



CONTAMINATION PROVOQUEE PAR DES MONNAIES EN EUROS ET EN FRANCS FRANÇAIS DUE A LA LIXIVIATION ET AU FROTTEMENT

P.-G. Fournier^{1*}, T. Govers², M. Abani³, H. Boughaleb³, M. Monkade³

¹ Laboratoire de Spectroscopie de Translation, Université Paris-Sud, Bâtiment 478, 91405 Orsay, France

² Aecono Consulting, 59 rue de Prony, 75017 Paris, France

³ Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc

* Corresponding author. E-mail : Paul-Guy.Fournier@stim.u-psud.fr

Received : 04 March 200; revised version accepted : 20 March 2002

Abstract

Metal surfaces composed of nickel or nickel alloys (euro and French francs coins) have been submitted to a series of 24 hours and 168 hours leaching tests in order to measure the amounts of aluminium, copper, iron, nickel, tin and zinc dissolved in solutions with pH values ranging from zero to 6.5. When considering the totality of euro denominations one finds higher release rates for nickel, copper and zinc than for the francs when the HCl concentrations are lower than 10^{-3} mole/l. This result is in agreement with that reported by Lidén and Carter. Coin handling tests yield results that are in contradiction with those deduced from solubility rates evaluated on the 24 hours or 168 hours time-scale. The handling of a single new 1€ or 2€ coin releases on the average 0.25 μg of nickel, 1.3 μg of copper and 0.17 μg of zinc. The used french coins release on the average 0.45 μg of nickel, 0.26 μg of copper and 0.08 μg of zinc. The average amounts of these metals found on three fingers of the hand before handling the coins were, respectively, 2.9, 8.4 and 15 μg .

Keywords : Allergy; Nickel; Copper; Solubility; Leaching.

Résumé

Des surfaces en cupronickel, laiton de nickel et nickel (des pièces d'euros et de francs français) ont été soumises à divers tests de lixiviation sur 24 heures et 168 heures afin de mesurer les quantités d'aluminium, cuivre, étain, fer, nickel et zinc dissoutes dans des solutions à pH compris entre zéro et 6.5. L'ensemble des euros libère plus de nickel, cuivre et zinc, que les francs quand les concentrations en HCl sont inférieures à 10^{-3} moles/l, confirmant ainsi les conclusions des précédents travaux de Lidén et Carter. Des tests de manipulation de monnaies donnent des résultats contradictoires à ceux déduits des expériences de lixiviation à l'échelle de temps d'un jour ou d'une semaine. La manipulation d'une seule pièce neuve de 1 ou 2€ libère en moyenne 0.25 μg de nickel, 1.3 μg de cuivre et 0.17 μg de zinc. Les anciennes pièces en francs libèrent en moyenne 0.45 μg de nickel, 0.26 μg de cuivre et 0.08 μg de zinc. Les teneurs moyennes de ces métaux, relevées sur trois doigts de la main, sont respectivement de 2.9, 8.4 et 15 μg .

Mots Clés : Allergie ; Nickel ; Cuivre ; Solubilité ; Lixiviation.

1. Introduction

Le nickel est un métal possédant des propriétés physiques et chimiques adaptées à une large gamme d'applications. Il entre dans la composition des aciers inoxydables et se retrouve ainsi dans de nombreux outils et instruments. Les ustensiles de cuisine, les bijoux fantaisie et les pièces de monnaie en sont des exemples courants. En corollaire à cet usage intensif, le nickel a l'inconvénient de pouvoir provoquer des réactions allergiques de la peau, dont l'eczéma est la manifestation la plus gênante. Certains travaux estiment que dans les pays industrialisés, plus de 10% de femmes et 2% des hommes souffrent de manière plus ou moins sévère de cette allergie [1-4]. Dès 1994, la Communauté Européenne adopta

une directive portant référence 94/27/CE [5], interdisant, entre autres, l'utilisation du nickel dans des objets destinés à entrer en contact direct et prolongé avec la peau si le taux de libération du nickel dépasse 0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$. Les produits cités comme exemples dans ce contexte, par cette "directive nickel" sont essentiellement des bijoux, des bracelets et des fermetures vestimentaires. Les pièces de monnaie ne sont pas mentionnées car, si la manipulation des pièces de monnaie représente bien un contact direct, celui-ci n'est pas continu dans le sens visé par la directive [5]. Des normes [6] furent élaborées précisant les mesures qui permettent de vérifier le respect de cette directive.

L'utilisation du nickel dans la fabrication des pièces de monnaie est très répandue [7], et

s'agissant d'objets manipulés quotidiennement par une grande proportion de la population mondiale, il est compréhensible que cette pratique soulève de nombreuses questions, voire des controverses [8]. Lors des travaux préparatifs à l'introduction de la monnaie unique, la Commission Européenne, soucieuse du risque allergique, chargea la Commission Scientifique pour la Toxicité et l'Ecotoxicité (CSTE) d'examiner si l'incorporation de nickel dans les pièces de monnaie euros pouvait provoquer des problèmes de santé parmi les consommateurs ou parmi des travailleurs manipulant ces pièces dans le cadre de leur travail. En octobre 1997, la CSTE, en se basant sur les informations limitées disponibles et après avoir consulté quatre laboratoires indépendants, concluait que très peu de cas allergiques pouvaient être attribués aux nombreuses monnaies contenant du nickel, et par conséquent, que les pièces en euros comportant des alliages de nickel ne devraient pas poser de risque accru par rapport à la situation préexistante [9]. Les taux de libération de nickel, trouvés pour des prototypes de la pièce de 2€ se situaient pourtant entre 23 et 65 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$, soit jusqu'à cent fois plus que la limite de 0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$ imposée par la "directive nickel" [5]; néanmoins ces taux restaient comparables à ceux des pièces de référence, la couronne suédoise et le dix pence britannique, constituées de cupronickel Cu75Ni25 et réputées sans problème allergique particulier.

La solution finalement adoptée dans la réglementation EC 975/98 [10] qui définit les dénominations et les spécifications techniques des pièces euros mises en circulation, limite l'utilisation du nickel aux deux seules dénominations supérieures, à savoir aux pièces de 1€ et de 2€. Les pièces de 0.01, 0.02 et 0.05€ sont en acier cuivré, tandis que les pièces de 0.10, 0.20 et 0.50€ sont en alliage "nordique" à base de cuivre, d'aluminium, de zinc et d'étain (Cu89Al5Zn5Sn1), donc également sans nickel. La structure des pièces de 1 et 2€ est relativement complexe, limitant ainsi le risque de contrefaçon. Elle confère à chacune des deux dénominations des caractéristiques magnétiques distinctes, ce qui facilite leur reconnaissance par des distributeurs automatiques. L'anneau extérieur blanc de la pièce de 2€ est en cupronickel Cu75Ni25, la partie centrale jaune est constituée d'un cœur en nickel pur, revêtu sur les deux faces d'une couche en laiton de nickel Cu75Zn20Ni5. La pièce de 1€ a la structure inversée : l'anneau extérieur jaune est en laiton de nickel Cu75Zn20Ni5, le centre blanc est composé d'un cœur en nickel pur, revêtu de part et d'autre d'une couche en cupronickel Cu75Ni25. Lors de la manipulation de ces deux pièces, les

doigts se trouvent alors en contact avec une surface contenant 5 à 25 pour cent de nickel, suivant que l'on manipule la pièce sur sa tranche ou sur ses deux faces et qu'il s'agisse d'une pièce de 1€ ou de 2€

La décision d'incorporer du nickel dans les pièces de 1€ et 2€ fut de nouveau mise en question en 2001, suite à la publication d'un article par Lidén et Carter [1]. Un abrégé de leurs conclusions fit l'objet d'un communiqué de presse de l'agence Reuter, sous le titre inquiétant "Euro Coins could cause Skin Disease", donnant lieu à des articles dans des journaux aussi divers que Le Quotidien du Médecin, la Voix du Nord, ou le Taipei Times [11 – 14], par exemple.

Dans leur étude, Lidén et Carter mesurent la solubilisation du nickel dans l'eau et dans la sueur artificielle. Cette dernière est obtenue à partir d'eau déminéralisée et aérée, à laquelle on ajoute 0.5% de sel de chlorure de sodium, 0.1% d'acide lactique et d'urée; le pH est ajusté à 6.5 par ajout d'ammoniaque. Parmi les douze types de pièces ainsi examinées, celles composées de cupronickel Cu75Ni25 libèrent le plus de nickel quand elles sont immergées pendant une semaine dans la sueur artificielle : de 16.3 à 45.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$, alors que la pièce française de 1F, pourtant en nickel pur, en libère nettement moins : de 2.26 à 6.24 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$ [1]. Dès 1974, Pedersen et al [15] trouvaient déjà que les pièces de monnaies suédoises en alliage cuivre-nickel relâchaient plus de nickel que des échantillons revêtus de nickel pur. Ces résultats paradoxaux, qui laissent supposer des réactions électrochimiques ou des phénomènes de complexion, nous ont conduit à effectuer des tests de lixiviation comparatifs des pièces de compositions différentes, et ce en utilisant des solutions de HCl sans autre adjuvant, mais en faisant varier le pH, celui-ci affectant très sensiblement les résultats obtenus. Ces expériences ont été complétées par des tests de manipulation qui nous ont permis de démontrer que le frottement mécanique qui accompagne le maniement de la monnaie contribue de manière importante à la contamination des mains par des métaux. Les tests de manipulation sont discutés en détail dans la référence [16]. Les principales conclusions seront résumées et discutées dans le paragraphe 3.4 ci-après.

Dans les expériences de lixiviation, nous avons exploré des pH nettement plus acides que celui de la sueur qui, lui, se situe entre 4 et 6.8, sachant en effet que l'ingestion éventuelle des poussières métalliques, accumulées sur les mains, les mettrait en contact avec un milieu à faible pH : le pH moyen de l'estomac varie entre 1.92 chez les adultes et 3.27 chez les enfants, et contient 5 %

d'acide chlorhydrique. Par contre, la salive est moins acide avec un pH de 5.1 à 8.2 [17]. Entre ces valeurs extrêmes de pH, de 1.9 à 8, les oxydes et hydroxydes des métaux composant les surfaces des pièces de monnaie vont être mises en solution sous des formes chimiques variables (spéciation) et avec des concentrations qui peuvent varier de plusieurs ordres de grandeurs [18,19]. En ce qui concerne le nickel, par exemple, les diagrammes de Pourbaix [18] du système nickel/eau montre que le nickel est oxydable à tout pH. Cependant, pour des pH compris entre 7 et 13, les oxydes et hydroxydes étant peu solubles, une couche de passivation se forme à la surface. En absence d'air, le nickel, qui n'est pas corrodable par l'eau à pH supérieur à 6, devient légèrement corrodable en milieu acide.

Cette importance de l'effet pH avait incité Van der Sloot [20] à mettre au point les tests "pH-static leaching test" et "availability test (pH4)", en complément des tests acido-basique ANC de l'"Environmental Protection Agency" et destinés à apprécier l'écotoxicologie des déchets industriels et ménagers. Des tentatives de normalisation de ces tests sont en cours [21], tant à l'AFNOR (réf. X30458) qu'à la CE (prEN 14429). L'avantage essentiel de cette approche est de donner des informations lorsque l'environnement physique du produit étudié change. La comparaison des courbes de solubilité, expérimentales et calculées, renseigne sur la forme chimique de spéciation des éléments en diverses matrices.

L'autre paramètre important est le rapport liquide sur solide, L/S, et qui est fixé à deux et à dix dans la norme de caractérisation, prEN 12457-part 1-4 [21], des matières premières secondaires, afin de faire la distinction entre composés immédiatement solubles et lentement solubles. La norme EN 1811 prévoit une quantité de solution d'essai de 1 ml par cm² de surface, soit un rapport liquide sur solide variant entre 2.18 pour les pièces de 0.01 € et 1.42 pour les pièces de 2€. Nous avons choisi de conduire nos expériences de lixiviation à des pH variant de zéro à 6.5, obtenus par ajout de HCl, et pour des rapports liquide sur solide L/S compris entre deux et dix.

Dans ce travail nous avons effectué des comparaisons entre des pièces en euros et les dernières pièces de monnaie françaises mises en circulation. Les pièces françaises de 0.5, 1, 2 et 5F sont en nickel pur. Le 10F bicolore de type "Génie" a un cœur en nickel pur, et une couronne en alliage Cu92Al6Ni2. Les pièces françaises de 5, 10 et 20 centimes sont aussi composées d'alliage Cu92Al6Ni2. Ainsi, la totalité des dernières pièces françaises contenaient du nickel, quatre des huit dénominations étant en nickel pur; alors que

seules deux dénominations en euros, à savoir 1€ et 2€ parmi les huit mis en circulation, comportent du nickel.

2. Protocole expérimental

Les pièces en euros, huit dénominations de 0.01 à 2€ ont été extraites, sous une hotte sans poussière, de "kits" mises en vente à la fin de l'année 2001. Il s'agit donc de pièces n'ayant pas encore été mis en circulation. Elles ont été introduites à plat dans huit flacons normalisés pour l'analyse chimique à haute sensibilité.

Les pièces de monnaie françaises, huit dénominations de 0.05 à 10F, usagées mais provenant d'une collection [22], ont été tour à tour rincées pendant quinze minutes chacune dans une cuve à ultrasons remplie de 100 ml d'eau distillée à chaque fois renouvelée. Elles sont ensuite prélevées à l'aide de pinces en téflon et introduites dans huit autres flacons normalisés. Dans seize flacons, et dans seize flacons "témoins" vides, on introduit, à l'aide d'un doseur calibré, 20 ml de solution chlorhydrique à pH = 0 (TitrimTM de Merk-eurolab) contenant 73 mg de HCl. Ce même acide est également utilisé pour les solutions à pH variable. Les flacons sont placés sous une hotte à température régulée, pendant des temps variables mais identiques pour chaque flacon. Ils sont placés sur une table d'agitation horizontale animée de dix mouvements d'amplitude 2.5 cm par minute, ce qui permet une homogénéisation de la solution de lixiviation sans soumettre pour autant les pièces à des mouvements. La fréquence de soixante cycles par seconde de la norme prEN12457-1-2-3-4, n'a pas été appliquée par crainte d'engendrer un déplacement des pièces et donc leur usure par frottement.

Les concentrations en métaux dans les lixiviats ont été mesurées par spectroscopie d'émission optique (ICP--OES, Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) à l'aide d'un spectromètre Jobin-Yvon JY 24 dont les principes de manipulation sont décrites dans [23].

A faible concentration, la réponse de l'ICP--OES bénéficie d'une excellente linéarité, permettant la quantification du cation examiné dans une plage de concentrations d'un facteur cent supérieur ou inférieur à la concentration de l'étalon correspondant. Pour l'analyse des métaux à des concentrations supérieures ou égales à 20 mg/l, les lixiviats ont été préalablement dilués pour ramener leur concentration dans la plage de réponse linéaire. Les étalons utilisés (SPEX Plasma Shot Set) sont garantis par le fournisseur comme ayant une exactitude de $\pm 3\%$. La reproductibilité des mesures (trois mesures

successives pour chaque dosage) est meilleure que $\pm 2\%$. Tenant compte des incertitudes dans les mesures des volumes de dilution, les valeurs des concentrations et des masses présentées ont une exactitude de l'ordre de $\pm 5\%$.

3. Résultats et Discussion

3.1 Métaux minoritaires libérés par les pièces euros à pH initial égal à zéro, et pour un rapport L/S compris entre 2 et 10

Les pièces euros examinées sont constituées de cuivre, nickel, zinc, étain, aluminium et fer. Les autres métaux ne devraient donc être présents qu'en tant qu'impureté dans le corps des pièces ou en tant que contaminant provenant de leur surface. Le Tableau 1 regroupe les résultats d'analyse de douze de ces métaux minoritaires. Les valeurs, exprimées en μg , représentent les quantités

libérées dans 20 ml de lixiviat sur une durée d'une semaine, et ce dans une solution avec un pH initial égal à zéro. Les rapports L/S varient entre 2 pour la pièce de cinq francs et 10.2 pour celle de cinq centimes. Notons que les concentrations mesurées par ICP, et exprimées en $\mu\text{g/l}$, peuvent être reconstituées en multipliant par 50 les quantités indiquées au Tableau 1.

L'arsenic, le béryllium, le cadmium, le molybdène, le sélénium et l'antimoine ne sont pas détectables, tandis que le plomb, le cobalt, le titane, et le vanadium sont détectés à l'état de trace. Par contre, on trouve légèrement plus de chrome et de manganèse, vraisemblablement des impuretés dans le cuivre. L'ensemble de ces métaux minoritaires lixiviés totalise une masse de 1.1 mg, alors que les éléments constituants représentent, dans ces mêmes conditions, des centaines de milligrammes (Tableau 3).

Elément	Seuil de Détection	Blanc (1) témoin	0.01€ 0.02€ 0.05€	0.10€ 0.20€ 0.50€	1€	2€	Blanc (2) témoin
As	2	*	*	*	*	*	*
Be	0.004	*	*	*	*	*	*
Cd	0.06	*	*	*	*	*	*
Co	0.14	*	2.8	*	9.6	18	*
Cr	0.14	*	39	1.8	1.6	1.6	*
Mn	0.2	*	345	28	150	480	*
Mo	0.16	*	*	*	*	*	*
Pb	0.2	*	11.2	*	6	6	*
Se	1.6	*	*	*	*	*	*
Sb	0.6	*	*	*	*	*	*
Ti	0.08	*	0.14	6	4	8.4	*
V	0.14	*	3.6	*	*	*	*

Tableau 1 : Quantités, exprimées en μg , des métaux "minoritaires" libérées par des pièces en euros après une semaine de lixiviation, et ce dans 20 ml de lixiviat et avec une solution de HCl à pH initial égal à zéro. Les astérisques * dénotent des valeurs inférieures aux seuils de détection qui figurent dans la seconde colonne du tableau.

3.2 Comparaison des francs et des euros, à pH initial égal à zéro, en fonction du temps

Dans les conditions décrites ci-dessus (pH initial égal à zéro), les constituants majoritaires des différentes pièces sont libérés de façon abondante. A titre d'exemple les quantités de nickel ainsi libérées en une semaine par les pièces de 1€ et 2€ sont respectivement de 27 mg et 34 mg, ce qui correspond, en tenant compte de la surface macroscopique des pièces, à des taux de libération respectifs de 2.7 et 2.8 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{semaine}$. Ces valeurs, cent fois plus importantes que celles citées par Lidén et Carter [1], pour une solution de sueur artificielle à $\text{pH}=6.5$, reflètent la "violence" relative des conditions expérimentales. On retrouve, bien entendu, les éléments des couches en surface mais également du fer dans le

cas des pièces de 0.01€, 0.02€ et 0.05€ et ce de façon erratique, traduisant une attaque importante de la couche de cuivre qui enrobe le cœur en acier de ces dénominations. Ce comportement est confirmé par les expériences comparatives qui suivent, et dont le protocole de mesure reste identique à celui décrit précédemment. Les euros proviennent d'un deuxième sachet de pièces neuves. Les lixiviats ont été analysés après une mise en contact de cinq minutes, vingt quatre heures et cent soixante huit heures (une semaine). Après une mise en contact de cinq minutes, 1 ml de liquide a été prélevé et analysé immédiatement par ICP. Les teneurs en éléments dissous, obtenues à partir d'une seule mesure et avec un temps de comptage de cinq secondes en méthode qualitative, étaient toutes de l'ordre de la limite de détection, montrant ainsi que les quantités

présentes en surface sous forme de composés facilement mis en solution étaient négligeables. Nous avons repris les mesures en analysant, en triplicatas et en méthode quantitative, les lixiviats correspondant à 24 heures et à 168 heures (une semaine) de mises en contact, et ce en alternant les solutions provenant des francs et celles des euros. Chaque analyse en triplicata consomme environ 5 ml de lixiviat. Nous avons réduit les temps de mesures à quatre minutes par flacon, en limitant la mesure aux seuls éléments Cu, Fe, Ni, et Zn pour la première mesure. Le temps

s'écoulant entre la première analyse et la dernière est d'une heure et trente minutes, ce qui induit une variation de, 6 % sur les temps de contact pour les mesures à 24 h, et de 0.8 % pour celles à 168 h.. Les Tableaux 2 et 3, récapitulent les résultats que nous avons obtenus pour des temps de contact nominaux de 24 h et 168 h, respectivement. Les quantités de Cu, Fe, Ni, Zn libérées dans la solution sont exprimées en milligrammes solubilisés dans le liquide de contact. La seconde colonne de chacun des tableaux donne la sensibilité de la technique.

Elément	Seuil de détection	2€	1€	0.50€	0.20€	0.10€	0.05€	0.02€	0.01€
Cu	0.0001	6.45	5.1	4.8	4.9	3.6	4	2.35	2.7
Fe	0.00012	0.01	0.006	0.005	0.004	0.003	0.003	0.63	0.0015
Ni	0.0001	1.25	0.4	0.002	0.004	0.001	0.0008	0.0005	0.00026
Zn	0.00004	0.78	1.1	0.24	0.27	0.21	0.005	0.0035	0.0038

Elément	Seuil de détection	10F	5F	2F	1F	0.50F	0.20F	0.10F	0.05F
Cu	0.0001	2.3	0.092	0.0058	0.0059	0.005	3.2	2.95	1.95
Fe	0.00012	0.0037	0.006	0.0114	0.0075	0.0028	0.0019	0.0016	0.0017
Ni	0.0001	0.27	2.30	2.35	2.2	1.55	0.080	0.064	0.051
Zn	0.00004	0.01	0.018	0.017	0.015	0.011	0.006	0.004	0.004

Tableau 2 : Quantités, exprimées en mg, de métaux relâchées par des pièces de monnaies euros et francs après 24 heures de lixiviation, et ce dans un volume de 20 ml et avec un pH initial égal à zéro. Dans cette expérience l'étain et l'aluminium n'ont pas été mesurés, afin de limiter la consommation de lixiviat lors de la mesure par ICP.

A un temps d'extraction de 24 h, la libération de nickel par les huit pièces euro analysées représente une masse totale de 1.66 mg, alors que les francs en relâchent plus de 8.8 mg, dans les mêmes conditions. Les dénominations de 0.5F à 5F, de tailles comparables mais contenant 100% de nickel, donnent généralement des résultats assez semblables. La meilleure "performance" pour les pièces bicolores est obtenue par la pièce de 10F qui est un alliage d'aluminium au lieu de zinc. Tous les euros libèrent du cuivre en abondance, presque autant que les pièces de 0.05F, 0.10F et 0.20F, au total 33.9 mg contre 10.5 mg pour les francs. On remarquera l'abondance du zinc dans cinq dénominations de la monnaie européenne, au total 2.6 mg, contre 0.085 mg pour les francs.

L'examen des résultats obtenus après 168 h de lixiviation montre que les pièces de 10F, dont le centre est en nickel pur, et celles de 5, 2, 1 et 0.50F, toutes en nickel pur mais ayant de surfaces différentes (de 5.2 à 15.1 cm²), relâchent des quantités de nickel voisines : de l'ordre de 22 mg, soit dix fois plus que les quantités libérées après seulement 24 h de lixiviation, et il en est pratiquement de même pour les centimes. Il

semblerait que l'on soit proche d'une limite de solubilité. En revanche, les pièces de 1 et 2€ qui ont des tailles proches mais qui ne contiennent que 5 à 25% de nickel (suivant qu'il s'agit de la partie jaune ou argentée), relâchent maintenant *plus* de nickel, dans les mêmes conditions d'examen, et non moins : 27 mg par la pièce de 1€ et 34 mg par celle de 2€. On peut également remarquer les quantités de nickel relativement importantes que relâchent les dénominations de 0.05F à 0.20F. Voisine en taille de la pièce de 1F, la pièce de 0.20F, qui ne contient que 2% de nickel, relâche 0.75 fois autant de ce métal que la pièce 100% nickel. Enfin, la quantité totale de nickel relâchée par les huit dénominations francs est de 135 mg, contre 62 mg pour les euros.

Manifestement, la complexité des réactions électrochimiques mises en jeu rend moins évidente l'hypothèse que, comparativement à une pièce en nickel pur, l'utilisation d'un alliage à teneur réduite en nickel diminuera le taux de nickel dissout, ceci tout au moins dans un milieu fortement acide et pour des temps de contact supérieurs à un jour.

Elément	Seuil de détection	2€	1€	0.50€	0.20€	0.10€	0.05€	0.02€	0.01€
Al	0.0001	0.04	0.04	21	25	16.5	0.1	0.2	0.2
Cu	0.00001	450	200	300	365	220	45	0.45	19
Fe	0.00004	0.22	0.17	0.13	0.11	0.08	280	25.5	37
Ni	0.0001	34	27	0.03	0.26	0.03	0.01	0.02	*
Sn	0.00003	*	*	2	2.1	1.2	*	*	*
Zn	0.00004	110	75	21	25	16	0.05	*	*

Elément	Seuil de détection	10F	5F	2F	1F	0.50F	0.20F	0.10F	0.05F
Al	0.0001	27	0.11	*	*	0.05	42	38	27
Cu	0.00001	350	0.45	0.08	0.07	0.02	560	500	360
Fe	0.00004	0.24	0.04	0.03	0.05	0.02	0.19	0.13	0.2
Ni	0.0001	19	22	22	22	16	15	11	8.5
Sn	0.00003	*	*	*	*	*	*	*	*
Zn	0.00004	0.52	0.11	0.11	0.11	0.67	0.70	0.45	0.32

Tableau 3 : Quantités, exprimées en mg, de métaux relâchées par des pièces de monnaie euros et francs après 168 heures de lixiviation, et ce dans un volume de 20 ml et avec un pH initial égal à zéro.

Les astérisques* dénotent des quantités non détectables.

3.3 Tests à différents pH pour les pièces de 1€, 2€, 2F et 10F

Nous avons restreint la suite de notre étude aux pièces, de taille et en poids comparables, de 1€ et 2€ d'une part, et de 2F et 10F d'autre part. Une solution à pH=2.1 est préparée par ajout de HCl-N, et une quantité de solution de 85 ml, 75 ml, 65 ml, 75 ml est ajoutée aux euros et francs afin d'assurer un rapport liquide sur solide, L/S, de dix. On effectue ensuite des dilutions successives, d'un facteur dix de la solution acide initiale, afin d'obtenir des concentrations en chlore variant d'un facteur dix à chaque dilution et pour chaque série de quatre pièces. Au total, 24 pièces ont été utilisées. Les pH initiaux, mesurés, des solutions mères sont 2.1, 3.05, 4.17, 5.43, 5.7 et 5.63. Les flacons contenant les pièces et la solution de solubilisation sont placés sur la table d'agitation horizontale et dans les mêmes conditions que précédemment. Après 24 heures puis une semaine, on procède à la mesure du pH, tandis qu'un volume, non remplacé, de 5 ml du liquide est prélevé pour chaque analyse par ICP. Les pH ont été relevés à l'aide d'un pH-mètre Acumet modèle 50, dont l'exactitude est de ± 0.03 unité.

Les Figures 1 et 2 résument nos observations à 24 h et à 168 h quant à l'évolution du pH qui accompagne les réactions de solubilisation. On remarque la similitude entre le comportement des solutions en contact avec les pièces de 1€, 2€ et 10F (les pièces bicolores), et qui tranche avec celui de la solution en contact avec la pièce de 2F, en nickel pur. Cette différenciation est surtout visible dans les résultats correspondant à 168 h de lixiviation. Dans le cas de la pièce de 2F, le pH augmente au maximum de 0.5 unités par rapport à

celui correspondant à la concentration initiale en HCl. L'ensemble des pièces bicolores, au contraire, donne lieu à une augmentation d'autant plus forte que le pH initial est faible, atteignant 2.5 à 3 unités pour un pH initial de 2. Cette observation, à elle seule, montre que l'utilisation d'alliages différents (1€ et 2€ ou, d'un alliage et du nickel pur (10F), modifie sensiblement le comportement au contact d'une solution acide en comparaison avec une pièce en nickel pur (2F). Cette constatation, surtout visible pour des temps de contact longs, implique que des conclusions comparatives basées sur des tests au contact long, comme la norme EN 1811, ne seront pas nécessairement d'application pratique quand on s'intéresse à des phénomènes impliquant un temps de contact court, comme la manipulation d'une pièce. Pour toutes les pièces analysées et à pH initial ≥ 5 , on arrive à un pH final de 6 - 6.5, probablement suite à un effet tampon.

Pour chacune des vingt quatre expériences citées ci-dessus nous avons mesuré les concentrations de nickel, cuivre, zinc, fer et aluminium dissous après 24 h et 168 h de lixiviation. Le pH évoluant au cours du temps, nous avons tracé les courbes de concentration des différents métaux en fonction de la concentration initiale de HCl obtenue par dilution de la solution "mère".

Les Figures 3 à 8 présentent les résultats obtenus pour le nickel, le cuivre et le zinc. Quel que soit le métal ou l'acidité initiale considéré, les pièces de 2€ et de 1€ ont un comportement très semblable.

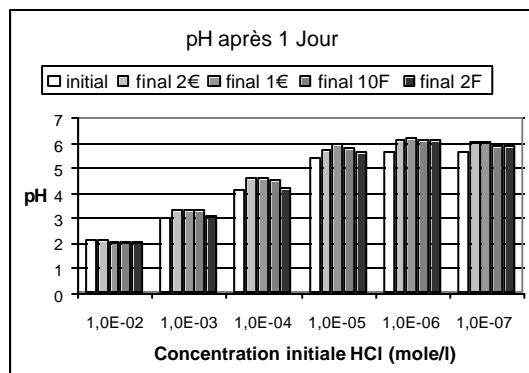


Figure 1 : Evolution du pH mesuré, en ordonnée, en fonction de la concentration initiale en HCl, en abscisse, après 24 h de mise en contact avec des pièces de 2€, 1€, 10F et 2F.

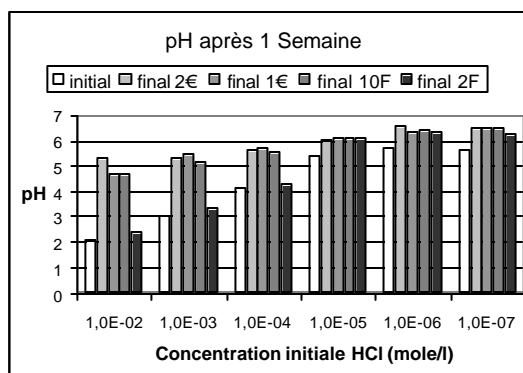


Figure 2 : Evolution du pH mesuré, en ordonnée, en fonction de la concentration initiale en HCl, en abscisse, après 168 h de mise en contact avec des pièces de 2€, 1€, 10F et 2F.

En considérant les résultats pour le nickel, on observe qu'en milieu fortement acide les pièces de 2F, en nickel pur, en libèrent la plus grande quantité. Par contre pour les concentrations de HCl les plus faibles, correspondant à un pH de l'ordre de 6 à 7, ces pièces de 2F libèrent presque dix fois moins de nickel que les pièces de 1 ou 2€, un comportement analogue à celui observé par Pedersen *et al.* [15], et par Lidén et Carter [1].

Manifestement, la couche de passivation protège le métal de manière efficace tant que le milieu n'est pas trop acide, même sur une durée d'une semaine. Néanmoins, pour des pH faibles, cette protection s'estompe, et pour des pH de l'ordre de 3 ou moins, les pièces de 2F libèrent le plus de nickel. On remarque la "résistance" de la pièce de 10F, dont la partie centrale est pourtant en nickel pur, mais qui libère moins de nickel que les euros, la différence pouvant atteindre un facteur cinq à dix dans la zone de pH entre 6 et 7.

Les trois pièces "bicolores" sont constituées principalement de cuivre, et leurs comportements en ce qui concerne ce métal sont similaires, comme le montre les Figures 5 et 6. Pour la pièce de 2F, le cuivre ne peut être présent qu'en tant qu'impureté dans le nickel ou en tant que contaminant en surface, suite au contact journalier avec d'autre monnaies qui en comporte. Pour des concentrations en HCl de l'ordre de 10^{-5} M, ou moins, les euros ne libèrent pas beaucoup plus de cuivre que les pièces de 2 F où ce métal est une impureté. Ceci indique que les deux alliages utilisés dans la fabrication des pièces de 1€ et de 2€ libèrent relativement peu de cuivre par solubilisation. Comme nous le rappellerons ci-dessous, les expériences de manipulation donnent

pourtant lieu à une contamination des mains par le cuivre 5 fois supérieure pour les pièces de 1 et 2 € que pour les francs. Cette différence confirme que frottement contribue de manière importante au transfert des contaminants lors du maniement de la monnaie.

Le zinc rentre dans la seule composition des pièces de 1€ et de 2€. Sa détection dans les pièces de 10F et de 2F provient donc d'impuretés ou de contaminants en surface en analogie avec le cas du cuivre évoqué auparavant. Après 24 h de lixiviation, le zinc est observé aussi bien dans les solutions contenant 2F que dans celles contenant 10F. Après une semaine, le zinc n'est plus détecté dans la solution contenant la pièce de 10F, une explication possible pouvant être liée à des mécanismes de précipitation complexes d'ions doubles.

Comme le montrent les Figures 3 à 8, les trois principaux constituants des pièces examinées se solubilisent à des degrés qui varient relativement peu avec le pH, pour des concentrations initiales de HCl de l'ordre de 10^{-5} M ou moins (pH supérieur à ≈ 5). Dans le Tableau 4, nous avons reporté les quantités de ces métaux mis en solution après 24 h et après 168 h (une semaine), en moyennant les résultats sur les trois pH supérieurs examinés. Les concentrations des Tableaux 3 à 8 ont été multipliées par les volumes de lixiviats concernés : 85ml (2€), 75ml (1€), 65ml (10F) et 75ml (2F) à 24 h, et 5 ml de moins que ces valeurs à 168 h. Nous avons également mesuré la dissolution du nickel pour les pièces de 5F et de 1F, et avons obtenu des valeurs après 24 h proches des 2.9 μg indiqués dans le Tableau 4 pour la pièce de 2F.

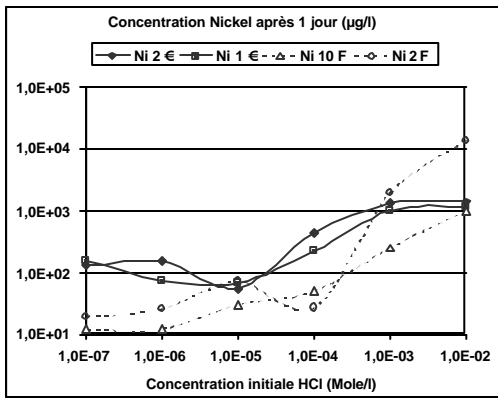


Figure 3 : Evolution de la concentration en nickel dissout en fonction de la concentration initiale en HCl, après une journée de contact avec des pièces de 2€ 1€ 10F et 2F.

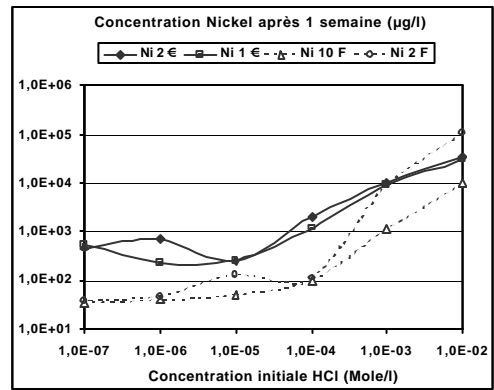


Figure 4 : Evolution de la concentration en nickel dissout en fonction de la concentration initiale en HCl, après une semaine de contact avec des pièces de 2€ 1€ 10F et 2F.

La pièce de 2F avait également été étudiée par Lidén et Carter [1]. Après 2 minutes d'immersion dans 20 ml de sueur artificielle à pH=6.5, ces auteurs avaient trouvé une moyenne de 2.8 µg de nickel en solution, une valeur quasi identique à celle que nous trouvons après 24 h dans une solution de HCl avec un pH similaire. Et après 168 h, Lidén et Carter trouvaient en moyenne 44 µg, alors que nous n'obtenons que 5.3 µg. Il est probable que l'acide lactique, l'urée et l'ammoniac incorporés dans la sueur artificielle favorisent la solubilisation, de sorte que même à pH identique les tests avec de la sueur artificielle libèrent plus de nickel que ceux avec de l'acide chlorhydrique.

Un deuxième phénomène concerne la variation de la vitesse de solubilisation dans le temps. Comme le montre le Tableau 4, aussi bien pour la pièce de 2F que pour celle de 10F, la quantité de nickel solubilisé sur une semaine n'est que deux

fois plus importante que celle obtenue après 24 h, alors que le temps est sept fois plus long. Cette différence implique que la surface des pièces présente des composés facilement solubles qui, proportionnellement, augmente les quantités de nickel libérées sur des temps courts. Cette variation de solubilisation dans le temps peut être appréhendée en comparant les vitesses de solubilisation évaluées à 24 h et à 168 h. Les Figures 9 et 10 illustrent une telle comparaison. Les quantités de métaux libérées après 24 h et après 168 h sont traduites en vitesses moyennées sur ces mêmes périodes, et exprimées dans les deux cas en µg par pièce et par semaine. Ces vitesses moyennes sont beaucoup plus importantes en milieu fortement acide (HCl 10⁻² M) que pour des pH supérieurs à 5. Si on examine les résultats de la Figure 9, qui concernent ce dernier cas, on constate que les vitesses de solubilisation diminuent quand le temps progresse.

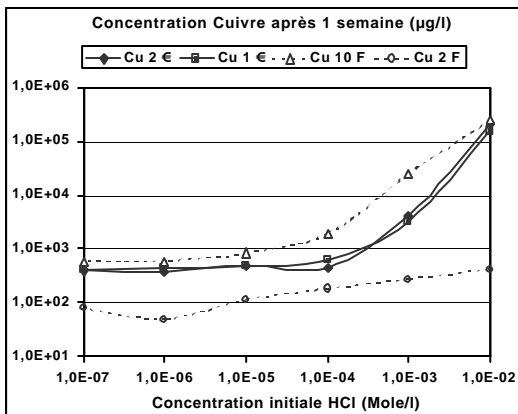


Figure 5 : Evolution de la concentration en cuivre dissout en fonction de la concentration initiale en HCl, après une journée de contact avec des pièces de 2€ 1€ 10F et 2F.

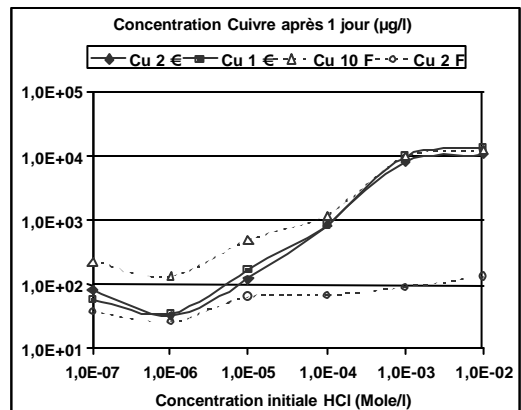


Figure 6 : Evolution de la concentration en cuivre dissout en fonction de la concentration initiale en HCl, après une semaine de contact avec des pièces de 2€ 1€ 10F et 2F.

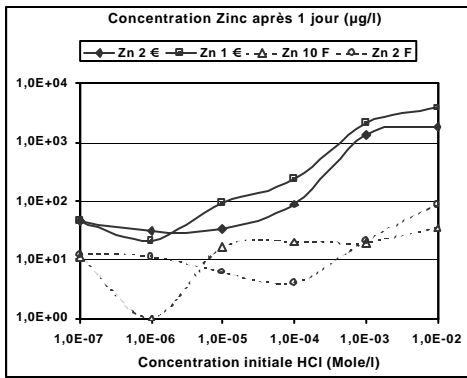


Figure 7 : Evolution de la concentration en zinc dissout en fonction de la concentration initiale en HCl, après une journée de contact avec des pièces de 2€ 1€ 10F et 2F.

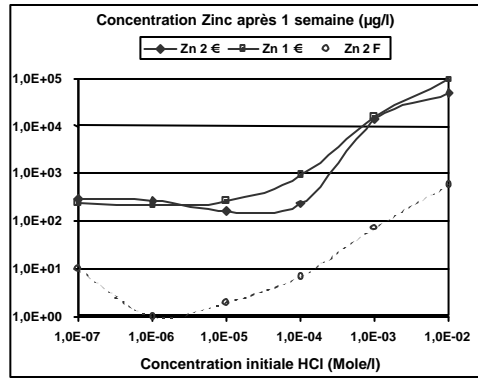


Figure 8 : Evolution de la concentration en zinc dissout en fonction de la concentration initiale en HCl, après une semaine de contact avec des pièces de 2€ 1€ et 2F.

	Ni (24 h)	Cu (24 h)	Zn (24 h)	Ni (168 h)	Cu (168 h)	Zn (168 h)
2€	9.6	6.7	3.1	38.4	34.1	19.3
1€	7.5	6.6	3.9	24.5	31.6	17.1
10F	1.2	18.2	0.6	2.6	42.4	0.05
2F	2.9	3.2	0.7	5.3	5.9	0.3

Tableau 4 : Quantités de métaux, exprimées en µg par pièce, solubilisées après un temps de contact de 24 et de 168 heures, obtenues en moyennant les résultats pour les concentrations en HCl initiales de 10^{-5} , 10^{-6} et 10^{-7} M. Le taux spécifique de solubilisation de nickel pour la pièce de 2F, moyenné sur une semaine, et tenant compte de sa surface géométrique de 12 cm^2 , est de $5.0 \text{ µg/semaine/cm}^2$.

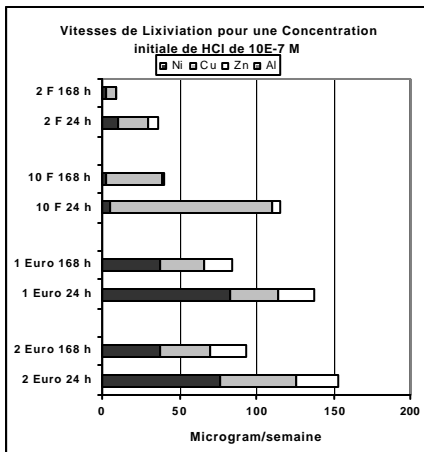


Figure 9 : Vitesses de solubilisation, exprimées en µg par pièce et par semaine, calculées à partir des concentrations mesurées dans le lixiviat après 24 h et après 168 h (1 semaine). Concentration initiale de HCl : 10^{-7} M.

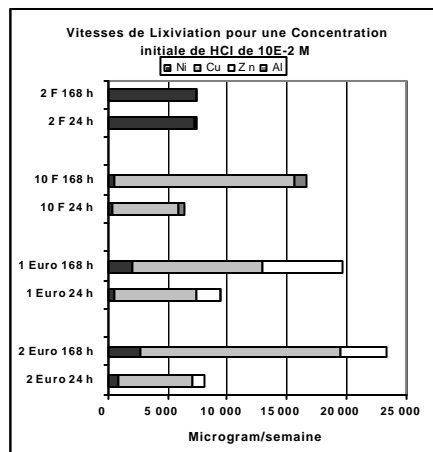


Figure 10 : Vitesses de solubilisation, exprimées en µg par pièce et par semaine, calculées à partir des concentrations mesurées dans le lixiviat après 24 h et après 168 h (1 semaine). Concentration initiale de HCl : 10^{-2} M.

C'est le plus évident pour le cuivre et le zinc dans le cas des 2F, et pour le zinc dans le cas des 10F. Il s'agit de contaminants de surface mis en solution à des temps courts. Les vitesses diminuent également pour les constituants des pièces, ce qui peut être attribué à deux phénomènes : la libération de composés aisément solubles à des temps courts, et le renforcement des couches de passivation à des temps prolongés.

Les comportements sont très contrastés dans un milieu fortement acide. On obtient des vitesses importantes pour les métaux qui sont les constituants des pièces et, à l'exception notable de la pièce de 2F en nickel pur, ces taux subissent un "emballement" en augmentant sensiblement avec le temps. A des temps courts, les pièces restent protégées par leurs couches de passivation, mais dès que celles-ci sont dégradées, la corrosion des

pièces s'accélère. La pièce de 2F, au contraire, montre un taux de solubilisation remarquablement stable dans le temps mais très élevé par rapport à celui observé en milieu faiblement acide : à 24 h, le taux de solubilisation du nickel est 700 fois plus élevé dans une solution de HCl de 10^{-2} M que dans une solution de 10^{-7} M, alors que pour les autres pièces la différence est de l'ordre d'un facteur 10. On peut en conclure que la couche de passivation qui protège la pièce en nickel pur offre une bonne protection à des pH de l'ordre de 5 ou plus, conduisant à des taux de libération de nickel plus faibles que ceux observés pour les euros en particulier, alors que cette couche est rapidement détruite à des pH plus faibles, conduisant ainsi à des taux de solubilisation de nickel nettement plus élevés que ceux observés pour les autres pièces. Ces comportements relativement complexes, avec de fortes influences du pH et des variations sensibles dans le temps, soulèvent des questions quant à la pertinence des tests de lixiviation prolongée pour l'évaluation du risque de contamination lors du maniement des pièces de monnaie. C'est pourquoi nous avons complété

cette étude par des tests de manipulation dont nous rappelons ci-dessous les principaux résultats.

3.4 Résultats des tests de manipulation

Les tests de manipulation ont été effectués avec deux "paniers" de monnaies françaises comportant, 58 pièces francs dans le premier : 27 de 1F, 27 de 2F et 4 de 10F, et 58 pièces euros dans le second : 29 de 1€ et 29 de 2€. La manipulation journalière de la monnaie a été simulée par un comptage des pièces lors duquel celles-ci étaient transférées d'un récipient à un autre, ce qui prenait en moyenne 2min30 pour 58 pièces, soit 2.16 secondes par pièce. Quatorze bénévoles ayant douze occupations différentes ont participé à ces tests. La contamination des trois doigts (pouce, index, majeur) provoquée par la manipulation a été prélevée sur des lingettes, commercialisées pour le nettoyage de la peau de bébés. Ces lingettes ont été ensuite soumises à une lixiviation de 24 h à pH=2, et le lixiviat a été analysé par ICP-OES de manière analogue à ce qui est résumé dans le second paragraphe.

	Ambiant	Manip. F	Manip. €	Lixiv. 2F	Lixiv. 10F	Lixiv. 1€	Lixiv. 2€
Ni	2.9 ± 0.9	0.45 ± 0.24	0.25 ± 0.13	7.3E-05	2.9E-05	1.9E-04	2.4E-04
Cu	8.4 ± 5.0	0.26 ± 0.17	1.3 ± 0.6	7.9E-05	4.6E-04	1.6E-04	1.7E-04
Zn	15 ± 6	0.08 ± 0.08	0.17 ± 0.09	1.8E-05	5.5E-05	9.6E-05	7.7E-05

Tableau 5 : Contamination, exprimée en µg, des doigts provoquée par la manipulation d'une seule pièce (colonnes : "manip.") en comparaison avec celles obtenues à partir des mesures de lixiviation à 24 h (colonnes : "lixiv."), du Tableau 4 en considérant le temps disponible comme égal à la durée moyenne de manipulation d'une pièce, soit 2.16 s. La colonne "ambient" résume les quantités moyennes de métaux présents sur les mains avant la manipulation. Les dispersions reflètent les différences d'une personne à l'autre, et correspondent à l'intervalle de confiance de 90%.

Ces mesures permettent d'évaluer la contamination métallique transférée sur les doigts par la manipulation des 58 pièces de chacun des "paniers" et d'en déduire, en divisant le résultat par 58, la contamination provoquée par la manipulation d'une seule pièce. Les valeurs ainsi obtenues pour le nickel, le cuivre et le zinc sont indiquées dans le Tableau 5. Compte tenu des observations du paragraphe précédent, nous avons estimé que pour évaluer la contribution de la simple lixiviation à cette contamination, les données les plus pertinentes étaient celles obtenues sur le temps le plus court, 24 h, que nous avons étudié, et pour les pH les plus proches de ceux de la sueur. Nous avons donc utilisé les moyennes à 24 h indiquées dans le Tableau 4. La durée du temps de lixiviation pris en compte est celui correspondant à la moyenne du temps nécessaire pour manipuler une seule pièce dans nos tests, soit 2.16 s. Les contaminations par

lixiviation ainsi obtenues sont indiquées dans les quatre dernières colonnes du Tableau 5. Elles sont très faibles en comparaison avec les contaminations provoquées par la manipulation, ce qui conforte notre hypothèse que le frottement provoqué par le maniement de la monnaie est la cause principale de transfert de contamination métallique.

Il faut toutefois reconnaître que si la lixiviation observée sur une durée de 24 h comporte une contribution importante de composés solubilisés à l'échelle de quelques minutes, la comparaison du Tableau 5 pourrait s'en trouver sensiblement modifiée. Il sera par conséquent utile d'étendre les tests de lixiviation vers des temps encore plus courts, et ce afin de quantifier la contribution des composés rapidement solubilisés à la contamination métallique provoquée par la manipulation des pièces de monnaie.

4. Conclusion

Nos mesures de lixiviation en milieu acide montrent que la mise en solution des métaux composant les pièces de monnaie varie fortement en fonction du pH et du degré d'attaque des couches de passivation. A pH initial égal à zéro, et après 24 heures de lixiviation, les euros relâchent cinq fois moins de nickel et trois fois plus de cuivre que les francs, alors que ces rapports sont respectivement de 10.5 et 0.9 après 168 heures de lixiviation. Aux pH proches de la neutralité, la situation est totalement inversée, ce qui fait qu'en se basant uniquement sur les expériences de lixiviation, on pourrait conclure à une aggravation du potentiel toxique de la nouvelle monnaie européenne.

Nos analyses basées sur des tests de manipulation des pièces montrent que la contamination des mains due au frottement est nettement supérieure à celle évaluée à partir des mesures sur des temps longs de la solubilisation dans la sueur. Ce type de test est par conséquent plus approprié à l'évaluation des risques d'allergie potentiels liés aux pièces de monnaie que la norme EN 1811 élaborée pour évaluer la contamination due aux objets se trouvant en contact direct et prolongé avec la peau. Il nous semble utile d'examiner les taux de solubilisation sur une échelle de temps de l'ordre de la minute ou moins, afin d'évaluer la contribution des éléments rapidement solubles à la contamination provoquée par la manipulation.

La contribution relative des métaux transférés lors des manipulations reflète de près la composition de la surface des pièces. L'introduction des différentes pièces d'euro, représente incontestablement un progrès vis à vis de la contamination des mains par le nickel, mais ce au détriment d'une plus forte contribution, que l'on peut estimer à 50 %, des autres métaux, en particulier le cuivre. L'évaluation du risque allergique devrait probablement tenir compte des effets synergiques entre ces métaux.

Remerciements

Nous remercions Mme Damboise du centre de documentation toxicologique Fernand Widal pour son aide dans notre recherche bibliographique.

Ce travail rentre dans le cadre d'une action intégrée, nous en remercions le Comité Mixte Inter-Universitaire Franco-Marocain action 99/186F/SM. Nos remerciements vont également à l'association Scientartphie pour son soutien financier. Nous tenons à exprimer notre gratitude à Mme Janine Fournier pour sa disponibilité et son intérêt sans relâche.

Références

- [1] C. Lidén, S. Carter, Contact Dermatitis, 44 (2001) 160.
- [2] T. Schäfer, E. Böhler, S. Ruhdorfer, D. Wessner, B. Filipiak, H. E. Wichmann, J. Ring, Allergy, 56 (2001) 1192.
- [3] T. Menné, The Science of total Environment 148 (1994) 275.
- [4] R. J. G. Rycroft, P. Frosch, T. Menné (éditeurs), Textbook of Contact Dermatitis, 3^e édition, Springer-Verlag, Berlin, sous presse.
- [5] Journal Officiel de la Communauté Européenne JO CE L 188 (1994) 1.
- [6] Journal Officiel de la Communauté Européenne JO CE C 205 (1999) 5 : EN 1810 (1998), EN 1811 (1998), EN 12472. (1998).
- [7] B. Molloy, Presentation at the International Nickel Study Group - Environmental and Economics Committee Meeting, Stockholm Nov. 8, 2001.
- [8] W. Aberer, Contact Dermatitis, 4 (2001) 254.
- [9] CSTE Opinion October 24, 1997. Voir: http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/oldcomm5/ut01_en.html.
- [10] Européenne Communauté EC 975/98: JO CE L 139 (1998) 6, amendé par EC 423/1999 : JO CE L 52 (1999) p.2.
- [11] Le Quotidien du Médecin N° 7022 du 02/12/2001, p.22.
- [12] La voix du Nord du 10/12/2001.
- [13] Taipei Times On-line Edition, 25/11/2001.
- [14] La Lettre Baromédic de la Veille pharmaceutique N° 34 du 17 décembre 2001.
- [15] N. B. Pedersen, S. Fregert, P. Brodelius, B. Gruvberger, Acta Dermatovener, 54 (1974) 23.
- [16] P.-G. Fournier, T. R. Govers, J. Fournier, M. Abadi, CR Acad. Sciences, sous presse (2002).
- [17] K. Dien, C. Lentner, tables scientifiques de Geigy, editeur Ciba-Geigy SA. Bâle suisse septième édition (1973).
- [18] M. Pourbaix : a) Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, England, 1966; b) Leçons en Corrosion électrochimique, Centre Belge d'Etude de la Corrosion (CEBELCOR) 1975, c) Thermodynamique des Solutions aqueuses diluées. Représentation graphique du rôle du pH et du Potentiel, Thèse Delft 1945, réimprimée en 1963 par CEBELCOR.
- [19] Internal Corrosion of Water Distribution Systems, publié par American Water Work Association Research Foundation et DVGW-Technologiezentrum Wasser, 1996-ISBN 0-89867-759-9.
- [20] H.A. Van der Sloot, L. Heasman, Ph. Quevaullier, Harmonization of Leaching /extraction Tests, Elsevier 1997, ISBN 0-444-82808-7.
- [21] Emilie Brun, AFNOR, Communication privée.
- [22] Collection numismatique de Monsieur Romain Petel.
- [23] O. Varennes, Thèse de Docteur en Science, Université de Paris-Sud, Orsay, Septembre 2000.
- [24] S. Wöhr, W. Hemmer, M. Focke, M. Götz, R. Jarish, J. Am. Acad. Dermatology, 45 (2001) 863.