



ARSENIC¹

Les retombées atmosphériques issues des émissions d'une ICPE, constituées de gaz et/ou de particules, pourront conduire, en fonction des substances et de l'usage des milieux, à une exposition directe (par inhalation) ou indirecte (par ingestion) des populations. L'objectif d'une surveillance environnementale est donc de disposer de résultats de mesure qui vont permettre de déterminer si ces retombées atmosphériques risquent de dégrader l'environnement et le cas échéant si cette dégradation peut provoquer des effets sanitaires sur la population générale. Le Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées s'attache à expliquer la méthodologie générale pour réaliser correctement une surveillance environnementale.

Le présent document, quant à lui, complète le guide général en présentant les principales caractéristiques physico-chimiques, les valeurs de gestion et niveaux mesurés dans l'air ambiant et/ou dans les dépôts atmosphériques, ainsi que les méthodes de mesures appropriées pour une substance donnée.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Milieux et Impacts sur le Vivant

Rédaction : MIGNE Virginie, CLAUDE Théo

Vérification : QUERON Jessica

Approbation : BOUDET Céline

1. Physico-chimie^{2,3}

L'arsenic (n° CAS : 7440-38-2), As, est un élément chimique métalloïde. Cet élément se présente généralement sous forme de cristaux gris, brillants, d'aspect métallique et existe sous deux autres formes allotropiques : l'arsenic jaune et l'arsenic noir. Il est insoluble dans l'eau et ne dégage pas d'odeur.

Dans l'air, l'arsenic existe principalement sous la forme de particules. Il est présent sous forme de trioxyde d'arsenic et d'arsines (formes organiques volatiles). La photolyse n'est pas un processus important pour les composés de l'arsenic.

De par sa nature, l'arsenic est persistant dans l'environnement. La toxicité de l'arsenic dépend de sa nature chimique : l'arsenic inorganique est plus toxique que l'arsenic sous forme organique.

Dans l'atmosphère, l'arsenic se retrouve sous forme particulaire et peut être transporté pour se déposer à de longues distances.

2. Valeurs de gestion

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au Portail Substances Chimiques (PSC)¹ et, le cas échéant, au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 30/06/2020 » (Ineris-20-200358-2190502-v 3.0 – Mai 2021) mis à jour régulièrement.

2.1. Concentration dans l'air ambiant

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne réglemente la surveillance de polluants particuliers. La quatrième directive fille (2004/107/CE) rend obligatoire la mesure des métaux arsenic, cadmium et nickel venant s'ajouter à celle du plomb dans les particules PM₁₀ en suspension dans l'air ambiant.

Cette mesure doit être réalisée suivant la méthode de référence NF EN 14902 ou suivant une méthode démontrée équivalente. La valeur cible dans l'air ambiant pour l'arsenic à compter du 31 décembre 2012, définie dans le décret n° 2010-1250 du 21/10/2010 relatif à la qualité de l'air, est présentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1 : Valeur cible de l'arsenic dans l'air ambiant⁴

Valeur cible *
6 ng/m ³
<small>* Moyenne, calculée sur une année civile, du contenu total de la fraction PM₁₀. Le volume d'échantillonnage se réfère aux conditions ambiantes</small>

Chaque valeur réglementaire dans l'air est associée à une référence temporelle. Il s'agit dans tous les cas de valeurs moyennes intégrées sur des périodes de référence pertinentes pour les effets considérés. Pour chaque valeur, l'expression du volume doit être ramenée aux conditions ambiantes.

Dans l'air, aucune valeur n'a été déterminée par l'OMS⁵. L'OMS précise cependant que la concentration de 6.6 ng/m³ entraînerait pour une exposition durant la vie entière un excès de risque de 0,01%.

2.2. Dépôts atmosphériques

Dans le cas de la surveillance des retombées atmosphériques à l'aide de culture standardisée de ray-grass, la valeur réglementaire fixée pour les fourrages verts destinés à l'alimentation du bétail est utilisée (ray-grass assimilable à du fourrage).

L'arrêté du 30 octobre 2013 fixe la valeur réglementaire pour l'arsenic.

Tableau 2 : Valeur réglementaire fixée pour l'Arsenic pour les fourrages verts destinés à l'alimentation du bétail

Teneur maximale
2 mg/kg pour 12% d'humidité

3. Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles en France.

3.1. Concentrations dans l'air ambiant

L'arsenic est présent dans la nature, en particulier dans les roches. En effet, elles renferment, sous forme de minerais, plus de 99% de l'arsenic présent dans la croûte terrestre (principalement de l'arsénopyrite FeSAs). Les sources naturelles d'émission d'arsenic dans l'atmosphère sont l'activité volcanique et les feux de forêts.

Selon le rapport du CITEPA, entre 1990 et 2020, les émissions en métaux lourds sont en forte baisse. Pour l'arsenic, les émissions ont baissé de près de 75% sur cette période avec une baisse d'environ 60% entre 2007 et 2020. Les émissions d'arsenic ont baissé dans tous les secteurs sauf en agriculture, où les émissions sont stables. Cependant, ce secteur reste un contributeur très marginal.

La base de données Geod'Air⁶ recense les valeurs de fond en France. Le tableau 3 présente les valeurs mesurées dans différents types d'environnements entre 2019 et 2021.

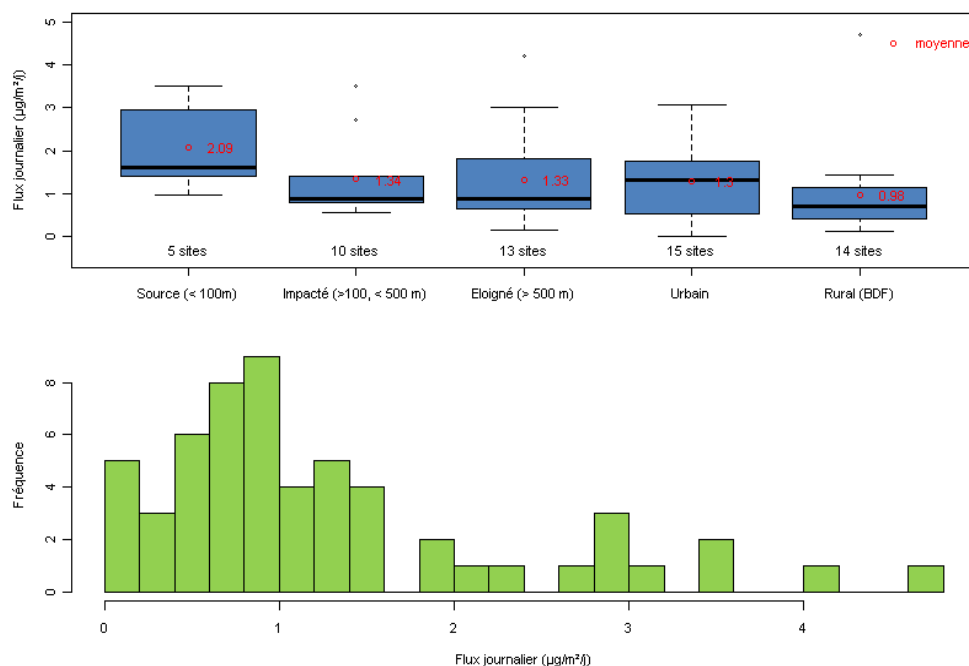
Tableau 3 : Valeurs de fond d'arsenic mesurées en France métropolitaine

Environnements	Moyenne (ng/m ³)	Nombre de stations
Urbain	0,1	18
Périurbain	0,07	5
Industriel	0,4	18
Trafic	0,31	2

Les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de ng/m^3 dans certaines villes et plus de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à proximité d'une source anthropique comme les fonderies de métaux non ferreux et certaines centrales électriques, en fonction de la teneur en arsenic dans le charbon qui est brûlé.

3.2. Dépôts atmosphériques

En France, les concentrations moyennes de bruits de fond en zone rurale et en zone urbaine varient entre $0,98$ et $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$. Les concentrations moyennes les plus élevées sont relevées en proximité industrielle.



Source : La jauge est située en proximité directe de l'UIOM ($r < 100 \text{ m}$)

Impacté : La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion ($100 \text{ m} < r < 500 \text{ m}$)

Eloigné : La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion ($500 \text{ m} < r < 1000 \text{ m}$)

Urbain : Bruit de fond urbain non impacté par l'UIOM

Rural : Bruit de fond rural non impacté par une source industrielle

Remarque : Sites = Nombre d'installation pour lequel un historique de valeurs mesurées sur une typologie de point de prélèvement donnée a été exploité.

Figure 1 : Distribution des niveaux de références des dépôts mesurés dans différentes typologies pour l'arsenic établis par l'Ineris (2012)

Plus récemment, la mesure des dépôts atmosphériques est également réalisée en France par l'observatoire MERA (Mesure et Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance) qui est un dispositif de surveillance de la pollution de fond faisant partie

intégrante du dispositif national de surveillance de la pollution atmosphérique. Il se composait en 2020 de 12 stations de mesure réparties sur l'ensemble du territoire français métropolitain destinées à la surveillance et à la caractérisation de pollution atmosphérique de fond rencontrée dans des **zones rurales**. Les données sont rendues disponibles dans les bases de données de qualité de l'air nationale (LCSQA Geod'Air) et européenne (EMEP EBAS). Dans ce cadre une surveillance réglementaire des dépôts totaux est réalisée pour **sept HAP** (B[a]P, B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, IP, D[ah]A) et **quatre métaux** (Cd, As, Pb, Ni) en accord avec la directive 2004/107/CE, sur sept sites du dispositifs MERA répartis sur l'ensemble du territoire



Figure 2 : Localisation des stations du réseau MERA

Les flux de dépôts atmosphériques moyens de fond en zone rurale ont été calculés à partir des 203 données mensuelles capitalisées entre 2016 et 2021. Pour l'arsenic, le flux de dépôts atmosphériques moyen est de **0,38 µg/m²/j en zone rurale**.

4. Autres valeurs de comparaison

La réglementation allemande (TA Luft) fixe une valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques d'arsenic prélevés par collecteur (jauges de retombées). A ce titre, cette valeur peut être utilisée.

Tableau 4 : Valeur réglementaire allemande fixée pour les dépôts atmosphériques d'Arsenic

Valeur réglementaire
4 µg/m²/j
(en moyenne annuelle)

5. Méthodes de mesure des concentrations

Pour les métaux hors mercure, compte tenu des voies d'exposition potentielles à ces substances, la concentration particulaire associée au PM₁₀ dans l'air ainsi que les dépôts atmosphériques particuliers doivent être quantifiés.

Les mesures d'arsenic dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles. Des techniques de biosurveillance peuvent également être utilisées comme indicateurs de la qualité de l'air.

5.1. Mesure des concentrations dans l'air ambiant

Méthodes manuelles actives : Préleveurs de la fraction PM₁₀^{7,8}

Les prélèvements d'arsenic doivent être réalisés suivant les prescriptions de la norme NF EN 12341 « Détermination de la fraction PM₁₀ de matière particulaire en suspension – Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesurage » et de la norme NF EN 14902, dans la plage de concentration comprise entre 0,5 et 350 ng/m³.

Il est recommandé d'utiliser un des systèmes de prélèvement d'air de référence ou un préleveur équivalent, équipé d'une tête de prélèvement PM₁₀. La norme NF EN 12341 définit ces systèmes de référence et les critères permettant de juger si un préleveur est équivalent. Le LCSQA recommande l'utilisation d'un préleveur bas débit (LVS : Low Volume Sampler) qui permet la modulation du temps de prélèvement (journalier à hebdomadaire, voire plus) ainsi que l'analyse de l'intégralité du filtre (Ø47 mm).

Dans le cas de l'utilisation d'un préleveur à gros volume (HVS : High Volume Sampler) et de l'analyse partielle de son filtre (Ø150 mm), il est nécessaire (voir EN 12341 et EN 14902) de montrer l'homogénéité du dépôt sur le filtre.

Le LCSQA recommande l'utilisation de deux types de filtres :

- les filtres en Téflon PTFE, Ø47 mm, présentent des teneurs en éléments métalliques très faibles, ils sont utilisés pour des prélèvements journaliers qui engendrent une perte de charge assez faible pour un filtre Téflon,
- les filtres en fibre de quartz, Ø47 mm occasionnent peu de perte de charge et présentent des teneurs en éléments métalliques assez faibles pour des prélèvements hebdomadaires ou plus. Les filtres 100% quartz (pas de liant) sont privilégiés car présentent des valeurs de blanc plus faibles.

L'arsenic présent dans les particules atmosphériques est recueilli sur un filtre de diamètre variant de 47 à 150 mm, puis mis en solution dans un milieu acide, à l'aide d'un minéralisateur par micro-ondes (système clos). L'échantillon liquide est ensuite dilué puis analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant à des faibles niveaux. Il est essentiel de s'assurer d'avoir un faible blanc de filtre avant les prélèvements.

5.2. Mesure des dépôts atmosphériques

5.2.1. Jauges/collecteurs de dépôts⁹

Les prélèvements de dépôts humides et de dépôts totaux d'arsenic doivent être réalisés selon la norme NF EN 15841 dans la plage de concentration comprise entre 0,05 et 2 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ avec des jauges/collecteurs de dépôts humides (pour recueillir uniquement les particules humides sédimentables) ou des jauges/collecteurs de dépôts totaux (pour recueillir toutes les particules sèches et humides sédimentables).

Toutes les pièces de la jauge/collecteur en contact avec l'échantillon doivent être inertes vis-à-vis de l'arsenic donc de préférence en polyéthylène haute densité ou avec un revêtement en Téflon.

Après collecte, l'échantillon est transmis au laboratoire d'analyse dans la bouteille de collecte ou dans le récipient de collecte. L'arsenic est solubilisé par des techniques de digestion et analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant à de faibles niveaux de dépôts.

5.2.2. Biosurveillance de la qualité de l'air

Culture contrôlée de ray-grass

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans le ray-grass utilisé en culture standardisée.

Le ray-grass est préalablement cultivé dans des conditions contrôlées sous serre avant d'être exposé sur le site d'étude. Arrivée à maturité, il est coupé à ras et emmené sur le site d'étude pour être exposé durant une période d'un mois. A la fin de la période d'exposition, il est récolté lors d'une nouvelle coupe à ras, puis conditionné pour analyse. La méthode est décrite dans la norme NF X 43-901. La concentration en arsenic est dosée dans les tissus, exprimée en $\mu\text{g}/\text{g}$ de matière sèche.

Prélèvement *in situ* de lichens et mousses

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans les lichens et mousses présents naturellement dans le milieu. Ces espèces ont été choisies car leur faible biomasse et leur morphologie les rendent particulièrement sensibles à la bioaccumulation de polluants.

Les prélèvements sont réalisés sur des arbres ou arbustes. Des supports artificiels peuvent également être utilisés (poteaux électriques...). Les méthodes sont décrites dans la norme NF X 43-902 pour les bryophytes (ou mousses) et NF X 43-904 pour les lichens. Après prélèvements et préparation des échantillons, la concentration en arsenic est dosée dans leurs tissus, exprimée en $\mu\text{g}/\text{g}$ de matière sèche.

5.3. Synthèse

	Méthodes	Normes de prélèvement	Résolution temporelle	Normes analytiques	Techniques analytiques	Limite de détection
Mesures intégrées	<u>Air ambiant</u> Préleveur de la fraction PM ₁₀	NF EN 12341	24 h en général	NF EN 14902	GFAAS ou ICP-MS	De 0,2 à 0,5 ng/m ³
	<u>Dépôt atmosphérique</u> Jauge / Collecteur de dépôts	NF EN 15841	Le mois ± 3 jours (X43-014)	NF EN 15841	ICP-MS	De 0,4 à 1,1 ng/m ² /j*
					GFAAS	0,17 µg.m ² /j *
Biosurveillance	Biosurveillance active par Ray-grass	NF X 43-901	De l'ordre du mois à l'année		GFAAS ou ICP-MS	
	Biosurveillance passive par Lichens et Mousses	NF X 43-902 et NF X 43-904				

* pour l'échantillonnage de dépôts totaux et de dépôts humides

6. Références

1 <https://substances.ineris.fr/fr/substance/417>

2 Ineris, 2010 - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Arsenic. INERIS- DRC-09-103112-11453A Version 4 (Avril 2010)

3 Ineris, 2008 - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Arsenic. DRC-08-94512-08288A (Février 2008)

4 Décret n° 2010-1250 du 21/10/2010 relatif à la qualité de l'air

5 WHO Air Quality Guidelines for Europe (2000)

6 Données de la base Geod'Air disponibles sur <https://www.geodair.fr/donnees/consultation>

7 Norme NF EN 14902 : Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée de mesure du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans la fraction MP10 de matière particulaire en suspension, Déc. 2005

8 LCSQA, 2007 - Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant - 2/2 Guide Technique et Méthodologique de l'Analyse de l'Arsenic, Cadmium, Nickel et Plomb dans l'Air Ambiant, Novembre 2007

9 Norme NF EN 15841 : Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée pour la détermination des dépôts d'arsenic, de cadmium, de nickel et de plomb, Janv. 2010