

Radioactif ou non, un élément peut se présenter sous de multiples formes physico-chimiques dans l'environnement et dans les milieux biologiques qu'il est éventuellement amené à traverser. Déterminer quelles sont les différentes espèces de cet élément, c'est effectuer sa spéciation, tant chimique que biologique. Cette démarche constitue une opération clé dans l'évaluation de la mobilité, de la biodisponibilité et, par là même, de la toxicité réelle pour l'homme de l'élément considéré.

La spéciation dans l'environnement et en milieu biologique



Couplage expérimental EC/ICP-MS utilisé pour déterminer la spéciation d'éléments dans l'environnement et en milieu biologique. Après mise en place de l'échantillon, les éléments sont séparés par électrophorèse capillaire (EC) puis détectés par spectrométrie de masse torche à plasma (ICP-MS) où le plasma atteint environ 7000 °C. Cette technique permet d'identifier, de caractériser et de quantifier les différentes formes physico-chimiques des éléments à des niveaux de concentration très bas.

pH	espèce de U(VI)	% de transfert vers la plante
5	UO ₂ ²⁺ (80 %) (forme libre)	100
6	UO ₂ (OH) ⁺ (94 %) (forme hydrolysée)	20
8	complexes carbonatés (100 %) (forme carbonatée)	5

Tableau 1. Influence de la forme physico-chimique (libre, hydrolysée ou carbonatée) de l'uranium sur son transfert vers la plante. (G. BERNHARD, INE/Rosendorf, Conférence NRC5, 1999).

La spéciation, outil de base de nombreux domaines

Déterminer la spéciation d'un élément dans un milieu donné implique d'identifier, de caractériser et de quantifier les différentes formes physico-chimiques de cet élément. Il s'agit donc de définir la forme chimique (**état d'oxydation**, charge, proportion et nature des formes **complexées**) et parfois physique (répartition entre formes solubles, **colloïdales** ou particulaires et phases solides, modes d'association et localisation physique) sous laquelle il se trouve. Selon le domaine, chimie ou biologie, il existe deux définitions différentes pour la spéciation. La *spéciation chimique*, de nature statique, décrit le processus opérationnel d'identification et de quantification d'une espèce chimique contenant un élément donné. La *spéciation biologique*, de nature plus dynamique, concerne plutôt le passage d'une espèce à une autre par un processus dynamique réactionnel.

La spéciation est un élément clé qui va déterminer la mobilité des éléments dans un milieu, leur **biodisponibilité** et, par là même, leur toxicité. La connaissance de la spéciation constitue donc un outil de base pour comprendre et interpréter les mécanismes mis en jeu dans la réactivité d'éléments, et aussi pour dimensionner les expérimentations associées (tableau 1).

La notion de spéciation dans des milieux biologiques et environnementaux est présente, en particulier dans de nombreux projets du programme Toxicologie nucléaire (encadré, *Le programme du CEA*, p. 108), outre ses implications fortes également dans les procédés du cycle du **combustible** nucléaire (retraitement) ou de gestion des déchets nucléaires.

Les milieux d'intérêt

Dans le contexte de la toxicologie nucléaire, des questions se posent comme : sous quelle forme physico-chimique se trouve l'élément présent à l'état de traces avant **incorporation/ingestion**/transfert vers un organisme vivant quel qu'il soit ? Sous quelle forme sera-t-il dans cet organisme ? Comment sera-t-il transporté ? De ce fait, les milieux d'intérêt vont être principalement les eaux et les sols qui seront en contact avec la **biosphère**, autre milieu dans lequel la spéciation est à déterminer. Le tableau 2 donne des compositions moyennes de milieux environnementaux et biologiques d'intérêt.

Les méthodes et les outils de mesure

Déterminer la spéciation peut se faire essentiellement de deux façons, soit par calcul de la répartition des formes chimiques à partir de constantes de stabilité thermodynamiques qui décrivent les équilibres chimiques impliqués, soit par des méthodes analytiques directes ou indirectes.

L'approche par calcul

Cette approche implique de connaître la composition du milieu, en termes notamment de complexants, et les équilibres physico-chimiques mis en jeu avec les constantes thermodynamiques associées. Ceci permet alors de calculer :

- en solution, la *solubilité et la répartition des différentes formes complexées dans le milieu donné*, milieu parfaitement défini par sa composition, à savoir le **pH**, le **potentiel redox** (*Eh*), la **force ionique**, la concentration des **cations** et des **anions** avec identification des **ligands** ou complexants (composés minéraux, organiques, biologiques) ;
- dans un système solide-solution, en considérant la présence de colloïdes et particules, de substrats solides (surfaces minérales, interfaces biologiques, etc.), la *distribution de l'élément entre la phase liquide et la phase solide*.

Un exemple de la détermination de la spéciation du cobalt en milieu biologique, donné *figure 1*, montre l'influence de la composition du milieu selon la prise en compte de complexants organiques tels que les espèces citrates. La *figure 2* illustre la spéciation de l'uranium U(VI) en milieu environnemental, notamment en présence de matières organiques naturelles (substances humiques).

espèces	eaux de surface pH = 6,5-8,5	sang pH = 7,4
Ca ²⁺ (ion calcium)	10 ^{-3,4} M	0,0014 M
K ⁺ (ion potassium)		4,9·10 ⁻⁴ M
Mg ²⁺ (ion magnésium)	10 ^{-3,8} M	5,6·10 ⁻⁴ M
Na ⁺ (ion sodium)	10 ^{-3,6} M	0,09 M
Fe (fer)		0,3 μM
H ₄ SiO ₄ (acide silicique)	10 ^{-3,7} M	
Cl ⁻ (ion chlorure)	10 ^{-3,7} M	0,09 M
PO ₄ ²⁻ (ion phosphate)		0,0011 M
SO ₄ ²⁻ (ion sulfate)		0,00033 M
HCO ₃ ⁻ (ion bicarbonate)	0,001 M	
CO ₃ ²⁻ (ion carbonate)		0,025 M
carbone organique (substances humiques ⁽¹⁾ incluses)	1-50 mg/L	
citrates [C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻]		1,6·10 ⁻⁴ M
lactates [C ₃ H ₅ O ₃]		1,5·10 ⁻³ M
oxalates [C ₂ O ₄ ²⁻]		9,2 μM
albumine		6,3·10 ⁻⁴ M
transferrine		3,7·10 ⁻⁵ M

(1) Les substances humiques sont des composés organiques présents dans les sols, les sédiments ou les eaux, fabriqués à partir de matières organiques fermentescibles (d'origine animale, végétale ou bactérienne). Elles comprennent principalement les humines, les acides humiques et les acides fulviques.

Tableau 2. Exemples de compositions moyennes (non exhaustives), exprimées en mole par litre (M) ou en milligramme par litre (mg/L), de milieux environnemental et biologique. (Laura SIGG, Werner STUMM, Philippe BEHRA, *Chimie des milieux aquatiques*, éd. Masson, 1994, pour les eaux de surfaces).

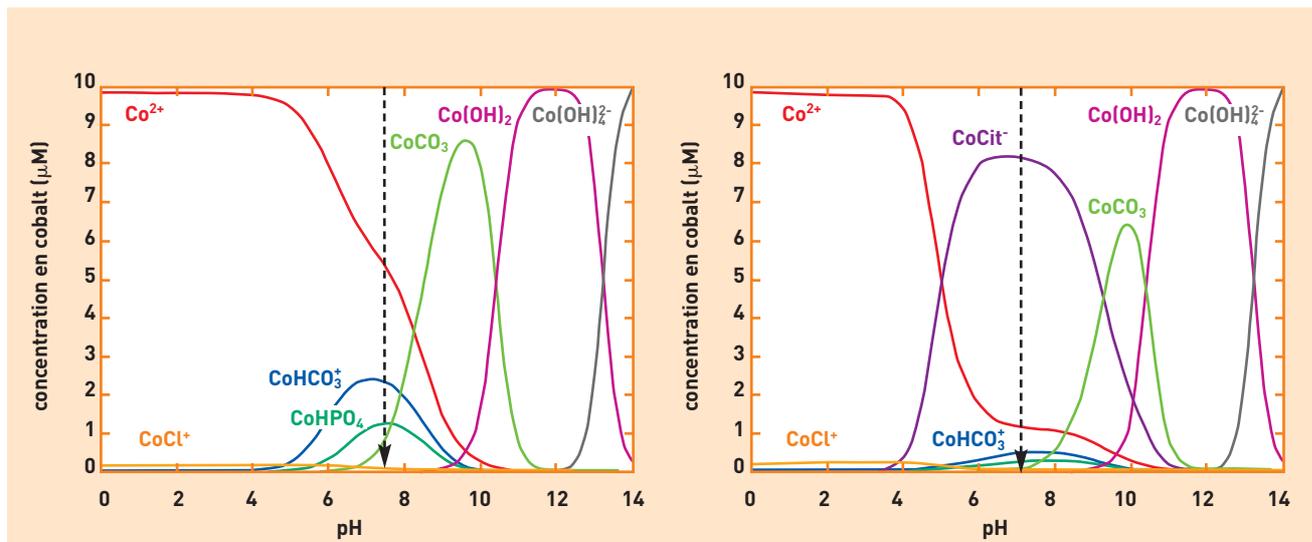


Figure 1. Détermination de la spéciation du cobalt à une concentration de $10 \mu\text{M}$ en milieu sanguin sans les citrates (à gauche) et avec une solution de citrates 10^{-4}M (à droite). La composition du milieu est donnée dans le tableau 2.

L'établissement des diagrammes de spéciation se fait généralement au moyen d'outils théoriques, comme par exemple les **codes de calcul** JCHESS, SCDatabase, etc., développés par divers organismes, qui permettent aussi de prendre en considération les problèmes de **précipitation** ou de formation de colloïdes ainsi que les potentiels redox. Un des points clés de ce processus, outre la connaissance du milieu, est de disposer des constantes thermodynamiques. Si elles existent, il est capital de s'assurer de leur robustesse et de leur fiabilité en effectuant une compilation et une étude critique de ces données, comme cela est réalisé dans le cadre d'un travail international mené par l'**OCDE/AEN** pour des éléments tels que le plutonium (Pu), l'américium (Am), le neptunium (Np), l'uranium (U), le technétium (Tc), etc., travail auquel participent des experts français. Par contre, si ces données ne sont pas disponibles, une approche par analogie est possible, en se basant sur des analogies chimiques de comportement comme par exemple entre les **lanthanides** et les **actinides trivalents**. Toutefois, elles peuvent aussi être établies et mesu-

rées par des outils analytiques appropriés ou par les mêmes que ceux utilisés pour la détermination de la spéciation.

La **figure 3** illustre l'utilisation de la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) pour l'étude du système uranium (VI)-**transferrine** (principale **protéine** de transport des actinides). Les spectres de fluorescence de l'uranium dans ce milieu biologique sont présentés pour différents rapports de concentrations entre l'uranium (VI) et la transferrine. La constante thermodynamique conditionnelle associée ($\log K = 16 \text{ en } \text{M}^{-2}$) très élevée témoigne d'une très forte affinité de l'ion uranyle (UO_2^{2+}) pour la transferrine, et constitue la première valeur répertoriée dans la littérature pour ce système.

L'approche par méthodes analytiques

La détermination de la spéciation *via* des méthodes analytiques directes tend à se développer de par les potentialités de plus en plus élevées des outils d'analyse. Compte tenu de la complexité des milieux biologiques et environnementaux, il convient dans

Injection d'un échantillon liquide dans un spectromètre de masse à ionisation électrospray (ES-MS) pour déterminer les éléments, les ligands et les complexes présents en solution et détectés en phase gazeuse. L'ES-MS, de par son mode d'ionisation "doux", permet d'accéder directement à la spéciation en solution.



un premier temps d'étudier des systèmes simples, un seul ligand par exemple, représentatifs des milieux d'intérêt, en se basant sur la mise en place d'une plateforme de techniques spectroscopiques permettant d'avoir accès à des données complémentaires, mais aussi de croiser les données acquises. Après validation des outils sur ces systèmes simples, l'application à des milieux complexes est envisageable.

Ces méthodes peuvent être classées en deux grandes catégories (sans exhaustivité sur les techniques). Les méthodes *directes*, telles que les spectrométries laser (fluorescence, photoacoustique, etc.) et les spectrométries de masse, permettent de travailler directement sur un échantillon. Les méthodes *indirectes* s'appuient sur l'utilisation de techniques séparatives (dialyse, ultrafiltration, chromatographie, électrophorèse, résines, etc.) et d'une détection du ou des éléments (absorption atomique, torche à plasma avec détection AES [Atomic Emission Spectroscopy] ou MS [Mass Spectrometry], techniques radiochimiques ou électrochimiques).

Voici quelques techniques employées et les informations qu'elles sont susceptibles d'apporter :

- la *résonance magnétique nucléaire* (RMN) fournit des informations sur la structure et sur la stœchiométrie⁽¹⁾ des complexes, et permet la détermination de constantes de complexation ;
- l'*Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) offre la possibilité d'étudier l'environnement chimique d'un élément et d'obtenir des données telles que l'état d'oxydation, la **coordination**, le type, le nombre et les distances des atomes voisins ;
- la *spectrométrie de masse electrospray* (ES-MS) donne les moyens de caractériser et de quantifier les espèces chimiques. Cette technique permet donc d'avoir accès *directement* à la spéciation et de mesurer ainsi des constantes de complexation, et d'avoir également accès à l'**isotopie** ;
- la *spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle* (SLRT) rend possible la caractérisation d'espèces et la détermination de constantes de complexation ainsi que du nombre de coordination ;
- la *chromatographie liquide à haute performance* ou l'*électrophorèse capillaire* couplée à la *spectrométrie de masse torche à plasma* (HPLC/ICP-MS) autorisent la séparation et la spéciation à très bas niveau de concentration,

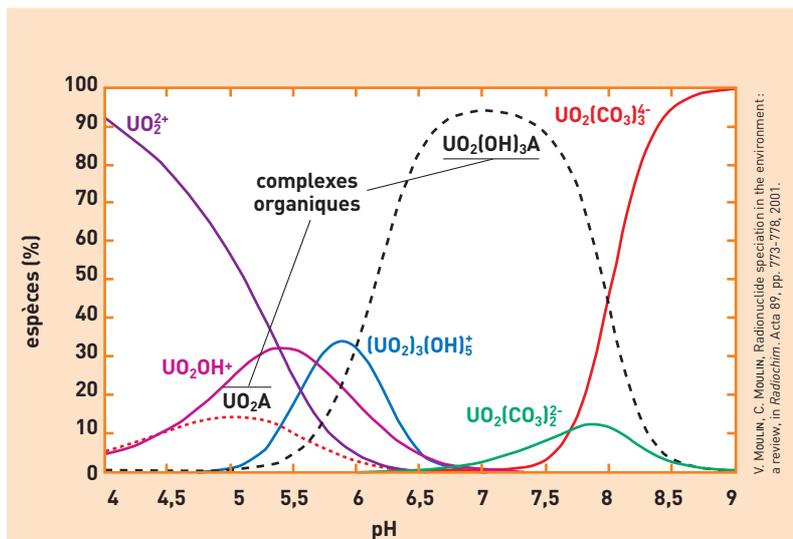
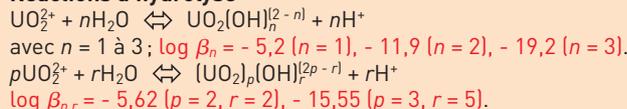


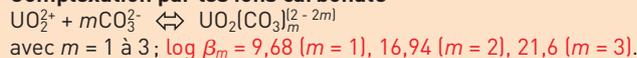
Figure 2. Spéciation de l'uranium (VI) en milieu environnemental en présence de matières organiques naturelles (substances humiques A) dans les conditions suivantes : concentration d'uranium [U] = 1 mg/L, concentration en substances humiques [A] = 1 mg/L, milieu non complexant de perchlorate de sodium (NaClO₄) de force ionique 0,1 M, pression partielle de dioxyde de carbone [pCO₂] fixée à 10^{-3,5} atm.

Les constantes et équilibres ayant permis de construire ce diagramme de spéciation sont rappelés ci-après.

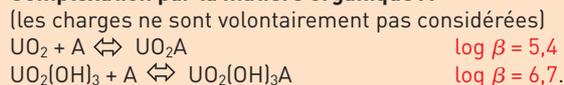
Réactions d'hydrolyse



Complexation par les ions carbonate



Complexation par la matière organique A



(1) Stœchiométrie : étude des proportions suivant lesquelles, au cours d'une réaction chimique, les réactifs se combinent et les produits se forment. Une réaction est dite stœchiométrique lorsque les quantités de réactifs sont dans des proportions molaires identiques à celles de l'équation chimique.

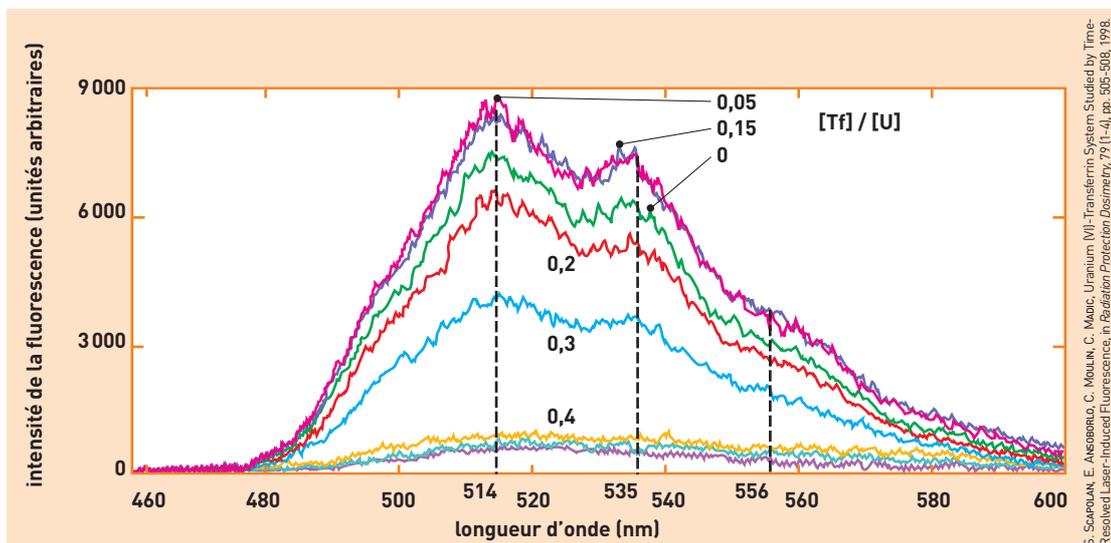
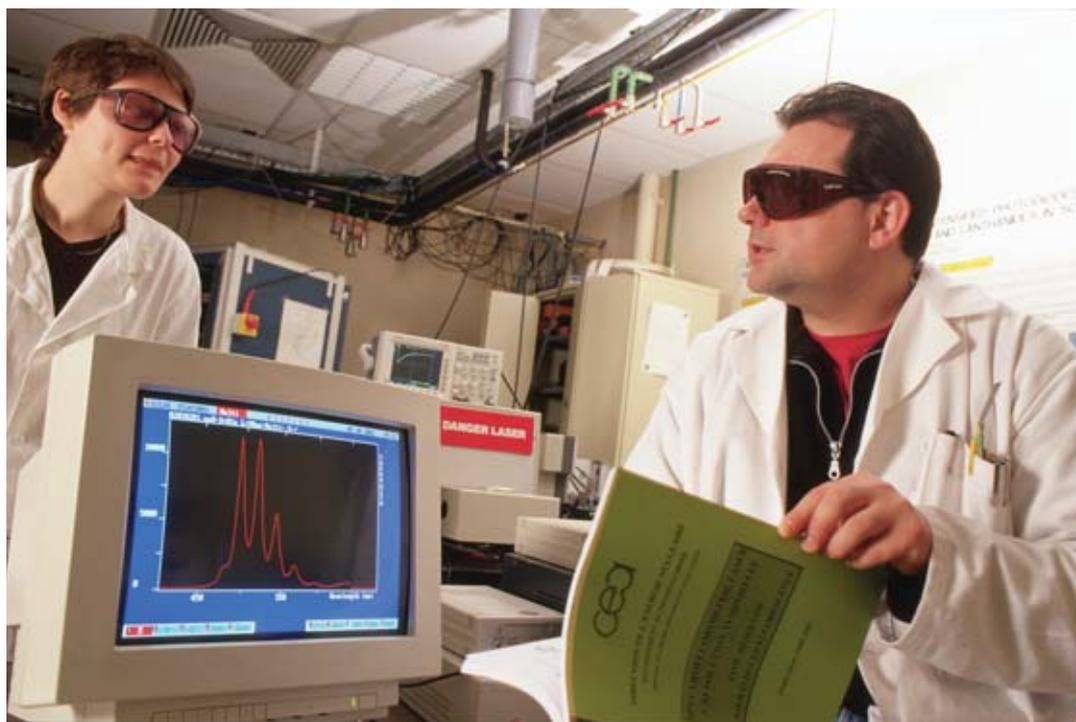


Figure 3. Spectres de fluorescence de l'uranium en fonction du rapport entre la concentration d'uranium [U] et celle de transferrine [Tf]. (Conditions d'acquisition identiques pour tous les spectres) : [U] 10⁻⁶ M, tampon HEPES et NaCO₃ 10⁻⁴ M, pH 7,4. Délai de la porte de mesure 2 μs, durée 100 μs, temps d'intégration 20 s. Additions [Tf] 4.10⁻⁵ pour atteindre des rapports molaires de 0, 0,05, 0,15, 0,2, 0,3 et 0,4.

S. SCAQUAN, E. ANEBARRO, C. MOULIN, C. MAIO, Uranium (VI)-Transferrin System Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence, in *Radiation Protection Dosimetry*, 79 (1-4), pp. 505-508, 1998.

Analyse d'un spectre de fluorescence obtenu par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT). Outre la spéciation, cette technique permet également de déterminer la première sphère de solvatation, la stoechiométrie, ainsi que la constante de complexation.



Laurence Médard/CEA

grâce à la mise en œuvre de la détection ICP-MS, ainsi que la détermination de l'isotopie. Le couplage expérimental (EC/ICP-MS) permettrait de déterminer la spéciation à des niveaux de concentration de 10^{-12} M ;

- les *séparations radiochimiques et chimiques* donnent accès à la spéciation redox des éléments (par exemple, la répartition des degrés d'oxydation du plutonium dans les milieux naturels tels que les océans, les lacs et les rivières) à très faible concentration (jusqu'à 10^{-16} M). Il s'agit principalement de l'extraction par solvant, la coprécipitation, la séparation sur résines. L'utilisation de ces différentes techniques, outre la complémentarité des données structurales ou chimiques obtenues, offre également la possibilité de travailler dans une large gamme de concentrations (0,1 à 10^{-12} M). Ainsi, la mise en place d'un ensemble de techniques permet de déterminer la spéciation d'un élément et notamment la stoechiométrie et la ou les constante(s) de complexation de l'élément considéré avec le ou les ligand(s) étudiés. De plus, la mise en œuvre de plusieurs techniques fournit aussi les moyens de croiser les résultats et de les valider.

Bien évidemment, les résultats issus de l'emploi de ces techniques ne peuvent avoir de sens que si les échantillons étudiés, synthétiques ou naturels, sont manipulés et préservés dans des conditions appropriées pour maintenir leur bonne représentativité (par exemple, maintien de l'état redox en travaillant dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée).

Vers la création d'une plate-forme d'échanges

La connaissance de la spéciation est un outil de base, dans de nombreux domaines d'étude et en particulier dans ceux du programme Toxicologie nucléaire (toxicologie nucléaire humaine et procédés de **décorporation**, étude des cycles biogéochimiques et procédés de dépollution), pour comprendre et interpréter les mécanismes mis en jeu dans la réactivité des éléments présents à l'état de traces, et aussi dimensionner les expé-

rimentations associées. Ceci implique que le milieu étudié soit bien caractérisé, d'avoir des méthodes sensibles permettant de travailler à bas niveau de concentration et aussi en actif (en particulier pour l'étude des actinides), de disposer de bases de données thermodynamiques partagées par les chimistes et les biologistes, et de croiser les méthodes d'études et les calculs théoriques. C'est dans ce cadre, notamment pour les aspects base de données et spéciation analytique, que s'inscrivent les actions du groupe de travail "Spéciation" de la Cetama (voir note p. 95), auquel participent les chercheurs CEA et non CEA, les partenaires industriels, etc., et qui vise à créer une plate-forme d'échanges entre chercheurs sur ces thématiques.

> **Éric Ansoborlo**

Direction de l'énergie nucléaire
CEA centre de Marcoule

> **Remo Chiappini**

Direction des applications militaires
CEA centre DAM-Île de France

> **Valérie Moulin**

Direction de l'énergie nucléaire
CEA centre de Saclay

POUR EN SAVOIR PLUS

OECD, *Evaluation of Speciation Technology*, Workshop Proceedings, 436 p., 2001 (ISBN 92-64-18667).

Douglas M. TEMPLETON, Ariese FREEK, Rita CORNELIS, Lars-Göran DANIELSSON, Herbert MUNTAU, Herman P. VAN LEEUWEN and Ryszard LOBINSKI, Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000), in *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72. No. 8, pp. 1453-1470, 2000.

B Les voies d'atteinte de l'homme

L'**exposition** de l'homme, c'est-à-dire la mise en présence (par contact ou non) de l'organisme et d'un agent chimique, physique ou radiologique, peut s'effectuer de manière externe ou interne. Dans le cas des **rayonnements ionisants**, elle se traduit par un dépôt d'énergie sur tout ou partie du corps. Ils peuvent causer une **irradiation externe** directe lorsque le sujet se trouve placé sur la trajectoire d'un rayonnement émis par une source radioactive située à l'extérieur de l'organisme. L'individu peut être atteint directement ou après réflexion sur les surfaces environnantes. L'irradiation peut être **aiguë** ou **chronique**. Le terme de **contamination** est employé en cas de dépôt de matières (en l'occurrence **radioactives**) sur des structures, des surfaces, des objets ou, en l'occurrence, un organisme vivant. La contamination radiologique, imputable à la présence de **radionucléides**, peut s'effectuer par voie

externe, à partir du milieu récepteur (air, eau) et des milieux vecteurs (sols, sédiments, couvertures végétales, matériels), par contact avec la peau et les cheveux (contamination cutanée), ou par voie **interne** lorsque les radionucléides sont **incorporés** soit par **inhalation** (gaz, particules) à partir de l'atmosphère, soit par **ingestion**, principalement à partir de produits alimentaires ou de boissons (eau, lait), soit encore par pénétration (blessure, brûlure ou passage à travers la peau). Il est question d'**intoxication** lorsque c'est essentiellement la toxicité chimique qui est en cause.

Dans le cas d'une **contamination interne**, la dose délivrée (appelée **dose "engagée"**) au sein de l'organisme, au cours du temps, est calculée sur 50 ans pour l'adulte, et jusqu'à l'âge de 70 ans pour l'enfant. Les paramètres pris en compte pour le calcul sont les suivants : la nature, la quantité

incorporée de radionucléide (RN), la forme chimique du composé, la **période effective**⁽¹⁾ du RN dans l'organisme (fonction de la **période** physique et de la **période biologique**), le type de **rayonnement**, le mode d'exposition (inhalation, ingestion, blessure, passage cutané), la répartition dans l'organisme (dépôt dans des organes cibles ou répartition homogène), ainsi que la radiosensibilité des tissus et l'âge du sujet contaminé.

La **radiotoxicité**, enfin, est la toxicité due aux rayonnements ionisants émis par un radionucléide inhalé ou ingéré. C'est d'un tout autre ordre d'idée que relève la notion trompeuse de **radiotoxicité potentielle**, qui est en fait un *inventaire radiotoxique* difficile à évaluer et entaché de nombreuses incertitudes.

(1) La période effective (T_e) est évaluée comme suit en fonction de la période physique (T_p) et de la période biologique (T_b): $1 / T_e = 1 / T_p + 1 / T_b$.

F Des rayonnements aux doses

La **radioactivité** est un processus par lequel certains **nucléides** naturels ou artificiels (en particulier ceux créés par **fission**, scission d'un noyau lourd en deux morceaux) subissent une **désintégration** spontanée, avec dégagement d'énergie, aboutissant généralement à la formation de nouveaux nucléides. Appelés pour cette raison **radionucléides**, ils sont instables du fait de leur nombre de nucléons (protons, d'une part, neutrons, de l'autre) ou de leur état énergétique. Ce phénomène s'accompagne de l'émission d'un ou de plusieurs types de **rayonnements**, ionisants ou non et/ou de particules. Les **rayonnements ionisants** sont des rayonnements électromagnétiques ou corpusculaires suffisamment énergétiques pour ioniser sur leur passage certains atomes de la matière traversée en leur arrachant des électrons. Ils peuvent l'être *directement* (c'est le cas des particules alpha) ou *indirectement* (cas des rayons gamma et des neutrons).

Le **rayonnement alpha**, formé de noyaux d'hélium 4 (deux protons et deux neutrons), est très peu pénétrant. Il est arrêté par une feuille de papier ou par les couches superficielles de la peau. Son trajet dans les tissus biologiques ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres. Ce rayonnement est donc fortement ionisant, c'est-à-dire qu'il arrache facilement des électrons aux atomes du matériau traversé, car ses particules cèdent toute leur énergie sur un faible

parcours. Pour cette raison, le risque présenté par les radionucléides **émetteurs alpha** est celui d'une **exposition interne**.

Le **rayonnement bêta**, constitué d'électrons (radioactivité bêta moins) ou de positons (radioactivité bêta plus), est moyennement pénétrant. Les particules émises par les **émetteurs bêta** sont arrêtées par quelques mètres d'air, une feuille d'aluminium ou sur quelques millimètres d'épaisseur dans les tissus biologiques. Ils peuvent donc traverser les couches superficielles de la peau.

Le **rayonnement gamma**, composé de photons de haute énergie peu ionisants mais très pénétrants (plus que les photons des **rayons X** utilisés en radiodiagnostic), peut parcourir plusieurs centaines de mètres dans l'air. D'épais écrans de béton ou de plomb sont nécessaires pour s'en protéger.

Pour le **rayonnement neutronique**, l'interaction est aléatoire et, de ce fait, il n'est arrêté que par une forte épaisseur de béton, d'eau ou de paraffine. Non chargé électriquement, le neutron n'est en effet arrêté dans l'air que par des noyaux d'éléments légers, noyaux dont la masse est proche de celle du neutron.

La quantité d'énergie délivrée par un rayonnement se traduit par une **dose** qui est évaluée de différentes manières, suivant qu'elle prend en compte la quantité d'énergie absorbée, son débit ou ses effets biologiques :

- la **dose absorbée** est la quantité d'énergie absorbée en un point par unité de masse de matière (inerte ou vivante), selon la définition de la Commission internationale des unités et des mesures radiologiques (ICRU). Elle s'exprime en **grays** (Gy) : 1 gray correspond à une énergie absorbée de 1 joule par kilogramme de matière. La *dose absorbée à l'organe* est obtenue en faisant la moyenne des doses absorbées en différents points, selon la définition de la Commission internationale de protection radiologique (CIPR) ;
- le **débit de dose**, quotient de l'accroissement de dose par l'intervalle de temps, définit l'intensité d'irradiation (énergie absorbée par la matière par unité de masse et de temps). L'unité légale est le gray par seconde (Gy/s), mais le Gy/mn est couramment utilisé. Par ailleurs, un rayonnement a une **efficacité biologique relative (EBR)** plus grande qu'un autre lorsque l'effet obtenu pour une même dose est plus important ou quand la dose nécessaire pour observer cet effet est plus faible ;
- la **dose équivalente** est la quantité de dose absorbée entendue comme le produit de la dose absorbée dans un tissu ou un organe par un **facteur de pondération**, différent selon la nature et à l'énergie du rayonnement et qui varie de 1 à 20 : les rayonnements alpha sont ainsi considérés comme 20 fois plus nocifs que les rayonnements gamma en fonction de leur efficacité biologique pour des effets aléatoires



Techniciens aux télémanipulateurs d'une des chaînes de l'installation Atalante, au centre CEA de Marcoule. Blindées, ces chaînes arrêtent les rayonnements. Les opérateurs portent les dosimètres qui permettent d'en vérifier l'efficacité en permanence.

(ou **stochastiques**). Une dose équivalente s'exprime en **sieverts** (Sv) ;

- la **dose efficace** est une grandeur introduite pour tenter d'évaluer le détriment en terme d'effets stochastiques au niveau du corps entier. C'est la somme des doses équivalentes reçues par les différents organes et tissus d'un individu, pondérées par un facteur propre à chacun d'entre eux (facteurs de pondération) en fonction de sa sensibilité propre. Elle permet d'additionner des doses provenant de sources différentes, d'irradiation externe ou interne. Pour les situations d'exposition

interne (**inhalation, ingestion**), la dose efficace est calculée sur la base du nombre de **becquerels** incorporés pour un radionucléide donné (**DPUI, dose par unité d'incorporation**). S'exprime en sieverts (Sv).

- la **dose engagée**, à la suite d'une exposition interne, est la dose cumulée reçue dans les cinquante années (pour les travailleurs et les adultes) ou jusqu'à l'âge de soixante-dix ans (pour les moins de 20 ans) suivant l'année de l'**incorporation** du radionucléide, si celui-ci n'a pas disparu auparavant par décroissance physique ou élimination biologique ;

- la **dose collective** est la dose reçue par une population, définie comme le produit du nombre d'individus (par exemple ceux travaillant dans une installation nucléaire où c'est un outil utile dans le cadre de l'organisation et de l'application du principe ALARA) par la dose moyenne équivalente ou efficace reçue par cette population ou comme la somme des doses efficaces individuelles reçues. Elle s'exprime en homme-sieverts (H.Sv). Elle ne devrait s'utiliser que pour des groupes relativement homogènes quant à la nature de leur exposition.

A Radioactivité naturelle et radioactivité artificielle

Tout ce qui se trouve à la surface de la Terre a toujours été soumis à l'action de **rayonnements ionisants** provenant de sources naturelles. L'**irradiation naturelle**, qui représente près de 85,5 % de la radioactivité totale (naturelle et artificielle), est due, pour plus de 71 %, aux **rayonnements telluriques** et, pour environ 14,5 %, aux **rayonnements cosmiques**. Les **radionucléides** formés par interaction des **rayonnements cosmiques**, issus des étoiles et surtout du Soleil, avec les noyaux des éléments présents dans l'atmosphère (oxygène et azote) sont, dans l'ordre d'importance des **doses** (encadré F, *Des rayonnements aux doses*, p. 66) qu'ils engendrent pour l'homme : le carbone 14, le béryllium 7, le sodium 22 et le tritium (hydrogène 3). Ces deux derniers entraînent des doses extrêmement faibles.

Le **carbone 14**, de **période 5730 ans**, se retrouve dans l'organisme humain. Son **activité** par unité de masse de carbone a varié au cours du temps : elle a diminué avec les rejets de gaz carbonique provenant de la combustion des combustibles fossiles puis augmenté avec les essais nucléaires atmosphériques.

Le **béryllium 7**, de période **53,6 jours**, se dépose sur les surfaces foliaires des végétaux et pénètre par **ingestion** dans l'organisme humain (encadré B, *Les voies d'atteinte de l'homme*, p. 13). Environ **50 Bq** (becquerels) par an de béryllium 7 sont ainsi ingérés.

Les principaux **radionucléides** dits "**primordiaux**" sont le **potassium 40**, l'**uranium 238** et le **thorium 232**. Avec leurs descendants radioactifs, ces éléments sont présents dans les roches, les sols et dans beaucoup de matériaux de construction. Leur concentration est généralement très faible mais elle est variable selon la nature des roches. Les **rayonnements gamma** émis par ces radionucléides constituent le **rayonnement tellurique** qui entraîne une

exposition externe de l'organisme. Les radionucléides primordiaux et beaucoup de leurs descendants à vie longue se retrouvent également à l'état de traces dans les eaux de boisson et les végétaux : d'où une **exposition interne** par ingestion à laquelle peut s'ajouter une faible exposition par **inhalation** après une remise en suspension dans l'air par les poussières.

Émetteur **bêta** et **gamma** de période **1,2 milliard d'années**, le **potassium 40** n'a pas de descendants radioactifs. Présent à raison de 0,0118 % dans le potassium naturel, cet **isotope** radioactif pénètre dans l'organisme humain par ingestion. La masse de potassium naturel dans le corps humain est indépendante de la quantité ingérée.

Émetteur **alpha** de période **4,47 milliards d'années**, l'**uranium 238** a treize principaux descendants radioactifs émetteurs alpha, bêta et gamma, dont le **radon 222 (3,82 jours)** et l'**uranium 234 (0,246 million d'années)**. L'uranium 238 avec ses deux descendants, le **thorium 234 (24,1 jours)** et le **protactinium 234m⁽¹⁾ (1,18 minute)**, et l'**uranium 234** sont essentiellement incorporés par ingestion et se concentrent majoritairement dans les os et les reins. Le **thorium 230**, engendré par l'uranium 234, est un émetteur alpha de période **80 000 ans**. C'est un **ostéotrope**, mais il pénètre surtout par la voie pulmonaire (inhalation). Le **radium 226**, descendant du thorium 230, est un émetteur alpha de période **1 600 ans**. C'est également un ostéotrope et son apport à l'organisme dépend avant tout de sa présence dans l'alimentation. Un autre ostéotrope, le **plomb 210 (22,3 ans)**, est incorporé par inhalation et surtout par ingestion.

Émetteur alpha de période **14,1 milliards d'années**, le **thorium 232** compte dix principaux descendants radioactifs émetteurs alpha, bêta et gamma, dont le

radon 220 (55 secondes). Le thorium 232 pénètre surtout dans l'organisme par inhalation. Le **radium 228**, descendant direct du thorium 232, est un émetteur bêta et a une période de **5,75 ans**. Son apport à l'organisme est essentiellement dû à l'alimentation.

Le **radon**, descendant radioactif gazeux de l'uranium 238 et du thorium 232, émane du sol et des matériaux de construction et constitue avec ses descendants à vie courte émetteurs alpha une source d'exposition interne par inhalation. Le radon représente la source la plus importante de l'irradiation naturelle (de l'ordre de 40 % de la radioactivité totale).

L'organisme humain contient près de 4 500 Bq de potassium 40, 3 700 Bq de carbone 14 et 13 Bq de radium 226, essentiellement apportés par l'alimentation. À l'irradiation naturelle s'ajoute la **composante due aux activités humaines**, qui résulte des applications médicales des rayonnements ionisants et dans une moindre mesure de l'industrie nucléaire. Elle représente environ 14,5 % de la radioactivité totale au niveau global, beaucoup plus dans les pays les plus développés. Dans le domaine médical (plus de 1 mSv/an en moyenne en France), l'irradiation par des sources externes est prépondérante : radiodiagnostic (rayons X) et radiothérapie, qui après avoir utilisé des sources de césium 137 et de cobalt 60, est réalisée de plus en plus souvent des accélérateurs linéaires. L'irradiation par des voies internes (curiethérapie par iridium 192) a des indications plus restreintes (cancer du col de l'utérus par exemple). Les propriétés métaboliques et physico-chimiques d'une vingtaine de radionucléides sont utilisées pour des **activités médicales** et en **recherche biologique**. Les applications médicales en sont, d'une part, les radiodiagnosics (**scintigraphies** et radio-immunologie) et,

d'autre part, les traitements, parmi lesquels ceux de pathologies de la thyroïde par l'iode 131, la radio-immunothérapie dans certaines maladies hématologiques (phosphore 32) ou le traitement de métastases osseuses par du strontium 89 ou des phosphonates marqués, à côté d'autres utilisations de produits radiopharmaceutiques. Parmi les radionucléides les plus employés : le **technétium 99m**⁽¹⁾ de période **6,02 heures** et le **thallium 201** de période **3,04 jours** (scintigraphie), l'**iode 131** de période **8,04 jours** (traitement de l'hyperthyroïdie), l'**iode 125** de période **60,14 jours** (radio-immunologie), le **cobalt 60** de période **5,27 ans** (radiothérapie), l'**iridium 192** de période **73,82 jours** (curiethérapie). La contribution des examens radiologiques à la radioactivité totale représente en moyenne 14,2%. Les **anciens essais nucléaires dans l'atmosphère** ont engendré des retombées sur l'ensemble du globe et ont donné lieu à une exposition des populations et à une **contamination** de la chaîne alimentaire par un certain nombre de radionucléides, dont la plupart ont aujourd'hui complètement disparu, étant donné leur période radioactive. Subsistent le **césium 137** (30 ans), le **strontium 90** (29,12 ans), partiellement le **krypton 85** (10,4 ans) et le **tritium** (12,35 ans), et les isotopes du **plutonium** (période de **87,7 ans** à **24 100 ans**). Actuellement, les doses correspondant aux retombées de ces essais sont essentiellement imputables aux **produits de fission** (césium 137) et au carbone 14, loin devant les **produits d'activation** et le plutonium.

Lors de l'**accident de Tchernobyl** (Ukraine), survenu en 1986, la radioactivité totale rejetée dans l'atmosphère a été de l'ordre de 12 milliards de

milliards de becquerels sur une durée de 10 jours. Des radionucléides appartenant à trois catégories ont été disséminés. La première est constituée des produits de fission volatils tels que l'**iode 131**, l'**iode 133** (20,8 heures), le **césium 134** (2,06 ans), le **césium 137**, le **tellure 132** (3,26 jours). La deuxième catégorie est composée par les produits de fission solides et les **actinides** qui ont été relâchés dans des proportions beaucoup plus faibles, en particulier les isotopes du strontium (⁸⁹Sr de période **50,5 jours** et ⁹⁰Sr), les isotopes du ruthénium (¹⁰³Ru de période **39,3 jours** et ¹⁰⁶Ru de période **368,2 jours**) et le **plutonium 239** (24 100 ans). La troisième catégorie se rapporte aux gaz rares qui, bien que représentant la majorité de l'activité émise, se sont rapidement dilués dans l'atmosphère. Ce sont principalement le **xénon 133** (5,24 jours) et le **krypton 85**.

Les contributions des anciens essais nucléaires atmosphériques et de l'accident de Tchernobyl à la radioactivité totale avoisinent respectivement 0,2% (0,005 mSv) et 0,07% (0,002 mSv).

La **production d'énergie d'origine nucléaire**, pour l'ensemble de son cycle, ne représente qu'environ 0,007% de la radioactivité totale. La quasi-totalité des radionucléides reste confinée dans les réacteurs nucléaires et les installations du cycle du **combustible**. Dans un réacteur nucléaire, les réactions ayant lieu au sein du combustible conduisent à la formation de **transuraniens**. L'**uranium 238**, non **fissile**, peut capturer des neutrons, donnant notamment naissance à des isotopes du plutonium (²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu de période **6 560 ans** et ²⁴¹Pu de période **14,4 ans**) et à de l'**américium 241** (432,7 ans). Les produits de fission les plus importants engendrés lors des réactions de fission de l'**uranium 235** (704 millions d'années) et du **plutonium 239** sont l'**iode 131**, le **césium 134**, le **césium 137**, le **strontium 90**



Laurence Médard/CEA

Scintigraphie conventionnelle réalisée au Service hospitalier Frédéric Joliot (SHFJ). La gamma caméra permet d'obtenir une imagerie fonctionnelle d'un organe après administration, le plus souvent par voie intraveineuse, d'un médicament radioactif (radiopharmaceutique) au patient. Les radionucléides utilisés sont spécifiques de l'organe étudié : par exemple, le technétium 99m pour les reins et les os, le thallium 201 pour le myocarde. Le radiopharmaceutique injecté émet de simples photons gamma captés par deux détecteurs plans qui sont placés à 180° ou à 45° selon l'examen.

et le **sélénium 79** (1,1 million d'années). Les principaux radionucléides présents dans les rejets, s'effectuant dans un cadre réglementaire très strict, sont, pour les rejets liquides, le **tritium**, le **cobalt 58** (70,8 jours), le **cobalt 60**, l'**iode 131**, le **césium 134**, le **césium 137** et l'**argent 110m** (249,9 jours). Pour les rejets gazeux, le **carbone 14** est le radionucléide le plus fréquent, émis dans la plupart des cas sous la forme de gaz carbonique. Pour l'ensemble des réacteurs dans le monde, la production totale de gaz carbonique correspond au dixième de la production naturelle annuelle d'origine cosmique. Par ailleurs, certains radionucléides liés à la filière nucléaire présentent une **toxicité chimique** (encadré D, **Toxicité radiologique et toxicité chimique**, p. 32).

(1) m pour métastable. Un nucléide est dit métastable lorsqu'il existe un retard de transition entre l'état excité et l'état stable de l'atome.

D Toxicité radiologique et toxicité chimique

Parmi les toxiques chimiques liés à la filière nucléaire se trouvent, outre l'**uranium** (U) et le **cobalt** (Co), le **bore** (B), utilisé pour ses propriétés d'absorption des neutrons dans les fluides caloporteurs des centrales nucléaires, le **béryllium** (Be), employé pour ralentir ces mêmes neutrons, et le **cadmium** (Cd), servant à les capturer. Or le bore est un élément essentiel pour la croissance des plantes. Le cadmium, tout comme le plomb (Pb), a des effets toxiques sur le système nerveux central.

Pour un même élément dont la toxicité peut être à la fois radiologique et chimique, par exemple le plutonium (Pu), l'uranium, le neptunium, le technétium ou le cobalt, il s'agit de déterminer, quand cela est possible, ce qui relève de la toxicité radiologique et ce qui relève de la toxicité chimique, l'une n'étant évidemment pas exclusive de l'autre (voir *Limites de la comparaison du risque radiologique et du risque chimique*, p. 77).

Pour les éléments **radioactifs** à longue **période** physique, la toxicité chimique est un risque beaucoup plus

grand que la toxicité radiologique, comme le montre l'exemple du rubidium (Rb) ou de l'uranium naturel. Ainsi la toxicité chimique de l'uranium, qui prévaut sur sa toxicité radiologique, a conduit la réglementation française à fixer des limites de masse **ingérée** ou **inhalée** de composés chimiques d'uranium à respectivement 150 mg et 2,5 mg par jour quelle que soit la composition **isotopique** de l'é-

lément (voir *L'uranium, chaque jour mieux connu*, p. 31).

Certains métaux ou **métalloïdes** non toxiques à faible concentration peuvent le devenir à forte concentration ou sous leur forme radioactive. C'est le cas du cobalt, pouvant agir comme **génétoxique**, du sélénium (Se) (naturellement incorporé dans des **protéines** ou des **ARN**), du technétium (Tc) et de l'iode (I).



Analyse d'images de gels d'électrophorèse bidimensionnelle réalisée dans le cadre d'études de toxicologie nucléaire au centre CEA de Marcoule, dans la vallée du Rhône.

Le programme du CEA

Le programme de recherche en toxicologie nucléaire a été lancé par le CEA le 1^{er} octobre 2001 pour une durée de cinq ans. C'est un programme volontariste de douze thèmes qui marie les compétences des médecins, des biologistes, des chimistes, des physiciens, etc., des différentes directions du CEA. En 2003, ce programme s'est ouvert aux autres grands organismes publics de recherche français en sciences du vivant (Inserm, CNRS, Inra) et certains projets s'intègrent au 6^e PCRDT (programme-cadre de recherche et de développement technologique) de la Commission européenne.

L'axe central du programme est l'*étude des effets biologiques des toxiques nucléaires*, ces derniers entendus comme l'ensemble des composés intervenant dans l'industrie nucléaire susceptibles d'avoir une toxicité chimique et/ou radiologique sur les organismes vivants. Ses objectifs sont d'étudier la toxicologie des matières utilisées, en particulier dans les **combustibles nucléaires**, et d'analyser les effets biologiques de **radionucléides** (naturels ou artificiels) pouvant être présents dans l'environnement, mais également d'examiner les effets des métaux chimiquement toxiques, particulièrement les **métaux lourds**, employés dans la recherche et l'industrie nucléaires. Pour les radionucléides, il s'agit de déterminer les conséquences potentielles sur la santé d'une exposition à ces matières et d'estimer de manière réaliste les risques correspondants.

Le programme s'intéresse à de nombreux **éléments** : **carbone, césium, iode, cobalt, strontium, sélénium, technétium, tritium, américium, plutonium, uranium** pour les radiotoxiques, et **béryllium, bore, cadmium, plomb** et à nouveau **cobalt** et **uranium** pour les toxiques chimiques. D'autres éléments seront examinés au fur et à mesure de l'avancement des travaux. Les principaux points d'étude concernent trois types de mécanismes :

- les mécanismes de transfert d'éléments du sol vers les plantes et les mécanismes de transport d'une cellule à une autre ;
- les mécanismes d'accumulation des toxiques dans des **compartiments** cellulaires ou tissulaires ;
- les mécanismes spécifiques de détoxification chez les bactéries, les végétaux, les animaux.

Sont privilégiés, dans tous les cas, les travaux qui permettent de comparer la toxicité de différents éléments entre eux par rapport à un toxique chimique mieux connu, comme le cadmium ou le cobalt, et aussi, pour un maximum d'entre eux, les études qui permettent de comparer toxicité chimique et toxicité radiologique (cadmium, cobalt, etc.) quand les deux formes, stable et **radioactive**, sont présentes.

Une attention particulière est prêtée à la toxicité de l'iode⁽¹⁾, notamment sur les mécanismes de son transport dans la thyroïde, mais également dans d'autres organes comme les glandes mammaires ou le cerveau. Pour réaliser ces études, des installations dédiées offrent les moyens de manipuler les éléments d'intérêt et d'observer leurs effets sur des organismes modèles tels que souris, plantes et micro-organismes.

(1) L'iode est, avec le césium, l'élément d'intérêt prédominant à la suite de l'accident de Tchernobyl.