés à des doses supérieures ou égales à 40 mg de cuivre/kg/jour sous forme de sulfate de cuivre pendant 20 à 90 jours (Kumar et Sharma, 1987 ; NTP, 1990 ; Rana et Kumar, 1980) et chez des porcs pour des doses supérieures ou égales à 14,6 mg de cuivre/kg/jour sous forme de carbonate ou de sulfate de cuivre pendant 48-54 jours (Kline *et al.*, 1971 ; Suttle et Mills, 1966a, 1966b). Toutefois, une autre étude chez des rats montre une augmentation du taux d'hémoglobine pour une dose de 10 mg de cuivre/kg/jour sous forme de carbonate de cuivre pendant 20 semaines (Liu et Medeiros, 1986).

Des rats exposés à des doses de 40 à 250 mg de cuivre/kg/jour sous forme de sulfate de cuivre pendant 2 à 6 semaines, ont présenté une nécrose hépatique centrolobulaire associée à des variations des activités enzymatiques sériques, marqueurs de toxicité hépatiques. Pour une exposition de 6 semaines, une hépatite chronique est observée. Néanmoins, 15 semaines après l'administration, la régénération hépatique est complète. Ces lésions hépatiques sont associées à une nécrose tubulaire rénale à des doses de 150 à 250 mg de cuivre/kg/jour pendant 4 à 5 semaines (Haywood, 1980, 1985).

Chez la souris, l'administration de sulfate de cuivre dans l'eau de boisson pendant 10 semaines induit une inhibition de la réponse lymphoproliférative vis-à-vis d'agents bactériens (*E. coli*), une diminution de la réponse anticorps et des réponses de type hypersensibilité retardée pour des doses de 100 et 200 mg de cuivre/kg/jour (Pocino *et al.*, 1990, 1991).

Il n'existe pas de données de toxicité chronique par voie cutanée chez l'homme et l'animal (ATSDR, 1990 ; OMS IPCS, 1998).

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
Cuivre	Inhalation	ND	ND	Foie	
	Ingestion	15-97 %	ND	Foie	SNC, cœur, os, rein
	Cutanée	ND	ND	Peau	ND

ND : non déterminé

SNC : système nerveux central

3.3.2 Effets cancérogènes

- Classification

L'Union Européenne

Le chlorure cuivreux (JOCE, 1998), l'oxyde cuivreux (JOCE, 2004), le sulfate de cuivre (JOCE, 1998) ont été examinés par l'Union Européenne mais non pas été classés cancérogènes.

CIRC - IARC

Classe 3 : le 8-hydroxyquinoléate de cuivre ne peut être classé pour sa cancérogénicité pour l'homme (1987).

Pour le cuivre et autres composés, il n'existe pas de classification.

US EPA (IRIS)

Classe D : substance non classifiable quant à sa cancérogénicité pour l'homme (1991).

- Études principales

Les données épidémiologiques disponibles pour lesquelles les taux de cuivre sériques ont été mesurés lors de cancers déclarés ne peuvent être retenues en raison d'une étiologie plurifactorielle de ces cancers (Cavallo *et al.*, 1991 ; Dabek *et al.*, 1992 ; Prasad *et al.*, 1992). Au cours d'études prospectives où les taux sériques de cuivre ont été mesurés avant le développement de tumeurs, il est observé des relations entre des taux sériques en cuivre supérieurs à 1,25 mg/L et l'apparition de cancers. Toutefois, aucune certitude n'a pu être établie, ainsi qu'aucune relation dose-effet (Kok *et al.*, 1988 ; Coates *et al.*, 1989 ; Overvad *et al.*, 1993). Quel que soit le type de données analysées, aucune certitude n'a pu être établie concernant le rôle potentiellement cancérogène du cuivre chez l'homme.

Chez l'animal, les données disponibles d'études de cancérogenèse ne permettent pas de mettre en évidence des effets cancérogènes des sels de cuivre II. Par exemple,

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

l'administration de sulfate de cuivre à des rats pendant 40 à 44 semaines à des concentrations de 27 et 80 mg de cuivre/kg/jour ne modifie pas le taux de développement spontané de tumeurs (Harrisson, 1954). Des LOAELs de 27 mg de cuivre/kg/jour chez les mâles et de 40 mg de cuivre/kg/jour chez les femelles pour les effets non-néoplasiques ont été déterminés.

Pour quelques études, il apparaît même que l'administration de sulfate de cuivre (0,05 à 40 mg de cuivre/kg/jour) inhibe le développement de tumeurs induites par des cancérogènes avérés tels que le DMBA, la diméthyl-nitrosamine et l'acétylamino-fluorène (Burki et Okita, 1969 ; Carlton et Price, 1973).

Caractère génotoxique :

Le chlorure cuivreux (JOCE, 1998), l'oxyde cuivreux (JOCE, 2004), le sulfate de cuivre (JOCE, 1998) ont été examinés par l'Union Européenne mais non pas été classés génotoxiques.

Des données de mutagenèse sont disponibles sur systèmes *in vitro* et chez l'animal pour certains composés cuivriques. Le sulfate de cuivre testé sur procaryotes ne présente pas d'activité mutagène (OMS IPCS, 1998). Ce composé testé sur hépatocytes de rats *in vitro*, induit une augmentation de la synthèse d'ADN non programmée et s'accumule dans le nucléole pour des concentrations de 7,9 ; 15,7 ; 31,4 ; et 78,5 $\mu\text{mol/L}$ (Denizeau et Marion, 1989). Une augmentation des aberrations chromosomiques est observée dans la moelle osseuse de souris 6 heures après l'injection intrapéritonéale de 0,28 et 1,7 mg de cuivre/kg sous forme de sulfate de cuivre (Agarwal *et al.*, 1990).

Le chlorure de cuivre ne présente pas d'activité mutagène sur cellules procaryotes (Wong, 1988). Le nitrate de cuivre testé sur cellules de hamster chinois provoque une augmentation proportionnelle à la dose de la fréquence des mutations pour des concentrations de 0,01 et 0,1 mmol/L ainsi qu'une augmentation des échanges entre chromatides sœurs pour des concentrations de 0,01 à 0,5 mmol/L (Sideris *et al.*, 1988).

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Études chez l'homme

Chez la femme, la grossesse est associée à une augmentation de la rétention de cuivre liée à une diminution de l'excrétion biliaire induite par les variations du statut hormonal. Les taux de cuivre sérique et de céruloplasmine augmentent considérablement au cours du dernier trimestre de gestation (Mc Ardle, 1995).

Les stérilets en cuivre augmentent la concentration endométriale en cuivre or le cuivre induit une immobilisation irréversible du sperme *in vitro* (Holland et White, 1988).

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Le fœtus est entièrement dépendant du taux de cuivre circulant dans le sang maternel. Il accumule en moyenne 50 µg/kg/jour de cuivre au cours de la seconde moitié de la gestation (Widdowson et Dickerson, 1964).

Une étude réalisée au cours des années 1976-1978 aux Etats-Unis, montre qu'il n'existe pas de corrélation entre le risque abortif et une exposition au cuivre présent dans l'eau de boisson à des concentrations supérieures à 1mg/L (Aschengrau *et al.*, 1989).

Il n'existe pas d'autres données de toxicité spécifiques de la reproduction chez l'homme pour des expositions au cuivre par inhalation, voie orale ou voie cutanée (ATSDR, 1990 ; OMS IPCS, 1998).

Études chez l'animal

Par inhalation, chez des rats males exposés à un aérosol de chlorure de cuivre, des modifications du sperme (histomorphologiques, mobilité), du poids des testicules et des taux circulants d'hormones sexuelles sont observées pour une exposition de 4 mois à la concentration de 19,6 mg/m³ de cuivre (Gabuchyan, 1987).

Chez des souris B6C3F1 males et femelles, aucun effet sur les organes de la reproduction n'est enregistré pour des doses de 398 (males) et 537 (femelles) mg de cuivre/kg/jour sous forme de sulfate de cuivre dans l'alimentation pendant 92 jours (Hébert *et al.*, 1993). Une augmentation significative du poids des testicules chez des rats exposés par l'alimentation à de l'acétate de cuivre est rapportée pour une dose de 130 mg de cuivre/kg/jour (Llewellyn *et al.*, 1985).

Une augmentation de la mortalité fœtale et des anomalies du développement sont observées chez des fœtus de souris C5BL et DBA respectivement pour des doses supérieures ou égales à 104 mg de cuivre/kg/jour et 155 mg de cuivre/kg/jour, sous forme de sulfate de cuivre administré pendant le mois précédent l'accouplement (Lecyk, 1980).

Une embryolétalité dans des portées de visons est décrite pour une supplémentation alimentaire avec du sulfate de cuivre (> 3 mg de cuivre/kg/jour) pendant 12 mois dont neuf avant l'accouplement. Néanmoins, la durée de la gestation et le poids moyen des nouveau-nés ne sont pas modifiés par cet apport alimentaire (Aulerich *et al.*, 1982). Sur la base de cette étude, un NOAEL de 13 mg/kg/jour pour les effets sur la reproduction chez le vison a été déterminé (ATSDR, 1990).

Des effets sur le poids de naissance, sur le poids des organes et la biochimie sanguine de nouveau-nés de souris sont enregistrés pour une exposition par l'eau de boisson à du sulfate de cuivre pendant la seconde moitié de la gestation, à des doses de 1,3 à 1,6 mg de cuivre/kg/jour (Kasama et Tanaka, 1988).

Enfin, chez des rats Wistar albinos, des effets sur le développement sont observés pour une exposition à de l'acétate de cuivre pendant 7 semaines avant l'accouplement. Ces effets incluent notamment des retards d'ossification pour des doses de 65 mg de cuivre/kg/jour (Haddad *et al.*, 1991).

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

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

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

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

Non disponible

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Non disponible

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

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Cuivre	RIVM	inhalation	600	TCA = 1 µg/m ³	2001
		orale	30	TDI = 140 µg/kg/j	2001

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Le RIVM propose une TCA de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Baars *et al.*, 2001).

Cette concentration maximale tolérable dans l'air est dérivée d'un NOAEL de $0,6 \text{ mg}/\text{m}^3$ déterminé au cours d'une étude subaiguë (6 semaines, 5 jours/semaine, 6 heures/jour) chez le lapin avec un facteur d'incertitude appliqué de 600.

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 100 a été appliqué pour les variations interspécifiques (10), intraspécifiques (10) puis d'un facteur de correction de 6 a été appliqué pour l'extrapolation à une exposition continue ($5/7 \times 6/24$).

Calcul : $0,6 \text{ mg}/\text{m}^3 \times (5/7 \times 6/24) \times 1/100 = 0,001 \text{ mg}/\text{m}^3 = 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Le RIVM propose une TDI de $140 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$ (Baars *et al.*, 2001).

Cette dose journalière admissible a été déterminée sur la base d'un LOAEL de $4,2 \text{ mg}/\text{kg}/\text{jour}$ établi chez la souris au cours d'une exposition chronique (ATSDR, 1990). Selon le RIVM, les facteurs d'extrapolation conventionnels ne sont pas adéquats pour le cuivre. En effet, un facteur d'incertitude de 1 000 - correspondant aux variations interspécifiques (10), intraspécifiques (10) et pour l'extrapolation à un NOAEL (10) - aboutirait à une valeur de $4 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$, inférieure aux valeurs limites minimales requises pour éviter une déficience en cuivre (de 20 à $80 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$). De ce fait, le RIVM recommande de conserver la valeur établie par Vermeire *et al.* (1991) de $140 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$, qui laisse quand même une marge de sécurité de 30 (Rapport en néerlandais cité dans RIVM, 2001).

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

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

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

Etant donné le nombre élevé de données d'écotoxicité disponibles pour les algues, les microcrustacés et les poissons, seuls les essais chroniques sont retenus (cf. 4.2.1).

4.1.2 Organismes terrestres

Etant donné le nombre élevé de données d'écotoxicité disponibles sur les organismes terrestres, seuls les essais chroniques sont retenus (cf. 4.2.2).

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

L'essentiel des données présentées ci-après provient du RIVM (1999). Nous avons sélectionné les données qui nous paraissaient les plus pertinentes lorsque les informations étaient disponibles (nous n'avons pas pris les données pour lesquels plus de 50 % d'effet étaient observés ; lorsque plusieurs critères d'effet étaient disponibles, nous avons sélectionné le plus sensible). Nous avons pu vérifier la validité de ces résultats dans un certain nombre de cas mais pas dans tous. En particulier, nous n'avons pas été à même de valider les données sélectionnées par le BKH (1995). Lorsque plusieurs résultats étaient disponibles sur une même espèce nous avons fait la moyenne de ces résultats sur le critère d'effet le plus sensible.

Espèce	N/M ¹	Substance testée	Durée	Critère d'effet	Valeur (µgCu /l)	Référence
Algues						
Communauté de périphyton			28 j	NOEC	9,5	Belanger <i>et al.</i> , 1996
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	M	CuSO ₄	72 h	NOEC ^b	16	BKH, 1995 Moyenne géométrique (n=5)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	N	CuCl ₂	-	NOEC ^b	100	BKH, 1995
<i>Chlorella fusca</i>	N	CuCl ₂	10 j	NOEC ^{b,w}	5,3	BKH, 1995
<i>Chlorella vulgaris</i>	M	CuCl ₂	96 h	NOEC ^b	50	BKH, 1995
<i>Chlorella saccharophila</i>	N	Cu..	10 j	NOEC ^{b,w}	330	BKH, 1995
<i>Melosira spec.</i>	N	CuSO ₄	9 j	NOEC	10	Horne et Goldman, 1974
<i>Oocystus spec.</i>	N	CuSO ₄	9 j	NOEC	10	Horne et Goldman, 1974
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	N	CuSO ₄	72 h	NOEC ^b	50	BKH, 1995

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Espèce	N/M ¹	Substance testée	Durée	Critère d'effet	Valeur (µgCu /l)	Référence
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	N	CuSO ₄	72 h	NOEC ^b	64	BKH, 1995
<i>Selenastrum capricornutum</i>	N	Cu ²⁺	72 h	NOEC ^b	64	RIVM, 1999
	M	CuCl ₂	96 h	NOEC ^b	15	BKH, 1995
	N	CuSO ₄	72 h	NOEC ^b	19	
			72 h	NOEC ^b	24	
			5 j	NOEC ^b	21	
	N	CuSO ₄	96 h	NOEC ^b	57	
					28	Moyenne géométrique
<i>Lemna minor</i>			14 j	NOEC	60	Jenner et Janssen-Mommen, 1993
Rotifères						
<i>Brachionus calyciflorus</i>	M	Cu..	48 h	NOEC ^r	20	BKH, 1995
Mollusques						
<i>Campeloma decisum</i>	M	CuSO ₄	6 s	NOEC ^a	8	Arthur et Léonard, 1970
<i>Deissena polymorpha</i>	M	CuCl ₂	11 s	NOEC ^{f,w}	17	BKH, 1995
<i>Physa integra</i>	M	CuSO ₄	6 s	NOEC ^{a,c,r}	8	Arthur et Léonard, 1970
Crustacés						
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	M	CuCl ₂	7 j	NOEC ^r	12	Carlson <i>et al.</i> , 1986
	M	Cu..	7 j	NOEC ^r	6,3	BKH, 1995
	M	Cu..	7 j	NOEC ^{r,w}	6,4	
	M	Cu(NO ₃) ₂	7 j	NOEC ^{r,w}	23	
	M	Cu..	7 j	NOEC ^{r,w}	27	
	M	Cu..	7 j	NOEC ^{r,w}	40	
				NOEC ^r	15	Moyenne géométrique
<i>Daphnia ambigua</i>	N	CuSO ₄	6 s	NOEC ^c	20	Winner et Farrell, 1976
<i>Daphnia magna</i>	N	CuCl ₂	14 j	NOEC ^r	10	BKH, 1995
	-	-	21 j	NOEC ^r	11	Biesinger et Christensen, 1972
	M	CuCl ₂	14 j	NOEC ^r	5	Van Leeuwen <i>et al.</i> , 1988
				NOEC ^r	8,2	Moyenne géométrique

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Espèce	N/M ¹	Substance testée	Durée	Critère d'effet	Valeur (µgCu /l)	Référence
<i>Daphnia pulex</i>	N	CuCl ₂	21 j	NOEC ^a	0,03	BKH, 1995
			21 j	NOEC ^r	0,3	
<i>Daphnia pulex</i>	M	CuSO ₄	6 s	NOEC ^a	11	BKH, 1995
	M	CuSO ₄	6 s	NOEC ^a	35	
	M	CuSO ₄	10 s	NOEC ^a	5	Ingersoll et Winner, 1982
			10 s	NOEC ^r	10	
				NOEC ^r	1,7	Moyenne géométrique
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	M	CuSO ₄	15 s	NOEC ^c	5	Arthur et Léonard, 1970
<i>Gammarus pulex</i>	M	CuSO ₄	14 s	NOEC ^c	11	BKH, 1995
	M	CuSO ₄	10 j	NOEC ^a	3,3	
Insectes						
<i>Chironomus tentans</i>	M	CuCl ₂	21 j	NOEC ^a	34	Nebeker <i>et al.</i> , 1984
<i>Clistoronia magnifica</i>	M	CuCl ₂	8 m	NOEC ^r	10	Nebeker <i>et al.</i> , 1984 Moyenne géométrique (n=2)
Poissons						
<i>Brachydanio rerio</i> ELS	N	CuSO ₄	16 j	NOEC ^r	0,063	Dave et Xiu, 1991
<i>Catostomus commersoni</i> , ELS	M	CuSO ₄	6 s	NOEC ^{a,c}	13	McKim <i>et al.</i> , 1978
<i>Corogonus artedi</i> , ELS	M	CuSO ₄	9 s	NOEC ^{a,c}	43	McKim <i>et al.</i> , 1978
<i>Cyprinus carpio</i> ,	-	CuSO ₄	13 s	NOEC ^a	50	Muramoto, 1982
<i>Esox lucius</i> , ELS	M	CuSO ₄	6 s	NOEC ^{a,c}	35	McKim <i>et al.</i> , 1978
<i>Ictalurus punctatus</i> , ELS	M,π	CuSO ₄	9 s	NOEC ^c	9	Sauter <i>et al.</i> , 1976
<i>Lepomis macrochirus</i>	M	CuSO ₄	13 s	NOEC ^a	21	Benoit, 1976
<i>Micropterus dolomieu</i> ELS	M	CuSO ₄	5 s	NOEC ^{a,c}	37	McKim <i>et al.</i> , 1978
<i>Noemacheilus barbatulus</i>	M	CuSO ₄	9 s	NOEC ^a	120	Solbe et Cooper, 1976
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , ELS	M	CuSO ₄	7 s	NOEC ^{a,r}	11	McKim <i>et al.</i> , 1978
	M	CuCl ₂	11 s	NOEC ^{a,r}	31	Seim <i>et al.</i> , 1984
			11 s	NOEC ^c	16	
<i>Oncorhynchus trutta</i> , ELS	M	CuSO ₄	18 s	NOEC ^{a,c}	22	McKim <i>et al.</i> , 1978

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Espèce	N/M ¹	Substance testée	Durée	Critère d'effet	Valeur (µgCu /l)	Référence
<i>Pimephales promelas</i>	M	CuSO ₄	11 m	NOEC ^{a,c,r}	11	Mount et Stephan, 1969
<i>Pimephales promelas</i> , ELS	M	CuSO ₄	4 m	NOEC ^a	8	
			4 m	NOEC ^c	11	
	M	CuSO ₄	11 m	NOEC ^{a,r}	15	Mount, 1968
			11 m	NOEC ^c	33	
<i>Pimephales promelas</i> , ELS	M	Cu(NO ₃) ₂	32 j	NOEC ^{a,c,w}	3,1	BKH, 1995
			M	Cu..	7 j	NOEC ^c
	M	CuSO ₄	28 j	NOEC ^a	61	
			28 j	NOEC ^{c,w}	20	
	M	CuSO ₄	28 j	NOEC ^{a,r}	340	
			M	CuSO ₄	8 j	NOEC ^a
				NOEC ^c	13	Moyenne géométrique
<i>Salvelinus fontinalis</i>	M	CuSO ₄	22 m	NOEC ^{a,c}	9	McKim et Benoit, 1971
			22 m	NOEC ^r	17	
<i>Salvelinus fontinalis</i> , ELS	M	CuSO ₄	11 s	NOEC ^{a,c}	22	McKim <i>et al.</i> , 1978
			M,π	CuSO ₄	9 s	NOEC ^c
	M,π	CuSO ₄	9 s	NOEC ^a	10	Dans RIVM (1999)
	M,π	CuSO ₄	9 s	NOEC ^c	2,0	
	M,π	CuSO ₄	9 s	NOEC ^a	19	
				NOEC ^c	4,0	Moyenne géométrique (n=4)
<i>Salvelinus namaycush</i>	M	CuSO ₄	13 s	NOEC ^{a,b}	22	McKim <i>et al.</i> , 1978
<i>Stizostedion vitreum</i>	M,π	CuSO ₄	4 s	NOEC ^{a,b}	10	Sauter <i>et al.</i> , 1976

N : concentration nominale ; M : concentration mesurée, π : concentration ajoutée uniquement.

Les paramètres suivants ont été mesurés : a : mortalité ou immobilité ; b : biomasse, c : croissance ; d : photosynthèse ; f : taux de filtration ; r : reproduction

w : la NOEC a été calculée de la façon suivante : NOEC = EC/2 si 11 à 19 % d'effets étaient observés, NOEC=EC/3 si 20 à 49 % d'effets ont été observés, ou encore NOEC= 0,5 MATC² lorsque les résultats étaient exprimés sous la forme d'une MATC.

1 Les essais de Sauter ont été effectués à des duretés très différentes (38 et 187 mg/L CaCO₃)

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

L'étude de Bélanger *et al.*, (1996) est effectuée en microcosme sur une communauté algale de périphyton.

Le résultat de 0,063 µg/L rapporté par Dave et Xiu (1991) est nettement plus faible que tous les autres résultats. Ce résultat n'est pas documenté car il provient d'une étude non publiée par les auteurs où un effet sur l'éclosion des œufs a été observé à 0,63 µg/L. On ne sait pas précisément quel est cet effet. Dans l'expérience rapportée par Dave et Xiu (1991), la durée d'éclosion des œufs est significativement rallongée à la plus faible concentration testée, c'est à dire 0,125 µg/L par rapport aux témoins. Cependant, le plan expérimental de cette expérience n'est pas complètement clair. Il n'existe pas d'autres résultats du même ordre sur *Danio rerio*. Palmer *et al.*, (1998) ont observé un allongement de la durée d'éclosion lors d'une exposition d'œufs de *Danio rerio* à 8,3 µg/L ce qui correspondait à leur plus petite concentration testée. Mc Kim *et al.*, (1978) ont testé les effets du cuivre sur les stades embryon-larvaires de huit espèces de poissons (mais pas le Danio) et ont trouvé des résultats plus élevés.

Organismes marins :

Les données suivantes sont extraites de RIVM (1999) et n'ont pas été validées. .

Espèce	N/M	Substance testée	Durée	Critère d'effet	Valeur (µgCu /L)	Référence
Algues						
<i>Asterionella glacialis</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	64	BKH, 1995
<i>Bacteriastrum delicatulum</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	130	BKH, 1995
<i>Bacteriastrum hyalinum</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	6,4	BKH, 1995
<i>Biddulphia moluliensis</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	250	BKH, 1995
<i>Chaetoceros sp.</i>	N	CuSO ₄	7 j	NOEC	2,5	BKH, 1995
<i>Chlorella vulgaris</i>	N	CuSO ₄	7 j	NOEC	17	BKH, 1995
<i>Cyclococcolithina leptopora</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	0,64	BKH, 1995
<i>Ditylum brightwellii</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	250	BKH, 1995

2 MATC : Maximum Acceptable Toxicant Concentration = moyenne géométrique de la LOEC et de la NOEC.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Espèce	N/M	Substance testée	Durée	Critère d'effet	Valeur (µgCu /L)	Référence
<i>Emiliana huxleyi</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	66,4 ³	BKH, 1995
<i>Gephyrocapsa oceanica</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	64	BKH, 1995
<i>Gymnodinium spec.</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	190	BKH, 1995
<i>Hemiaulus sinensis</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	130	BKH, 1995
<i>Hymenomonas carterae</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	110 ⁴	BKH, 1995
<i>Laminaria saccharina</i>	N	CuSO ₄	21 j	NOEC	10	BKH, 1995
<i>Lithodesmium undulatum</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	250	BKH, 1995
<i>Peridinium spec.</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	6,4	BKH, 1995
<i>Prorocentrum spec.</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	0,64	BKH, 1995
<i>Rhizosolenia stolterfothii</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	64	BKH, 1995
<i>Rhizosolenia setigera</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	130	BKH, 1995
<i>Skeletonema costatum</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	400 ⁵	BKH, 1995
<i>Streptotheca tamesis</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	64	BKH, 1995
<i>Synechococcus spec.</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	0,64	BKH, 1995
<i>Thoracosphaera heimii</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	0,64	BKH, 1995
<i>Thoracosphaera spec.</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	6,4	BKH, 1995
<i>Umbilicosphaera hulburtiana</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	6,4	BKH, 1995
<i>Umbilicosphaera sibogae</i>	N	CuSO ₄	4-5 s	NOEC	130	BKH, 1995
Coelentérés						
<i>Campanularia flexuosa</i>	N	-	14 j	NOEC	10	Stebbing, 1976
<i>Hydra littoralis</i>	N	-	14 j	NOEC	2,5	Stebbing et Pomroy, 1978
<i>Eirene viridula</i>	N	-	13 s	NOEC	10	Karbe, 1972
Mollusques						
<i>Busicon canaliculatum</i>	N	-	8 s	NOEC	100	Betzer et Yevich, 1975

3 moyenne géométrique de 4 valeurs

4 moyenne géométrique de 2 valeurs

5 moyenne géométrique de 2 valeurs

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Espèce	N/M	Substance testée	Durée	Critère d'effet	Valeur (µgCu /L)	Référence
<i>Crassostrea virginica</i>	N	-	14 j	NOEC	10	Calabrese et al., 1977
<i>Mercenaria mercenaria</i>	N	-	7 j	NOEC	5	Calabrese et al., 1977
<i>Mytilus edulis</i>	N	CuSO ₄	10 j	NOEC	0,5	BKH, 1995
<i>Mytilus edulis</i>	M	CuSO ₄	30 j	NOEC	1,3	BKH, 1995
<i>Mytilus edulis</i>	N	CuCl ₂	15 j	NOEC	10	BKH, 1995
<i>Mytilus edulis</i>	M	CuCl ₂	20 j	NOEC	5,6	Redpath et Davenport, 1988
<i>Mytilus edulis</i>					2,5	Moyenne géométrique
<i>Pecten maximus</i>	N	CuCl ₂	15 j	NOEC	6,7	BKH, 1995
Annélides						
<i>Ctenodrilus serratus</i>		-	21-31 j	NOEC	50	Reish et Carr, 1978
<i>Nereis diversicolor</i>	N	-	6 s	NOEC	100	Bryan et Hummerstone, 1971
<i>Ophryotrocha diadema</i>		-	28 j	NOEC	100	Reish et Carr, 1978
Crustacés						
<i>Allorchetes compressa</i>	N	CuSO ₄	28 j	NOEC	3,7	BKH, 1995
<i>Callinassa australiensis</i>		-	14 j	NOEC	60	BKH, 1995
<i>Cancer anthonyi</i>	N	CuCl ₂	7 j	NOEC	3,3	BKH, 1995
<i>Mysidopsis bahia</i>	M	CuCl ₂	5 s	NOEC	38	BKH, 1995
<i>Pandalus danae</i>	M	-	6 s	NOEC	10	Young et al., 1979
Poissons						
<i>Atherinops affinis</i>	M	CuCl ₂	12 j	NOEC	55	BKH, 1995

Les données algues (comme les autres) n'ont pas pu être validées et correspondent à des résultats apparemment non classiques puisque les durées expérimentales sont nettement supérieures à la durée standard pour les essais algues. Par ailleurs, il semble évident que les

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

concentrations testées sont dans un certain nombre de cas espacées d'un facteur 10 ce qui est très élevé et engendre une grande incertitude autour des valeurs reportées. Faute d'information complémentaire, nous avons cependant utilisé les valeurs en gras dans le tableau ci-dessus.

Organismes du sédiment :

Espèce	Substance testée	Durée	Critère d'effet	Valeur (mg/kg sédiment sec)	Référence
<i>Tubifex tubifex</i>	CuSO ₄	72 h	CE ₅₀	547	Meller <i>et al.</i> , 1998
<i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	CuSO ₄	72 h	CE ₅₀	349	Meller <i>et al.</i> , 1998
<i>Hyallolella azteca</i>		10j	CL ₅₀	1078	Cairns <i>et al.</i> , 1984
<i>Protothaca staminea</i> (marin)	Cu(NO ₃) ₂	48 j	NOEC	12,4	RIVM, 1999
<i>Hyallolella azteca</i>		28j	NOEC	41	Ingersoll <i>et al.</i> , 1996

4.2.2 Organismes terrestres

Les données proviennent de RIVM (1999). Seules les données long terme sont reportées.

Espèce/ activité	Substance testée	Durée	Critère d'effet	Valeur (mg Cu/kg sol sec)	Référence
Plantes					
<i>Avena sativa</i>	CuSO ₄	2 s.	NOEC ^{f,z}	1000	BKH, 1995
<i>Cucumis sativus</i>	CuSO ₄	2 s.	NOEC ^{f,z}	1000	BKH, 1995
<i>Glycine max</i>	CuSO ₄	2 s.	NOEC ^{f,z}	1000	BKH, 1995
Céréales	Cu-acetate	5 m	NOEC ^{b*}	200	Denneman et Van Gestel, 1990
Oligochètes					
<i>Allolobophora caliginosa</i>	CuSO ₄	14 j	NOEC ^d	50	Denneman et Van Gestel, 1990
	CuSO ₄	14 j	NOEC ^b	100	Denneman et Van Gestel, 1990
<i>Dendrobaena rubida</i>	Cu(NO ₃) ₂	13 s	NOEC ^d	122	Denneman et Van Gestel, 1990
<i>Eisenia andrei</i> , juvenile	CuCl ₂	12 s	NOEC ^{b,e}	56	BKH, 1995
<i>Eisenia andrei</i>	CuCl ₂	3 s	NOEC ^d	60	BKH, 1995

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Espèce/ activité	Substance testée	Durée	Critère d'effet	Valeur (mg Cu/kg sol sec)	Référence
<i>Eisenia fetida</i>	Cu(NO ₃) ₂	8 s	NOEC ^d	32	Spurgeon <i>et al.</i> , 1994
<i>Eisenia fetida</i>	Cu-acétate	8 s	NOEC ^{b,d}	500	Denneman et Van Gestel, 1990
<i>Lumbricus rubellus</i>	CuCl ₂	12 s	NOEC ^d	30	Denneman et Van Gestel, 1990
<i>Lumbricus rubellus</i>	CuCl ₂	12 s	NOEC ^d	13	Denneman et Van Gestel, 1990
Collemboles					
<i>Onychiurus armatus</i>	Cu(NO ₃) ₂	17 s	NOEC ^b	2608	Denneman et Van Gestel, 1990
Acariens					
<i>Platynothrus peltifer</i>	Cu(NO ₃) ₂	10 s	NOEC ^c	168	Denneman et Van Gestel, 1990
Microorganismes					
Ammonification	CuCl ₂	20 j	NOEC	300	Van de Meent <i>et al.</i> , 1990
Nitrification	CuCl ₂	19 s	NOEC	500	BKH, 1995
	CuCl ₂	10 j	NOEC	100	Denneman et Van Gestel, 1990
Minéralisation de l'azote	CuSO ₄	20 j	NOEC	318	Denneman et Van Gestel, 1990
Respiration	CuCl ₂	21 m	NOEC	400	Denneman et Van Gestel, 1990
	CuSO ₄	8 s	NOEC	12,1	BKH, 1995
	CuCl ₂	8 s	CE ₁₀	4	Denneman et Van Gestel, 1990
	CuCl ₂	10 m	CE ₁₀	77	Denneman et Van Gestel, 1990
	CuCl ₂	10 m	CE ₁₀	22	Denneman et Van Gestel, 1990
Arylsulphatase	CuCl ₂	18 m	CE ₁₀	6,4	Haanstra et Doelman, 1991
	CuCl ₂	18 m	CE ₁₀	347	Haanstra et Doelman, 1991
	CuCl ₂	18 m	CE ₁₀	286	Haanstra et Doelman, 1991
	CuCl ₂	18 m	CE ₁₀	2667	Haanstra et Doelman, 1991
	CuCl ₂	18 m	CE ₁₀	3321	Haanstra et Doelman, 1991
Phosphatase	CuCl ₂	8 m	CE ₁₀	8,3	Doelman et Haanstra, 1989
	CuCl ₂	8 m	CE ₁₀	438	Doelman et Haanstra, 1989
	CuCl ₂	8 m	CE ₁₀	170	Doelman et Haanstra, 1989
	CuCl ₂	8 m	CE ₁₀	960	Doelman et Haanstra, 1989
	CuCl ₂	8 m	CE ₁₀	58	Doelman et Haanstra, 1989
Urease	CuCl ₂	18 m	CE ₁₀	20	Doelman et Haanstra, 1986

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Espèce/ activité	Substance testée	Durée	Critère d'effet	Valeur (mg Cu/kg sol sec)	Référence
	CuCl ₂	18 m	CE ₁₀	340	Doelman et Haanstra, 1986
	CuCl ₂	18 m	CE ₁₀	520	Doelman et Haanstra, 1986
	CuCl ₂	18 m	CE ₁₀	210	Doelman et Haanstra, 1986

a : mortalité ou immobilité ; b : croissance ; c : reproduction (nombre de jeunes) ; d : nombre d'œufs ; e : maturation ; f : émergence ; z : extrapolée à partir d'un graphique ; * : valeur estimée par les évaluateurs.

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Etiquetage - Milieu de travail

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

Chlorure cuivreux

Classification : Xn; R22, N; R50-53

Phrase de risque : R 22 - 50/53

Conseil de prudence : S 2 - 22 - 60 - 61

Indication(s) de danger : Xn, N

Oxyde de cuivre

Classification : Xn; R22, N; 50-53

Phrases de risque : R 22 - 50/53

Conseil de prudence : S 2 - 22 - 60 - 61

Indication(s) de danger : Xn, N

Sulfate de cuivre

Classification : Xn; R22, Xi; R36/38, N; R50-53

Phrase de risque : R 22 - 36/38 - 50/53

Conseil de prudence : S 2 - 22 - 60 - 61

Indication(s) de danger : Xn, N

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

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

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

Rubriques : 1171 - 1172 - 1176 - 2351 - 2531 - 2546 - 2550 - 2552 - 2560 - 2561 - 2565

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

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

- **Air** :
- VME = 0,2 mg/m³ (fumées)
- VME = 1 mg/m³ (poussières)
- VLE = 2 mg/m³ (poussières)
- **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.

Valeur seuil de 2 mg/L

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

Valeur seuil de 2 mg/L

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

Valeur seuil de 2 mg/L

5.4.2 Qualité de l'air

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

Non concerné.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang (sérum)	800-1 200 µg/L (OMS, 1996)
Urine	30-60 µg/L (Harris, 1991)
Cheveux	8,9 mg/g (Finelli <i>et al.</i> , 1981)
Placenta (fœtus)	50 µg/kg/j (Widdowson et Dickerson 1974)

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

5.5.1 Compartiment aquatique

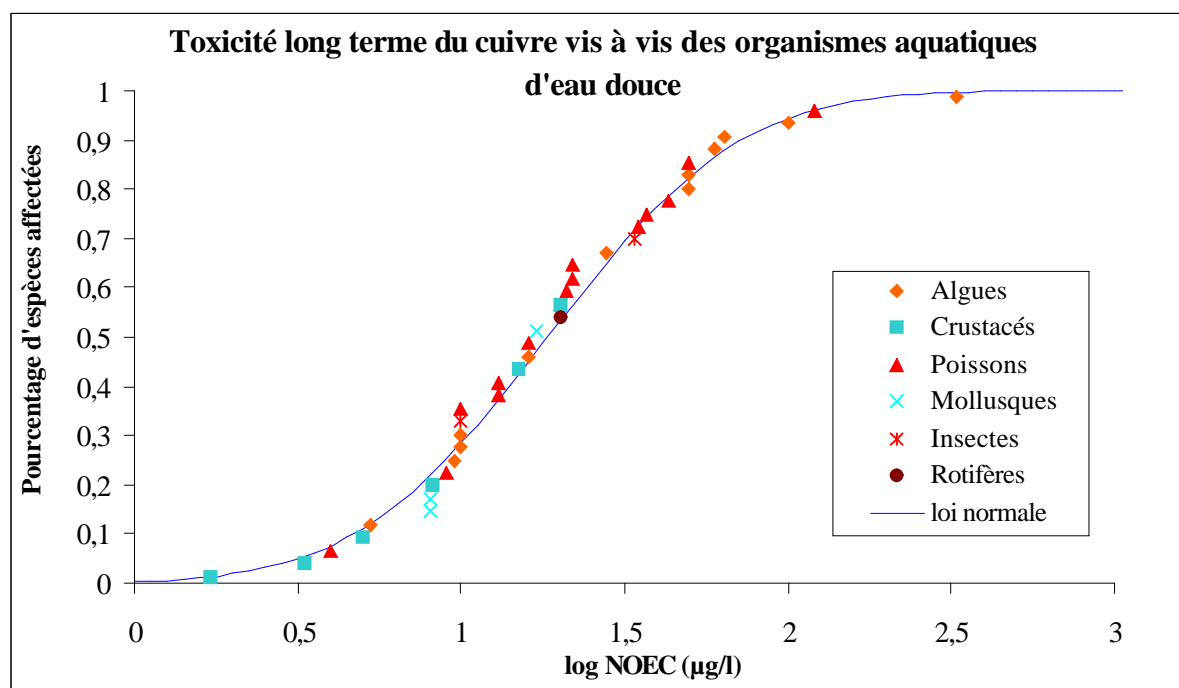
Etant donné qu'un nombre important de NOECs long terme existe, la PNEC peut être évaluée par la méthode statistique. Le résultat sur poissons rapporté par Dave et Xiu (1991) est nettement inférieur à tous les autres résultats. En conséquence, si nous prenons en compte ce résultat, les données ne suivent pas une loi log normale. Par ailleurs, nous n'avons qu'une confiance réduite dans ce résultat (voir discussion sur les essais long terme). Nous suggérons en conséquence de ne pas tenir compte de ce résultat pour l'évaluation de la PNEC par la méthode statistique.

Les valeurs suivantes ont été calculées à l'aide des données aquatiques d'eaux douces présentées en gras ci-dessus :

$$HC5 = 3,15 \mu\text{g/l} \text{ (IC}^6_{90} \% = [1,8; 4,7])$$

6 IC : Intervalle de Confiance

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS



Compte tenu du nombre important de données disponibles (39 espèces différentes) et de l'incertitude relativement faible sur l'estimation de la HC5, à l'exception de l'incertitude autour de la donnée de Dave et Xiu (1991), nous suggérons d'utiliser un facteur d'extrapolation de 2 pour dériver la PNEC.

D'où :

$$PNEC_{\text{EAU-DOUCE}} = 1,6 \mu\text{g/L}$$

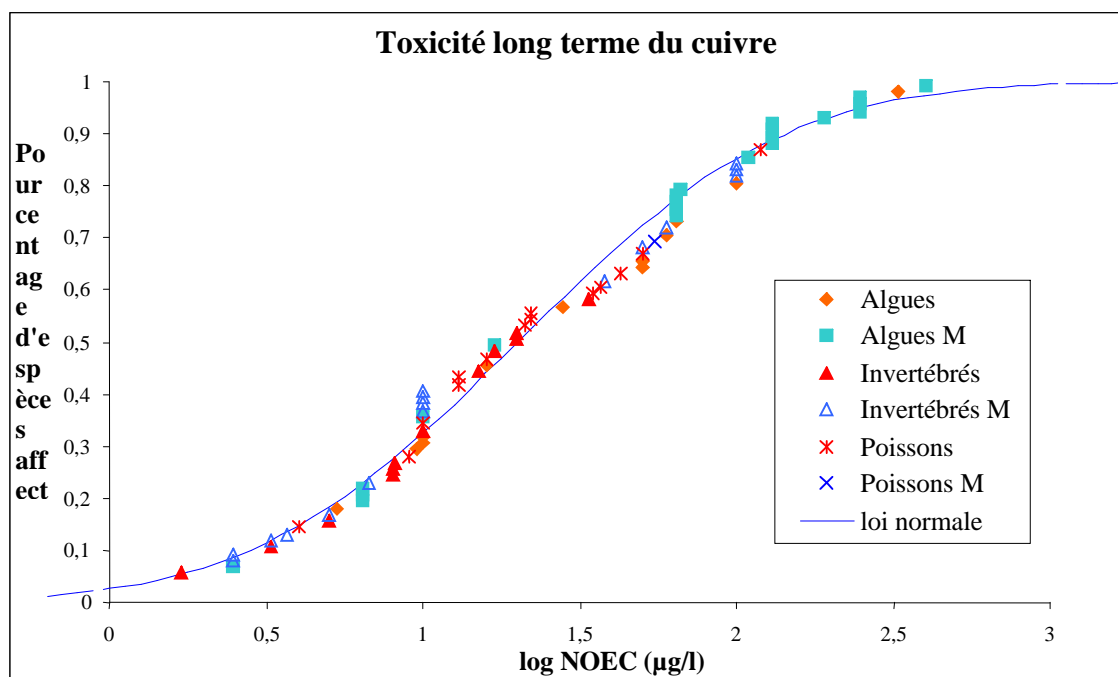
Pour estimer la PNEC pour les organismes marins, il n'est pas possible d'utiliser la méthode statistique avec les données marines uniquement car il n'existe qu'un seul résultat sur poisson marin. En conséquence nous utiliseront à cette fin l'ensemble des résultats disponibles sur organismes aquatiques. Il est en effet possible de constater (voir graphe si dessous) que la distribution de sensibilité des espèces marines et d'eau douce pour lesquelles nous disposons de résultats est sensiblement la même.

Les valeurs suivantes ont été calculées à l'aide des données aquatiques d'eaux douces et marines :

$$HC5 = 1,6 \mu\text{g/L} \quad (IC^7_{90} \% = [1,0; 2,4])$$

7 IC : Intervalle de Confiance

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS



Compte tenu du nombre important de données disponibles (80 espèces différentes) et de l'incertitude relativement faible sur l'estimation de la HC5 mais du fait du manque d'information vis à vis des poissons marins et de la plus grande diversité des espèces marines, nous suggérons d'utiliser un facteur d'extrapolation de 2 pour dériver la PNEC.

D'où :

$$PNEC_{\text{EAU-MARINE}} = 0,8 \mu\text{g/L}$$

5.5.2 Compartiment sédimentaire

Il existe des résultats d'essais sur organismes benthiques. Compte tenu du nombre de résultats aigus sur organismes benthiques nous proposons d'utiliser un facteur d'extrapolation de 50 sur le résultat vis à vis de *Hyallela*.

D'où :

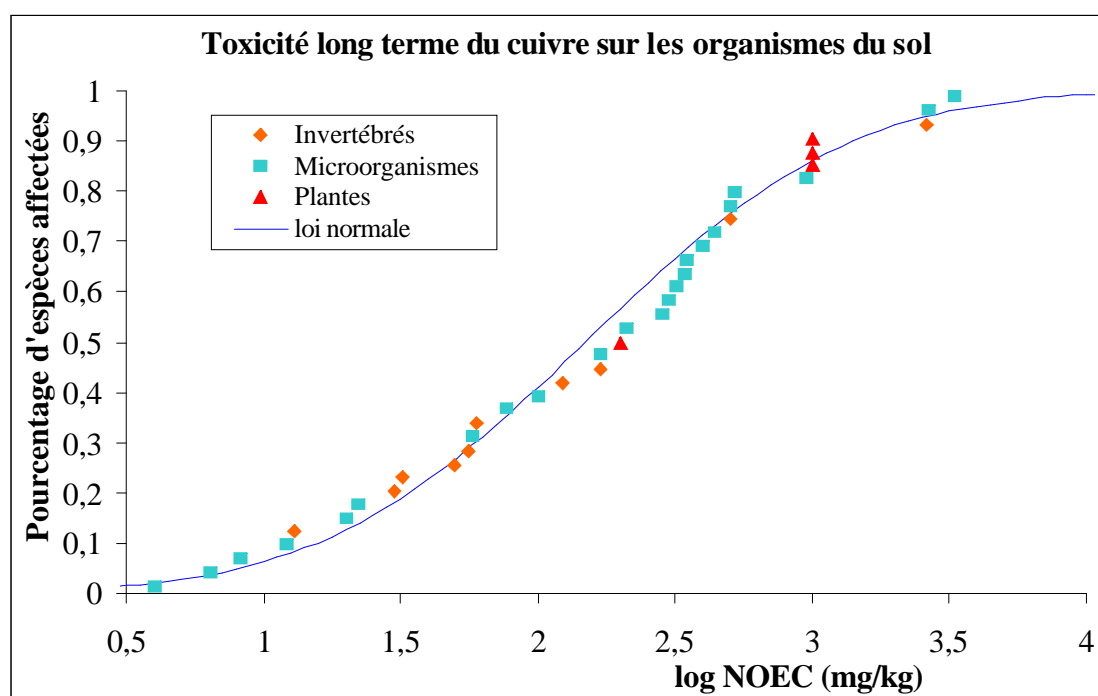
$$PNEC_{\text{SED-EAU-DOUCE}} = 0,8 \text{ mg/kg sédiment sec.}$$

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

5.5.3 Compartiment terrestre

Pour le sol, étant donné qu'un nombre important de NOECs long terme existe, la PNEC peut être évaluée par la méthode statistique. Les valeurs suivantes ont été calculées à l'aide des données terrestres présentées en gras ci-dessus :

HC5 = 8,1 mg/kg (IC₉₀ % = [3,3; 15,8]) (n=37)



Compte tenu du nombre important de données disponibles, de l'incertitude relativement faible sur l'estimation de la HC5 mais du manque de données vis à vis des plantes, nous suggérons d'utiliser un facteur d'extrapolation de 3 pour dériver la PNEC.

D'où :

$$PNEC_{\text{sol}} = 2,7 \text{ mg/kg poids sec} = 2,4 \text{ mg/kg poids humide}$$

5.5.4 Compartiment prédateurs

La PNEC prédateur pour le cuivre peut être obtenue à partir de la NOEC obtenue chez le rat à laquelle un facteur d'extrapolation de 30 est appliqué soit :

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

$PNEC_{\text{PREDATEUR}} = 5,7 \text{ mg Cu/ kg de nourriture}$

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

6.1 Familles de substances

Le cuivre et ses composés.

6.2 Principes généraux

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

6.2.1 Eau

Prélèvement

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

Extraction

Il est possible de doser le cuivre sous trois formes :

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

Dosage

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du cuivre minéralisé :

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

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

- 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 " cuivre "). 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 en terme de détection, il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies du cuivre suite à une atomisation qui a lieu dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution. Cette technique permet de doser de fortes comme de faibles concentrations.

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

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

6.2.2 Air

Prélèvement

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

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

Dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air à l'émission, elle concerne les sources fixes et la détermination de l'émission totale de métaux lourds et d'autres éléments spécifiques dont le cuivre. Dans ce cas, les prélèvements de cuivre dans des effluents canalisés sont effectués dans des conditions d'iso cinétisme : les particules sont récupérées sur un filtre et la phase gazeuse piégée dans un barboteur avec un mélange acide approprié.

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

Extraction

Les filtres sont minéralisés par chauffage dans une solution d'acide nitrique ou un mélange d'acides (en fonction de la nature des filtres). La minéralisation peut être réalisée par voie 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.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Dosage

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du cuivre 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 " cuivre "). 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 en terme de détection, il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies du cuivre suite à une atomisation qui a lieu dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution. Cette technique permet de doser de fortes comme de faibles concentrations.

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

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

6.2.3 Sols

Prélèvement

Pré-traitement de l'échantillon avant analyse

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

Extraction

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

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

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 nouvelles normes qui concernent plusieurs métaux (dont le cuivre) :

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

- La 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 NF EN 13657 qui décrit une extraction à l'eau régale en micro onde.

Dosage

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du cuivre 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 " cuivre "). 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 en terme de détection, il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies du cuivre suite à une atomisation qui a lieu dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution. Cette technique permet de doser de fortes comme de faibles concentrations.

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

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

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A / NF X 43-275 : Air des lieux de travail - Dosage par spectrométrie d'absorption atomique (flamme) d'éléments présents dans les particules d'aérosols - juin 2002

Domaine d'application

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

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

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

Principe

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

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

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

Domaine d'application

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

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

Principe

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

C / NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) 7029:Copper (dust and fume) - août 1994

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Domaine d'application

Le domaine de travail se situe entre 0,05 et 1,3 mg/m³ pour 100 L d'air prélevé.

Il s'agit d'une analyse élémentaire qui concerne aussi bien le cuivre particulaire que le cuivre sous forme gazeuse. Elle décrit également une étape supplémentaire pour quantifier le cuivre particulaire soluble en présence de cuivre gazeux.

Principe

Il consiste à prélever un volume d'air au travers d'une membrane en ester de cellulose où les particules sont recueillies. Cette membrane est ensuite minéralisée par chauffage dans une solution d'acide nitrique et chlorhydrique. Le minéralisat est ensuite repris par de l'eau déminéralisée et dosé par spectrométrie d'absorption atomique flamme à 324,7 nm.

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

Domaine d'application

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

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

Domaine d'application

La norme prescrit une méthode de dosage pour 33 éléments (totaux, dissous ou particuliers) dans les eaux brutes, potables ou résiduaires. La limite de détection pour le cuivre se situe à 0.01 mg/L pour la longueur d'onde 324,754 nm et pour la longueur d'onde 327,396 nm.

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

Dans le cas du cuivre, les éléments interférents signalés sont le Ti et le Fe pour la longueur d'onde 324,754nm.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Principe

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

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

Domaine d'application

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

- *la méthode directe* : elle est applicable quand les concentrations des éléments à doser sont élevées et quand il n'y a pas d'interférences notables (le domaine de dosage pour le cuivre dans ce cas situe entre 0,05 et 6 mg/L).
- *la méthode de dosage après complexation et extraction* : elle est applicable à des eaux peu chargées en matières organiques (le domaine de dosage pour le cuivre dans ce cas se situe entre 1 et 200 µg/L).

Principe

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

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

Domaine d'application

Le document fournit des recommandations générales pour le dosage de plusieurs éléments minéraux par absorption atomique avec atomisation électrothermique. Il concerne essentiellement les eaux brutes, les eaux souterraines et les eaux potables. Elle concerne des eaux ayant une minéralisation totale inférieure à 1500 mg/L. Pour le cuivre, le domaine de travail se situe entre 1 et 50 µg/L.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Principe

L'échantillon est injecté dans le four d'un spectromètre d'absorption atomique avec atomisation électrothermique. Les mesures d'absorbance sont réalisées à 324.7 nm.

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

Domaine d'application

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

Il existe deux types d'interférences :

- Les interférences spectrales : dans le cas du cuivre :
 - avec l'isotope 63, il existe une interférence avec le ArNa, POO, MgCl.
 - avec l'isotope 65, il existe une interférence avec le SOOH.
- Les interférences non spectrales :

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

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

Principe

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

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

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

Domaine d'application

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

Principe

L'échantillon est injecté dans le four d'un spectromètre d'absorption atomique avec atomisation électrothermique. Les mesures d'absorbance sont réalisées à 324,7 nm en utilisant le Pd+Mg(NO₃)₂ comme modifiant de matrice.

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

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

Domaine d'application

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

Principe

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

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

Domaine d'application

Cette norme décrit une méthode de mise en solution de certains éléments mineurs et majeurs dans les sols par attaque à l'acide fluorhydrique (HF) et perchlorique. Cette méthode conduit

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

à l'obtention d'une solution pour un dosage par spectrométrie d'absorption atomique ou d'émission atomique

Principe

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

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

Domaine d'application

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

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

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

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

Principe

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

M / NF EN 13346 : Caractérisation des boues : Détermination des éléments traces et du phosphore : méthode d'extraction à l'eau régale - décembre 2000

Domaine d'application

Cette norme décrit quatre méthodes d'extraction à l'eau régale, des éléments traces et du phosphore contenus dans les boues et les produits dérivés. La méthode est à adapter en fonction de la taille de la prise d'essai et du réacteur utilisé (ouvert ou fermé).

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Principe

La méthode décrit l'extraction à l'eau régale d'un échantillon et les quatre méthodes de chauffage (ballon et réfrigérant, chauffage en tube jaugé, micro onde fermé et micro onde ouvert).

6.3.2 Autres méthodes

N / OSHA - Method ID-206: ICP Analysis of metal/metalloïd particulates from solder operations - may 1991

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

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

Q / NIOSH 7300: Elements by ICP - 15 august 1990 (revised 15 august 1994)

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

S / EPA Test method-Method 7000A: Atomic absorption methods - july 1992

T / EPA Method 7210: Copper (atomic absorption, direct aspiration) - september 1986

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

V / ISO 14870 : Qualité du sol : Extraction des éléments traces par une solution tamponnée DTPA

W / Pr EN 13657 : Caractérisation des déchets. Digestion par un mélange d'acide fluorhydrique, nitrique et chlorhydrique en vue de la détermination ultérieure de plusieurs éléments - mars 2000

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

6.3.3 Tableau de synthèse

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

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

7. BIBLIOGRAPHIE

- ADEME-INRA** (1995) - Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Connaître pour agir - guides et cahiers techniques. INRA (Angers) ADEME (Bordeaux), Collection - Valorisation agricole des boues d'épuration .
- Adriano D.C.** (1986) - Trace elements in the terrestrial environment. New York (USA), Springer-Verlag
- Agarwal K., Sharma A. and Talukder G.** (1990) - Clastogenic effects of copper sulphate on the bone marrow chromosomes of mice *in vivo*. *Mutat Res*, **243**, 1, 1-6.
- Arthur J.W. and Leonard E.N.** (1970) - Effects of copper on *Gammarus pseudolimnaeus*, *Physa integra* and *Campeloma decisum* in soft water. *J Fish Res Board Can*, **27**, 1277-1283.
- Aschengrau A., Zierler S. and Cohen A.** (1989) - Quality of community drinking water and the occurrence of spontaneous abortion. *Arch Environ Health*, **44**, 5, 283-290.
- Askergren A. and Mellgren M.** (1975) - Changes in the nasal mucosa after exposure to copper salt dust. A preliminary report. *Scand J Work Environ Health*, **1**, 1, 45-49.
- ATSDR** (1990) - Toxicological Profiles for copper. 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>.
- Aulerich R.J., Ringer R.K., Bleavins M.R. and Napolitano A.** (1982) - Effects of supplemental dietary copper on growth, reproductive performance and kit survival of standard dark mink and the acute toxicity of copper to mink. *J Anim Sci*, **55**, 2, 337-343.
- Baars A.J., Theelen R.M.C., Janssen P.J.C.M., Hesse J.M., van Apeldoorn M.E., Meijerink M.C.M., Verdam L. and Zeilmaker M.J.** (2001) - Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels RIVM, Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu. Report 711 701 025.
- Baker D.E. and Senft J.P.** (1995) - Copper. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional. London (UK). Alloway B. J., vol chapter 8, pp. 224-243
- Barceloux D.G.** (1999) - Copper. *J Toxicol Clin Toxicol*, **37**, 2, 217-230.
- Batsura Y.D.** (1969) - Electron-microscopic investigation of penetration of copper oxide aerosol from the lungs into the blood and internal organs. *Bull Exp Biol Med*, **68**, 1175-1178.
- Belanger S.E., Rupe K.L., Lowe R.L., Johnson D. and Pan Y.** (1996) - A Flow-Through Laboratory Microcosm Suitable For Assessing Effects of Surfactants on Natural Periphyton. *Environ Toxicol Water Qual*, **11**, 1, 65-76.
- Benoit D.A.** (1976) - Toxic effects of hexavalent chromium on brook trout (*Salvelinus fontinalis*) and rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Water Res*, **10**, 497-500.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Betzer F.B. and Yevich P.P. (1975) - Copper toxicity in *Busycon canaliculatum*. *L Biol Bull*, **148**, 16-25.

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

BKH (1995) - Update toxiciteitsgegevens voor vier stoffen in het kader van MILBOWA. Versie maart 1995.

Bryan G.W. and Hummerstone L.G. (1971) - Adaptation of the polychaete *Nereis diversicolor* to estuarine sediments containing high concentrations of heavy metals, I. General observations and adaptation to copper. *J Mar Biol Assoc U K*, **51**, 845-863.

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

Bunzl K., Trautmannsheimer M., Schramel P. and Reifenhauer W. (2001) - Availability of arsenic, copper, lead, thallium, and zinc to various vegetables grown in slag-contaminated soils. *J Environ Qual*, **30**, 3, 934-939.

Burki H.R. and Okita G.T. (1969) - Effect of oral copper sulfate on 7,12-dimethylbenz(alpha)anthracene carcinogenesis in mice. *Br J Cancer*, **23**, 3, 591-596.

Bush J.A., Mahoney J.P. and LMarkowitz H. (1955) - Studies on copper metabolism. XVI. Radioactive copper studies in normal subjects and in patients with hepatolenticular degeneration. *J Clin Invest*, **34**, 1766-1778.

Cairns M.A., Nebeker A.V., Gakstatter J.H. and Griffis W.L. (1984) - Toxicity of copper-spiked sediments to freshwater invertebrates. *Environ Toxicol Chem*, **3**, 435-445.

Calabrese A., Macinnes J.R., Nelson D.A. and Miller J.E. (1977) - Survival and growth of bivalvae under heavy-metal stress. *Mar Biol*, **41**, 179-184.

Calabrese E.J. and Moore G.S. (1979) - Can elevated levels of copper in drinking water precipitate acute hemolysis in G-6-PD deficient individuals? *Med Hypotheses*, **5**, 4, 493-498.

Carlson A.R., Nelson H. and Hammermeister D. (1986) - Development and validation of site-specific water quality criteria for copper. *Environ Toxicol Chem*, **5**, 997-1012.

Carlton W.W. and Price P.S. (1973) - Dietary copper and the induction of neoplasms in the rat by acetylaminofluorene and dimethylnitrosamine. *Food Cosmet Toxicol*, **11**, 5, 827-840.

Cartwright G.E. and Wintrobe M.M. (1964) - Copper metabolism in normal subjects. *Am J Clin Nutr*, **14**, 224-232.

Cavallo F., Gerber M., Marubini E., Richardson S., Barbieri A., Costa A., DeCarli A. and Pujol H. (1991) - Zinc and copper in breast cancer. A joint study in northern Italy and southern France. *Cancer*, **67**, 3, 738-745.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Chen L.C., Peoples S.M. and Amdur M.O. (1991) - Pulmonary effects of sulfur oxides on the surface of copper oxide aerosol. *Am Ind Hyg Assoc J*, **52**, 5, 187-191.

Chuttani H.K., Gupta P.S. and Gulati S. (1965) - Acute copper sulphate poisoning. *Am J Med*, **39**, 849-854.

Coates R.J., Weiss N.S., Daling J.R., Rettmer R.L. and Warnick G.R. (1989) - Cancer risk in relation to serum copper levels. *Cancer Res*, **49**, 15, 4353-4356.

Dabek J.T., Hyvonen_Dabek M., Harkonen M. and Adlercreutz H. (1992) - Evidence for increased non-ceruloplasmin copper in early-stage human breast cancer serum. *Nutr Cancer*, **17**, 2, 195-201.

Dameron C. and Howe P.D. (1998) - Copper Environmental Health criteria n°200, World Health Organization. Geneva.

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

Denizeau F. and Marion M. (1989) - Genotoxic effects of heavy metals in rat hepatocytes. *Cell Biol Toxicol*, **5**, 1, 15-25.

Denneman C.A.J. and Van Gestel C.A.M. (1990) - Bodemverontreiniging en bodemecosystemen : voorstel voor C-(toetsings) waarden op basis van ecotoxicologische risico's Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu hygiene. Bilthoven. 725201001.

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

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

Drummond J.G., Aranyi C., Schiff L.J., Fenters J.D. and Graham J.A. (1986) - Comparative study of various methods used for determining health effects of inhaled sulfates. *Environ Res*, **41**, 2, 514-528.

Finelli V.N., Boscolo P. and Salimei E. (1981) Anemia in men occupationally exposed to low levels of copper. Heavy metals in the environment. In: *Heavy Met Environ Int Conf 4th*, Eds, 475-478..

Gabuchyan V.V. (1987) - Impairment mechanism of the reproductive function in cuprum chloride-exposed white male rats. *Gig Tr Prof Zabol*, **31**, 9, 28-31.

Gleason R.P. (1968) - Exposure to copper dust. *Am Ind Hyg Assoc J*, **29**, 461-462.

Graham E.R. (1973) - Selective distribution and labile pools of micronutrients elements as factors affecting plant uptake. *Soil Sci Soc Am Proc*, **37**, 70-74.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Gregus Z. and Klaassen C.D. (1986) - Disposition of metals in rats: a comparative study of fecal, urinary, and biliary excretion and tissue distribution of eighteen metals. *Toxicol Appl Pharmacol*, **85**, 1, 24-38.

Guide de la chimie (2002) - Nomenclature des produits chimiques. Paris, CHIMEDIT, pp. 296, 323, 508, 635, 742

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

Hackel H., Miller K., Elsner P. and Burg G. (1991) - Unusual combined sensitization to palladium and other metals. *Contact Dermatitis*, **24**, 2, 131-132.

Haddad D.S., al-Alousi L.A. and Kantarjian A.H. (1991) - The effect of copper loading on pregnant rats and their offspring. *Funct Dev Morphol*, **1**, 3, 17-22.

Harris E.D. (1991) - Copper transport: an overview. *Proc Soc Exp Biol Med*, **196**, 2, 130-140.

Harrisson J.W.E., Levin S.E. and Trabin B. (1954) - The safety and fate of potassium sodium copper chlorophyllin and others copper compounds. *J Am Pharm Assoc*, **43**, 722-737.

Haywood S. (1980) - The effect of excess dietary copper on the liver and kidney of the male rat. *J Comp Pathol*, **90**, 2, 217-232.

Haywood S. (1985) - Copper toxicosis and tolerance in the rat. I-Changes in copper content of the liver and kidney. *J Pathol*, **145**, 2, 149-158.

Hebert C.D., Elwell M.R., Travlos G.S., Fitz C.J. and Bucher J.R. (1993) - Subchronic toxicity of cupric sulfate administered in drinking water and feed to rats and mice. *Fundam Appl Toxicol*, **21**, 4, 461-475.

Holtzman N.A., Elliott D.A. and Heller R.H. (1966) - Copper intoxication. Report of a case with observations on ceruloplasmin. *N Engl J Med*, **275**, 7, 347-352.

Hopper S.H. and Adams H.S. (1958) - Copper poisoning from vending machines. *Public Health Rep*, **73**, 910-914.

Horne A.J. and Goldman C.R. (1974) - Suppression of nitrogen fixation by blue-green algae in a eutrophic lake with trace additions of copper. *Science*, **183**, 409-411.

HSDB (2002a) - Copper (I) oxide. Hazardous Substances Data Banks National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2002b) - Copper (II) acetate. Hazardous Substances Data Banks National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2002c) - Copper (II) chloride. Hazardous Substances Data Banks National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

HSDB (2002d) - Copper (II) hydroxide. Hazardous Substances Data Banks National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2002e) - Copper (II) oxide. Hazardous Substances Data Banks National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2002f) - Copper (II) sulfate. Hazardous Substances Data Banks National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2002g) - Copper, elemental. Hazardous Substances Data Banks National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

JOCE (1998) - Commission Directive 98/798/EC, 25th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

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

IARC (1987) - IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks of Chemical to Humans. IARC. <http://www.inchem.org/documents/iarc/iarc/iarc740.htm>.

Ingersoll C.G., Haverland P.S., Brunson E.L., Canfield T.J., Dwyer F.J., Henke C.E., Kemble N.E., Mount D.R. and Fox R.G. (1996) - Calculation and Evaluation of Sediment Effect Concentrations For the Amphipod *Hyaella azteca* and the Midge *Chironomus riparius*. *J Great Lakes Res*, **22**, 3, 602-623.

Ingersoll C.G. and Winner R.W. (1982) - Effect on *Daphnia pulex* (De Geer) of daily pulse exposures to copper or cadmium. *Environ Toxicol Chem*, **1**, 321-327.

IUCLID (2000a) - Dataset copper oxide. International Uniform Chemical Information Database, European Commission ISPRA. CD-ROM.

IUCLID (2000b) - Dataset dicopper oxide. International Uniform Chemical Information Database, European Commission ISPRA. CD-ROM.

IUCLID (2000c) - Dataset Copper dihydroxide. International Uniform Chemical Information Database, European Commission ISPRA. CD-ROM.

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

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.

Johansson A., Camner P., Jarstrand C. and Wiernik A. (1983) - Rabbit alveolar macrophages after inhalation of soluble cadmium, cobalt, and copper: a comparison with the effects of soluble nickel. *Environ Res*, **31**, 2, 340-354.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Johansson A., Curstedt T., Robertson B. and Camner P. (1984) - Lung morphology and phospholipids after experimental inhalation of soluble cadmium, copper, and cobalt. *Environ Res*, **34**, 2, 295-309.

Juste C., Chassin P. and Gomez A. (1995) - Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines, ADEME-INRA, p 208pp.

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

Karbe L. (1972) - Marine hydroids as test organisms for assessing the toxicity of water pollutants. The effect of heavy metalson colonies of *Eirene viridula*. *Mar Biol*, **12**, 316-328.

Kasama T. and Tanaka H. (1988) - Effects of copper administration on fetal and neonatal mice. *J Nutr Sci Vitaminol*, **34**, 6, 595-605.

Kline R.D., Hays V.W. and Cromwell G.L. (1971) - Effects of copper, molybdenum and sulfate on performance, hematology and copper stores of pigs and lambs. *J Anim Sci*, **33**, 4, 771-779.

Kok F.J., Van Duijn C.M., Hofman A., Van der Voet G.B., De Wolff F.A., Paays C.H. and Valkenburg H.A. (1988) - Serum copper and zinc and the risk of death from cancer and cardiovascular disease. *Am J Epidemiol*, **128**, 2, 352-359.

Kumar A. and Sharma C.B. (1987) - Hematological indices in copper-poisoned rats. *Toxicol Lett*, **38**, 3, 275-278.

Lecyk M. (1980) - Toxicity of cupric sulfate in mice embryonic development. *Zool Pol*, **28**, 101-105.

Lide D.R. (2002) - Handbook of chemistry and physics. New York, CRC Press

Liu C. and Medeiros D.M. (1986) - Excess diet copper increases systolic blood pressure in rats. *Biol Trace Element Res*, **9**, 15-24.

Llewellyn G.C., Floyd E.A., Hoke G.D., Weekley L.B. and Kimbrough T.D. (1985) - Influence of dietary aflatoxin, zinc, and copper on bone size, organ weight, and body weight in hamsters and rats. *Bull Environ Contam Toxicol*, **35**, 2, 149-156.

Mc Ardle H.J. (1995) - The metabolism of copper during pregnancy - a review. *Food Chem*, **54**, 79-84.

McKim J.M. and Benoit D.A. (1971) - Effects of long-term exposures to copper on survival, growth and reproduction of brook trout (*Salvelinus fontinalis*). *J Fish Res Board Can*, **28**, 655-662.

McKim J.M., Eaton J.G. and Holcombe G.W. (1978) - Metal toxicity to embryos and larvae of eight species of freshwater fish - II. Copper. *Bull Environ Contam Toxicol*, **19**, 608-616.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Meller M., Egeler P., Römbke J., Schallnass H., Nagel R. and Streit B. (1998) - Short-term toxicity of lindane, hexachlorobenzene, and copper sulfate to tubificid sludgeworms (*Oligochaete*) in artificial media. *Ecotoxicol Environ Saf*, **39**, 10-20.

Merck (1996) - The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Merck and co., Inc. S. Budavari, M. J. O'Neil, A. Smith, P. E. Heckelman and J. F. Kinneary, pp. 426, 444, 448, 12th Ed.

Mount D.I. (1968) - Chronic toxicity of copper to fathead minnows (*Pimephales promelas rafinesque*). *Water Res*, **2**, 215-223.

Mount D.I. and Stephan C.E. (1969) - Chronic toxicity of copper to the fathead minnow (*Pimephales promelas*) in soft water. *J Fish Res Board Can*, **26**, 2449-2457.

Muller_Hocker J., Meyer U., Wiebecke B., Hubner G., Eife R., Kellner M. and Schramel P. (1988) - Copper storage disease of the liver and chronic dietary copper intoxication in two further German infants mimicking Indian childhood cirrhosis. *Pathol Res Pract*, **183**, 1, 39-45.

Muramoto S. (1982) - Effects of complexans (DPTA, EDTA) on the toxicity of low concentrations of copper to fish. *J Environ Sci Health*, **A17**, 3, 313-319.

Nebeker A.V., Cairns M.A. and Wise C.M. (1984) - Relative sensitivity of *Chironomus tentans* life stages to copper. *Environ Toxicol Chem*, **3**, 143-149.

NIOSH (1993) - Registry of toxic effect of chemical substances National Institute for Occupational Health. Cincinnati. July. Chem-bank.

NIPHEP (1989) - Integrated criteria document copper National Institute of Public Health and Environmental Protection. Bilthoven, Netherlands91. Appendix. 758474 009.

Nordlind K. and Liden S. (1992) - Patch test reactions to metal salts in patients with oral mucosal lesions associated with amalgam restorations. *Contact Dermatitis*, **27**, 3, 157-160.

NTP (1990) - Chemical status report. U.S National toxicology Program, Research Triangle Park, NC. <http://ntp-server.niehs.nih.gov>.

O'Donohue J.W., Reid M.A., Varghese A., Portmann B. and Williams R. (1993) - Case report : Micronodular cirrhosis and acute liver failure due to chronic self-intoxication. *Eur J Gastroenterol Hepatol*, **5**, 561-562.

OMS (1996) - Copper. Trace element in human nutrition and health. Geneva, World Health Organization, vol chap. 7, pp. 123-143.

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

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

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

OMS IPCS (1998) - Environmental Health Criteria n°200: copper. World Health Organisation, International Programme on chemical Safety. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

Overvad K., Wang D.Y., Olsen J., Allen D.S., Thorling E.B., Bulbrook R.D. and Hayward J.L. (1993) - Copper in human mammary carcinogenesis: a case-cohort study. *Am J Epidemiol*, **137**, 4, 409-414.

Owen C.A. (1965) - Metabolism of radio copper (^{64}Cu) in the rat. *Am J Physiol*, **209**, 900-904.

Palmer F.B., Butler C.A., Timperley M.H. and Evans C.W. (1998) - Toxicity to embryo an adult zebrafish of copper complexes with two malonic acids as models for dissolved organic matter. *Environ Toxicol Chem*, **17**, 8, 1538-1545.

Pocino M., Baute L. and Malave I. (1991) - Influence of the oral administration of excess copper on the immune response. *Fundam Appl Toxicol*, **16**, 2, 249-256.

Pocino M., Malave I. and Baute L. (1990) - Zinc administration restores the impaired immune response observed in mice receiving excess copper by oral route. *Immunopharmacol Immunotoxicol*, **12**, 4, 697-713.

Prager J.C. (1995) - Environmental contaminant Reference Databook, Van Nostrand Reinhold, vol 1, pp. 510, 511, 515, 516, 519, 520.

Prasad M.P., Krishna T.P., Pasricha S., Krishnaswamy K. and Quereshi M.A. (1992) - Esophageal cancer and diet-a case-control study. *Nutr Cancer*, **18**, 1, 85-93.

Rana S.V. and Kumar A. (1980) - Biological haematological and histological observations in copper poisoned rats. *Ind Health*, **18**, 1, 9-17.

Redpath K.J. and Davenport J. (1988) - The effect of copper, zinc and cadmium on the pumping rate of *Mytilus edulis* L. *Aquat Toxicol*, **13**, 217-226.

Reish D.J. and Carr R.S. (1978) - The effect of heavy metals on the survival, reproduction, development, and life cycles for two species of polychaetous annelids. *Mar Pollut Bull*, **9**, 1, 24-27.

RIVM (1999) - Environmental Risk Limits in the Netherlands. National institute of Public Health and the Environment. Bilthoven, Netherlands. 601640 001.

Sauter S., Buxton K.S., Macek K.J. and Petrocelli S.R. (1976) - Effects of exposure to heavy metals on selected freshwater fish. US EPA, Aquatic Toxicology Lab. Wareham, Mass.

Schafer E.W. and Bowles W.A. (1985) - Acute oral toxicity and repellency of 933 chemicals to house and deer mice. *Arch Environ Contam Toxicol*, **14**, 1, 111-129.

Schroeder H.A., Nason A.P., Tipton I.H. and Balassa J.J. (1966) - Essential trace metals in man: copper. *J Chronic Dis*, **19**, 9, 1007-1034.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Seim W.K., Curtis L.R. and Glenn S.W. (1984) - Growth and survival of developing steelhead trout (*Salmo gairdneri*) continuously or intermittently exposed to copper. *J Fish Aquat Sci*, **41**, 433-438.

Semple A.B., Parry W.H. and Phillips D.E. (1960) - Acute copper poisoning: An outbreak traced to contaminated water from a corroder geyser. *Lancet*, **2**, 700-701.

Sideris E.G., Charalambous S.C., Tsolomyty A. and Katsaros N. (1988) - Mutagenesis, carcinogenesis and the metal elements--DNA interaction. *Prog Clin Biol Res*, **259**, 13-25.

Suciu I., Prodan L., Lazar V., Ilea E., Cocirla A., Olinici L., Paduraru A., Zagreanu O., Lengyel P., Gyorffi L. and Andru D. (1981) - Research on copper poisoning. *Med Lav*, **72**, 3, 190-197.

Smyth H.F., Carpenter C.P., Weil C.S., Pozzani U.C., Striegel J.A. and Nycum J.S. (1969) - Range-finding toxicity data: List VII. *Am Ind Hyg Assoc J*, **30**, 5, 470-476.

Solbe J.F. and Cooper V.A. (1976) - Studies on the toxicity of copper sulphate to stone loach *Noemacheilus barbatulus* (L.) in hard water. *Water Res*, **10**, 523-527.

Spitalny K.C., Brondum J., Vogt R.L., Sargent H.E. and Kappel S. (1984) - Drinking-water-induced copper intoxication in a Vermont family. *Pediatrics*, **74**, 6, 1103-1106.

Spurgeon D.J., Hopkin S.P. and Jones D.T. (1994) - Effects of Cadmium, Copper, Lead and Zinc On Growth, Reproduction and Survival of the Earthworm *Eisenia-Fetida* (Savigny) - Assessing the Environmental Impact of Point-Source Metal Contamination in Terrestrial Ecosystems. *Environ Pol*, **84**, 2, 123-130.

Stebbing A.R.D. (1976) - The effect of low metal levels on a clonal hydroid. *J Mar Biol Assoc*, **56**, 977-994.

Stebbing A.R.D. and Pomroy A.J. (1978) - A sublethal technique for assessing the effects of contaminants using *Hydra littoralis*. *Water Res*, **12**, 631-635.

Strickland G.T., Beckner W.M. and Leu M.L. (1972) - Absorption of copper in homozygotes and heterozygotes for Wilson's disease and controls: isotope tracer studies with ⁶⁷Cu and ⁶⁴Cu. *Clin Sci*, **43**, 5, 617-625.

Suciu I., Prodan L., Lazar V., Ilea E., Cocirla A., Olinici L., Paduraru A., Zagreanu O., Lengyel P., Gyorffi L. and Andru D. (1981) - Research on copper poisoning. *Med Lav*, **72**, 3, 190-197.

Suttle N.F. and Mills C.F. (1966a) - Studies of the toxicity of copper to pigs. 1. Effects of oral supplements of zinc and iron salts on the development of copper toxicosis. *Br J Nutr*, **20**, 2, 135-148.

Suttle N.F. and Mills C.F. (1966b) - Studies of the toxicity of copper to pigs. 2. Effect of protein source and other dietary components on the response to high and moderate intakes of copper. *Br J Nutr*, **20**, 2, 149-161.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Tambasco G., Sauve S., Cook N., McBride M. and Hendershot W. (2000) - Phytoavailability of Cu and Zn to lettuce (*Lactuca sativa*) in contaminated urban soils. *Can J Soil Sci*, **80**, 2, 309-317.

Tomlin C. (1994) - A world compendium - The pesticide manual, incorporating the agrochemicals handbook. Crop Protection Publications. London.

Ullmann (1986) - Cuivre. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH. B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft and G. Schulz, vol A7, pp. 471-520, 5th Ed.

US EPA (IRIS) (1991) - Copper - Reference dose for chronic oral exposure (RfD) - ERU_{eau}. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

Van de Meent D., Aldenberg T., Canton J.H., Van Gestel C.A.M. and Slooff W. (1990) - Desire for levels. Background study for the policy document "Setting Environmental Quality Standards for Water and Soil" RIVM. Bilthoven. 670101002.

Van Leeuwen C.J., Büchner J.L. and van Dijk H. (1988) - An intermittent-flow system for population toxicity studies demonstrated with *Daphnia* and copper. *Bull Environ Contam Toxicol*, **40**, 496-502.

Vermeire T.G., Van Apeldoorn M.E., de Fouw J.C. and Janssen P.J.C.M. (1991) - Voorstel voor de humaan-toxicologische onderbouwing van C-toetsingswaarden. National Institute of PUBLIC Health and the Environment. Bilthoven, The Netherlands. RIVM-report n° 725201005.

Walsh F.M., Crosson F.J., Bayley M., McReynolds J. and Pearson B.J. (1977) - Acute copper intoxication. Pathophysiology and therapy with a case report. *Am J Dis Child*, **131**, 2, 149-151.

Wepener V., van Vuren J.H.J. and du Preez H.H. (2000) - Application of the equilibrium partitioning method to derive copper and zinc quality criteria for water and sediment: A South African perspective. *Water SA*, **26**, 1, 97-104.

Widdowson E.M. and Dickerson J.W.T. (1964) - Chemical composition of the body. Mineral Metabolism. New York, Academic Press, vol 2, p 1247

Winge D.R. and Mehra R.K. (1990) - Host defenses against copper toxicity. *Int Rev Exp Pathol*, **31**, 47-83.

Winner R.W. and Farrel M.P. (1976) - Acute and chronic toxicity of copper to four species of *Daphnia*. *J Fish Res Board Can*, **33**, 1685-1691.

Wong P.K. (1988) - Mutagenicity of heavy metals. *Bull Environ Contam Toxicol*, **40**, 4, 597-603.

Xiarong W., Mei J., Hao S. and Ouyong X. (1997) - Effects of Chelation on the Bioconcentration of Cadmium and Copper by Carp (*Cyprinus carpio* L.). *Bull Environ Contam Toxicol*, **59**, 1, 120-124.

CUIVRE ET SES DÉRIVÉS

Young J.S., Gurtisen J.M., Apts C.W. and Crecelius E.A. (1979) - The relationship between the copper complexing capacity of seawater and copper toxicity in shrimp zoeae. *Mar Env Res*, 2, 265-273.