



CADMIUM¹

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 : MORIN Anne

1. Physico-chimie^{2,3,4}

Le cadmium (n° CAS : 7440-43-9), Cd, est un métal blanc argenté brillant qui se ternit. Le cadmium ne dégage pas d'odeur.

Le cadmium et ses composés ne sont pas ou très peu volatils. Dans l'environnement, le cadmium n'est quasi jamais trouvé à l'état métallique élémentaire. Dans l'air, le cadmium est présent essentiellement dans la phase particulaire. Il s'oxyde rapidement dans sa principale forme : l'oxyde de cadmium CdO (les autres formes étant des sels de cadmium). Le temps de séjour du cadmium dans l'atmosphère est relativement court (de quelques jours à quelques semaines) mais suffisant pour permettre de longs trajets dans l'atmosphère. De par sa nature, le cadmium est persistant dans l'environnement.

Le cadmium se retrouve essentiellement dans l'atmosphère sous forme particulaire. Il peut être transporté pour se déposer à de longues distances dans l'atmosphère.

2. Valeurs de gestion

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter 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 202151) mis à jour tous les deux ans.

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 les méthodes de référence NF EN 14902 et NF EN 12341 (ou suivant une méthode démontrée équivalente).

La valeur cible dans l'air ambiant pour le cadmium 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 cadmium dans l'air ambiant

| Valeur cible * |
|--|
| 5 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> |

L'OMS recommande une valeur guide de 5 ng/m³ en cadmium inorganique pour une exposition chronique par inhalation.

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 le Cadmium pour les fourrages verts destinés à l'alimentation du bétail

| Teneur maximale |
|-----------------------------|
| 1 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

Le cadmium est un élément assez rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol (érosion éolienne) et par les éruptions volcaniques.

Selon le rapport du CITEPA, entre 1990 et 2020, les émissions en métaux lourds sont en forte baisse. Pour le cadmium, les émissions ont baissé de 88% sur cette période avec la baisse la plus importante enregistrée entre 2000 et 2005 (- 58%). La baisse des émissions s'observe dans tous les secteurs. Elle s'explique par les progrès réalisés dans les secteurs industriels, en particulier la sidérurgie et la métallurgie des métaux non ferreux, et dans le traitement des fumées des usines d'incinération.

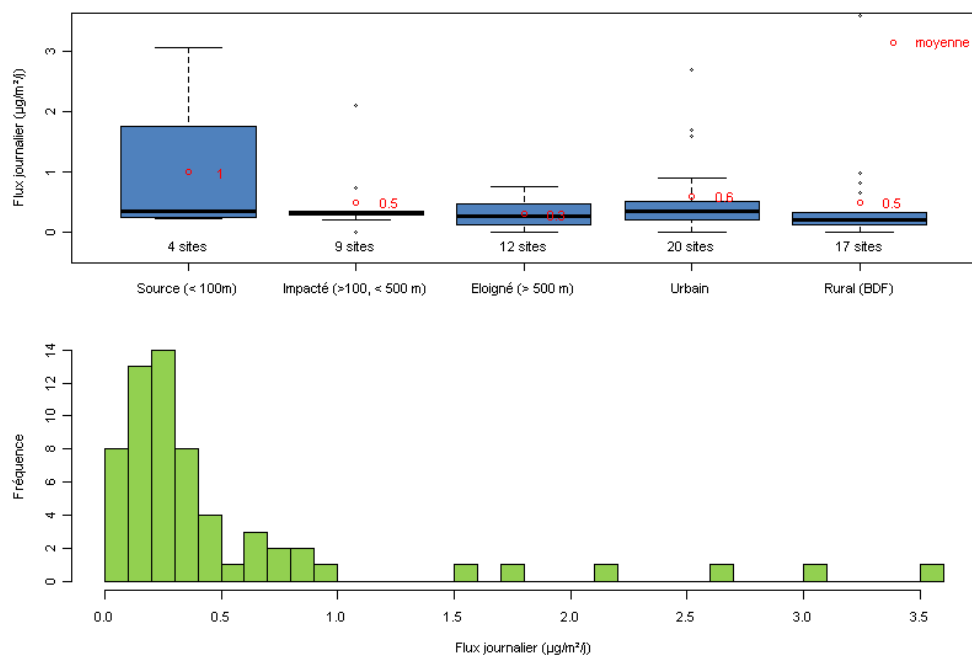
La base de données Geod'Air⁵ recense les valeurs de fond en France. Le tableau 3 présente les valeurs mesurées dans différents types d'environnements entre 2019 et 2021.

Tableau 3 : Valeurs de fond de cadmium mesurées en France métropolitaine

| Environnement | Moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Nombre de stations |
|---------------|--------------------------------------|--------------------|
| Urbain | 0,2 | 19 |

3.2. Dépôts atmosphériques

En France, les concentrations moyennes de bruits de fond en zone rurale et en zone urbaine varient entre 0,23 et 0,6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$. Les concentrations moyennes les plus élevées sont relevées en proximité industrielle.



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

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

Eloigné : La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (500 m $< r < 1\,000$ 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 le cadmium établis par l'Ineris (2012)

Plus récemment, la mesure des dépôts atmosphériques est 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 compose 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 le cadmium, le flux de dépôts atmosphériques moyen est de **0,23 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ en zone rurale**.

4. Autres valeurs de comparaison

La réglementation allemande (TA Luft) et Suisse (Opair) fixent une même valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques de cadmium prélevés par collecteur (jauges de retombées). A ce titre, cette valeur peut être utilisée.

Tableau 4 : Valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques de Cadmium fixée par la réglementation allemande et suisse

| Valeur réglementaire |
|-------------------------------------|
| 2 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ |
| (en moyenne annuelle) |

5. Méthodes de mesures des concentrations

Pour les métaux hors mercure, compte tenu des voies d'exposition potentielles à ces substances, la concentration particulaire associée au PM_{10} dans l'air ainsi que les dépôts atmosphériques particuliers doivent être quantifiés.

Les mesures du cadmium 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. Mesures des concentrations dans l'air ambiant

Méthodes manuelles actives : Préleveurs de la fraction PM₁₀

Les prélèvements de cadmium 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 0,1 et 50 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, voir 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.

Le cadmium 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 pour des faibles niveaux. Il est essentiel de s'assurer d'avoir un faible blanc de filtre avant les prélèvements.

5.2. Mesures des dépôts atmosphériques

5.2.1. Jauges/collecteurs de dépôts

Les prélèvements de dépôts humides et de dépôts totaux de cadmium doivent être réalisés selon la norme NF EN 15841 dans la plage de concentration comprise entre 0,01 et 1 µg/m²/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 du cadmium 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. Le cadmium 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). Seule l'ICP-MS s'avère satisfaisante pour 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 cadmium est dosée dans les tissus, exprimée en $\mu\text{g/g}$ 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 cadmium est dosée dans leurs tissus, exprimée en $\mu\text{g/g}$ 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 0,03 à 0,16 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 GFAAS | De 0,04 à 0,14 ng/m ² /j* 1,4 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/586>

2 Ineris, 2015 Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Cadmium et ses dérivés - DRC-16-158744-09774A. p. 58

3 Ineris, 2014 Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Cadmium et ses dérivés - INERIS -DRC-11-117259-10308B.doc Version N°3-avril 2014

4 Toxicological Profile for cadmium, ATSDR, September 2012 (<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>)

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