

Contamination par le nickel et d'autres métaux lors de la manipulation des pièces de monnaie – comparaison entre francs français et euros

P.-G. Fournier^{a*}, T.R. Govers^{a,b}, J. Fournier^a, M. Abani^c

^a Laboratoire de spectroscopie de translation, Université Paris-Sud, Bâtiment 478, 91405 Orsay, France

^b Aecono Consulting, 59, rue de Prony, 75017 Paris, France

^c Département de physique, faculté des sciences, Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc

Reçu le 1^{er} mars 2002 ; accepté le 26 juin 2002

Note présentée par Pierre-Gilles de Gennes.

Résumé

L'introduction de l'euro a renouvelé l'intérêt porté aux allergies dues au nickel. Nous montrons que la manipulation d'une pièce de monnaie ancienne en nickel libère en moyenne 0,45 µg de nickel, 0,26 µg de cuivre et 0,08 µg de zinc, alors qu'un euro récent en alliage de nickel libère 0,25 µg de nickel, 1,3 µg de cuivre et 0,17 µg de zinc. Ces contaminations, favorisées par le frottement, diffèrent de celles obtenues à l'aide du test EN 1811 de solubilisation dans la sueur artificielle. L'évaluation du risque allergique suite à l'introduction de l'euro devrait probablement tenir compte d'une synergie éventuelle entre ces métaux. *Pour citer cet article* : P.-G. Fournier et al., *C. R. Physique 3 (2002) 749–758*. © 2002 Académie des sciences/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

allergie / nickel / cuivre / zinc / monnaie / franc / euro

Contamination by nickel and other metals resulting from the manipulation of coins – comparison between French francs and euros

Abstract

The introduction of the euro has revived the interest for potential nickel allergies. We show that the handling of a single used nickel coin releases an average of 0.45 µg of nickel, 0.26 µg of copper and 0.08 µg of zinc, whereas a euro coin composed of nickel alloys releases 0.25 µg of nickel, 1.3 µg of copper and 0.17 µg of zinc. These levels of contamination, favored by friction during handling, differ from those obtained on the basis of the EN 1811 test applicable to solubilisation in artificial sweat. The evaluation of allergy risks following the introduction of the euro may require the consideration of potential synergies between the metals mentioned above. *To cite this article*: P.-G. Fournier et al., *C. R. Physique 3 (2002) 749–758*. © 2002 Académie des sciences/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

allergy / nickel / copper / zinc / coin / franc / euro

* Correspondance et tirés à part.

Adresse e-mail : paul-guy.fournier@stim.u-psud.fr (P.-G. Fournier).

Abridged English version

Prompted by the revived interest in potential nickel allergies following the introduction of the euro [1–14], we have compared contamination by Ni, Cu, Fe, Zn and Al due to the manipulation of 1 and 2 € coins with that due to French francs. Their characteristics are summarized in Table 1. A complementary study on leaching in acidic solutions is described in reference [15].

Friction provoked by the handling of coins should contribute significantly to the transfer of contaminants [16], whether present as compounds soluble in human sweat [17] or as particulates [18]. Manipulation tests incorporating a measure of the metals transferred to the hands should then be more relevant than the normalized test EN 1811, applicable to objects in prolonged contact with the skin [2,8].

Early 2002, 58 euro coins (29 of each 1 € and 2 € denomination) and 58 pieces of 1 franc (27), 2 francs (27) and 10 francs (4) were collected from circulation. Volunteers counted each set of 58 pieces while transferring them from one recipient to another, or ‘played’ with the coins by agitating them during five minutes. Before each test, the inner surfaces of the thumb, index and middle finger were wiped with a 14 cm × 20 cm ‘wipe’ commercialized for the cleansing of babies’ skin. This preliminary step removed ‘ambient’ metallic contamination, and allowed its evaluation. After each of the subsequent ‘counting’ or ‘playing’ tests, the three fingers were wiped with a new ‘wipe’. Metals were analyzed by ICP-OES [19] following 24 h extraction at pH = 2. Verification measurements are summarized in Tables 2 and 3. Wiping with one single ‘wipe’ removes more than 90% of the metals from the fingers.

The average amounts of metals measured after each type of test are listed in Table 4. The numbers of participants are indicated in brackets, while the 90% confidence limits reflect differences between individuals. Fig. 1 compares the average abundances obtained after minor correction for metals contained in the ‘wipe’ and for 90% sampling efficiency, with the surface compositions of the two sets of coins deduced from Table 1. The corrected ‘counting’ data, considered representative of common handling, are listed in Table 3, together with the pro-rata corresponding to the handling of a single coin. Copper contamination by the francs, analogous to observations in [2] and [14], probably reflects transfer to their surface by contact with copper-containing coins. The nickel contamination due to the euro coins is lower than that due to the francs by a factor 1.8, whereas a factor 6 could have been hoped for on the basis of the respective surface compositions. Possibly, the incorporation of two different alloys in the euro enhances deterioration of their surface by electrochemical corrosion.

The nickel contamination listed in Table 5 is much higher than that obtained by applying a time scale ratio (seconds as compared to one week) to measurements based on EN 1811 [2,8], but is consistent with the data of reference [14] which analyzes the water used to wash the hands after manipulation of similar coins. This supports the relevance of determining metal contamination in tests simulating the daily handling of coins.

The variability in ‘ambient’ metallic contamination observed when comparing individuals with different occupations, illustrated by Fig. 2, is much reduced when considering the proportions between the different metals, as illustrated by Fig. 3. Daily activities, on a time-scale of a few hours, presumably result in a distribution of these contaminants representative of the living environment.

The present data, relevant to almost new 1 and 2 € pieces, imply that the introduction of the euro has reduced nickel contamination due to the handling of coins mainly because all denominations other than those of 1 and 2 €, are nickel-free. The enhanced contamination, mainly by copper, and to a lesser extent by zinc, may require consideration of synergistic effects in the evaluation of allergic risks [20,21].

1. Introduction : l’euro est-il « nickel » ?

Le nickel est un métal possédant des propriétés physiques et chimiques intéressantes pour de nombreuses applications [1]. Il peut, cependant, provoquer des réactions allergiques de la peau, certains auteurs estimant

que dans les pays industrialisés plus de 10 % de femmes et plus de 2 % des hommes souffrent de manière plus ou moins sévère de cette allergie [2–6].

Dès 1994, la Communauté Européenne adopta une directive interdisant, entre autre, l'utilisation du nickel dans des objets destinés à entrer en contact direct et prolongé avec la peau si le taux de libération dépasse $0,5 \mu\text{g}$ par cm^2 et par semaine [7], la norme EN 1811 [8] précisant la méthodologie des mesures. Cette directive ne mentionne pas les pièces de monnaies, dont la manipulation représente bien un contact direct, mais qui n'est pas continu dans le sens visé par la directive.

Lors des travaux préparatifs à l'introduction de la monnaie unique, la Commission Européenne, soucieuse du risque allergique potentiel, chargea la CSTE (Commission Scientifique pour la Toxicité et l'Ecotoxicité) d'examiner si l'incorporation de nickel dans les pièces en euros pouvait provoquer des problèmes de santé parmi les consommateurs ou parmi des travailleurs manipulant ces pièces dans le cadre de leur travail. Bien que les taux de libération de nickel trouvés pour des prototypes de la pièce de 2 € en utilisant des mesures conformes à la norme EN 1811 [8] se situaient entre 23 et $65 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{semaine}^{-1}$, soit jusque 100 fois plus que la limite de $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{semaine}^{-1}$ imposée par la « directive nickel » [7], la CSTE conclut que très peu de cas allergiques pouvaient être attribués aux pièces de monnaie déjà en circulation, et que les pièces en euros comportant des alliages de nickel ne devraient pas poser de risque accru puisque leur taux de libération de nickel était similaire aux pièces préexistantes [9]. La réglementation EC 975/98 [10], néanmoins, limite l'utilisation du nickel aux deux seules dénominations supérieures : les pièces de 1 € et de 2 €. Leur structure est relativement complexe et confère à chacune de ces pièces des caractéristiques magnétiques distinctes, qui facilitent leur reconnaissance par des distributeurs automatiques. Les pièces de 1, 2 et 5 cents sont en acier cuivré, les pièces de 10, 20 et 50 cents sont en alliage « or nordique » à base de cuivre, d'aluminium, de zinc et d'étain (Cu89Al5Zn5Sn1), donc également sans nickel. Le Tableau 1 regroupe ces caractéristiques.

La décision d'incorporer du nickel dans les pièces de 1 € et de 2 € fut l'objet d'une nouvelle mise en question à la suite d'un article publié par des chercheurs suédois et britannique en 2001 [2]. Il fut l'objet d'un communiqué de presse diffusé le 23 novembre 2001 par l'agence Reuter sous le titre inquiétant « Euro Coins could cause Skin Disease ». Un abrégé des conclusions de l'étude de Lidén et Carter [2] se retrouva ainsi sur des centaines de télécopieurs à travers le monde, donnant lieu à des articles dans des journaux aussi divers que Le Quotidien du Médecin, La Voix du Nord ou le Taipei Times [11–13], parmi d'autres.

Tableau 1. Caractéristiques des pièces utilisées dans les tests de manipulation. Les surfaces apparentes ont été calculées à partir des diamètres et épaisseurs nominaux. Elles comprennent la tranche des pièces, mais ne tiennent pas compte de leur relief.

Table 1. Characteristics of the coins used in these tests. The apparent surface areas have been calculated from the diameters and the nominal thicknesses at the edges of the coins, and ignoring the relief.

	Dénomination	Apparence	Composition	Surface apparente (cm^2)
Francs	1 F ; 2 F ; 5 F	argenté	nickel pur	10,4 ; 12,6 ; 15,2
	10 F « Génie »	anneau extérieur jaune	alliage cupro-nickel Cu92Al6Ni2	5,63
		partie centrale argentée	nickel pur	4,12
Euros	1 €	anneau extérieur jaune	laiton de nickel Cu75Zn20Ni5	5,92
		partie centrale argentée	alliage cupro-nickel Cu75Ni25 coeur Ni pur	4,28
	2 €	anneau extérieur argenté	alliage cupro-nickel Cu75Ni25	7,11
		partie centrale jaune	laiton de nickel Cu75Zn20Ni5	5,09
			coeur nickel pur	

Dans une partie de leur étude, Lidén et Carter [2] utilisent la norme EN 1811 : les pièces de monnaie sont baignées dans de la «sueur artificielle» à 30 °C pendant une semaine, la solution étant ensuite analysée pour déterminer la quantité de nickel mise en solution. Parmi les 12 types de pièces ainsi examinées, celles composées de cupronickel Cu75Ni25 libèrent le plus de nickel : de 16,3 à 45,2 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{semaine}^{-1}$ alors que la pièce française de 1 F, pourtant en nickel pur, en libère nettement moins : de 2,26 à 6,24 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{semaine}^{-1}$. En 1974, Pedersen et al. [14] avaient déjà trouvé que les couronnes suédoises en alliage Cu95Ni5 ou Cu75Ni25, immergées dans de l'eau ou dans de la sueur artificielle, relâchaient beaucoup plus de nickel que des échantillons métalliques revêtus de nickel pur. Ces résultats paradoxaux, montrant en fait la supériorité du nickel pur sur ses alliages, laissent supposer des réactions électrochimiques ou des phénomènes de complexion, et nous ont conduits à examiner les phénomènes de lixiviation en utilisant des solutions de HCl sans autre adjuvant, mais en contrôlant plus systématiquement le rapport massique liquide/solide ainsi que le pH, comme il est décrit dans la référence [15].

En nous inspirant de la conclusion du laboratoire de la police de Londres «metal traces were best removed by mechanical action rather than by any solvation process» [16], il nous est apparu que le frottement mécanique que provoque la manipulation d'une pièce de monnaie doit contribuer de manière significative au transfert des contaminants, qu'ils soient présents sous forme de composés solubles dans la sueur [17] ou sous forme de poussières [18]. Les composés et les poussières transférées peuvent rester sur la main pendant des temps prolongés, voir ingérés, et ainsi donner lieu à des allergies ou d'autres effets indésirables. Ces considérations nous ont conduits à la conclusion que, pour évaluer les risques allergiques potentiels dus à la manipulation de pièces de monnaie, un test qui incorpore une étape de manipulation, suivi de l'analyse des métaux déposés sur la main, devrait donner une image plus représentative que le test normalisé EN 1811 [8], plus adapté à des transfert par solvation.

Dans ce qui suit, nous illustrons les possibilités d'une telle approche par une étude comparative entre les pièces françaises en nickel pur circulant au début de 2002, et les nouvelles pièces de 1 € et 2 €. Les principales caractéristiques des pièces utilisées sont résumées dans le Tableau 1.

2. Protocole expérimental

Dès la deuxième semaine 2002, 58 pièces de 1 € (29) et de 2 € (29) d'une part et 58 pièces de 1 F (27), 2 F (27) et 10 F (4) d'autre part furent collectés chez une vingtaine de commerçants. Ces pièces ont ensuite été conservées dans deux récipients en polypropylène fermés. Elles ont été manipulées dans le cadre de cette étude sur une période de deux mois sans faire l'objet d'autres précautions.

Il a été demandé à quatorze bénévoles (tous droitiers) d'effectuer deux types de manipulation :

- compter 58 pièces, soit en euros soit en francs, en les transférant d'un récipient dans un autre, ce qui prenait entre deux minutes et trois minutes, suivant les individus ;
- jouer avec les pièces pendant cinq minutes, en plongeant la main dans le récipient et en agitant les pièces.

Au début de chaque test, et sans consigne de propreté préalable, les faces intérieures du pouce, de l'index, et du majeur de la main droite sont essuyées avec une lingette en fibres de cellulose mesurant 14 cm × 20 cm. Les lingettes utilisées sont vendues en grande surface et sont destinés au nettoyage et au rafraîchissement de la peau des bébés. Elles sont légèrement imbibées de lanoline et contiennent un complexant de métaux, l'EDTA. Ce premier essuyage est destiné à éliminer la contamination métallique préalable à la manipulation des pièces, tout en permettant d'en évaluer l'importance. Les résultats correspondants seront désignés par «ambiant». La personne procède ensuite à la manipulation des pièces, après quoi les trois doigts sont essuyés avec une nouvelle lingette. Les résultats obtenus seront désignés «comptage» ou «jeux», suivant le cas.

Les lingettes utilisées sont introduites individuellement dans des flacons normalisés pour l'analyse chimique à haute sensibilité et recouvertes de 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de qualité analytique à pH 2. Après 24 h de mise en contact à 30 °C, on prélève un échantillon de 5 ml de la solution et

celui-ci est analysé par ICP-OES ('Inductively coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy') comme il est décrit dans la référence [19]. Les métaux dosés de cette façon sont le nickel, le cuivre, le fer, le zinc et l'aluminium, des mesures préliminaires ayant établi que d'autres métaux (cobalt, chrome, manganèse, plomb, titane) étaient soit non-détectables, soit présents en quantités très inférieures [15].

Le Tableau 2 montre les résultats obtenus lors de la mesure du « blanc » c'est-à-dire la moyenne des résultats obtenus pour sept lingettes n'ayant pas servi. Il montre également les résultats d'une lingette ayant servi dans un test « comptage », après des temps d'extraction de 24 h, 60 h et 84 h. Les quantités des différents métaux sont exprimées en µg par lingette, et les dispersions donnent l'intervalle de confiance de 90 %. Les chiffres dans la colonne « blanc » montrent que les lingettes libèrent des traces de métaux, dont nous avons tenu compte dans l'interprétation des résultats. Les colonnes suivantes montrent que le prolongement du temps d'extraction ne produit pas d'augmentation significative des quantités de métaux que l'on déduit des analyses, et nous avons donc adopté un temps d'extraction de 24 h pour l'ensemble des tests de manipulation.

Nous avons évalué l'efficacité du prélèvement par essuyage en comparant, dans un test de comptage, les quantités de métaux recueillies quand les doigts sont successivement essuyés avec trois lingettes différentes. On en déduit que l'essuyage avec une seule lingette prélève plus de 90 % de la contamination provoquée par le comptage des pièces. En dépit de cette efficacité, il subsiste, après plusieurs prélèvements avec des lingettes neuves, une contamination légèrement supérieure au « blanc » comme le montrent les mesures de type « ambiant » du Tableau 3. Il s'agit vraisemblablement d'une contamination qui est extraite des pores de l'épiderme et dont l'efficacité de prélèvement par essuyage est faible par rapport à celle de la contamination plus superficielle.

Tableau 2. Mesures de vérification. La deuxième colonne donne la moyenne des résultats obtenus pour la mesure « à blanc » de sept lingettes différentes. Les colonnes 3 à 5 représentent des mesures obtenues dans un test de type « comptage » avec 29 pièces de 1 et autant de 2 €, en variant le temps d'extraction de la lingette de prélèvement. La dernière colonne en donne les moyennes. Toutes les valeurs sont en µg, et les incertitudes correspondent à l'intervalle de confiance de 90 %.

Table 2. Test measurements. The second column gives the mean of the 'control' data from seven different 'wipes'. Columns 3 to 5 give the results obtained from the 'counting' tests with 29 1 € and 29 2 € coins, varying the extraction times of the 'wipe'. The last column gives the mean values. All values are in µg, and the errors correspond to the 90% confidence limits.

	Blanc	Compt., 24 h	Compt., 60 h	Compt., 84 h	Compt. Moy.
Ni	0,09 ± 0,08	19,6	24,1	23,4	22,4 ± 2,3
Cu	1,8 ± 0,5	92,8	98,2	97,8	96,3 ± 2,9
Fe	1,7 ± 0,3	4,6	4,4	4,1	4,4 ± 0,2
Zn	3,0 ± 0,2	14,6	15,1	13,7	14,5 ± 0,7

Tableau 3. Mesures successives lors d'un test « ambiant » avec trois lingettes neuves, exprimées en µg par lingette. La dernière colonne rappelle la valeur moyenne du « blanc ».

Table 3. Successive measurements during an 'ambient' test with three new 'wipes', expressed in µg per 'wipe'. The last column gives the mean value for 'control' data.

Lingette N°	1	2	3	Moyenne 2&3	Blanc
Ni	0,3	0,3	0,5	0,4 ± 0,2	0,09 ± 0,08
Cu	4	5,6	2,1	3,8 ± 2,5	1,8 ± 0,5
Fe	2,6	1,5	2,2	1,9 ± 0,5	1,7 ± 0,3
Zn	6,9	5,1	5,5	5,3 ± 0,3	3,0 ± 0,2

Tableau 4. Quantités moyennes de métaux mesurées sur les lingettes de prélèvement lors des tests de manipulation. Les dispersions représentent les intervalles de confiance de 90 %. Les nombres de personnes ayant participé aux tests figurent entre parenthèses. Les quantités sont exprimées en μg .

4. Mean values of metal concentrations measured on the 'wipes' during manipulation tests. The errors represent the 90% confidence limits. The number of people measured in each test is given in brackets. The values are in μg .

	Ambiant (12)	Comptage F (12)	Jeux F (2)	Comptage € (11)	Jeux € (2)
Nickel	$3,1 \pm 0,8$	$24,0 \pm 13,0$	$115,9 \pm 95,6$	$13,5 \pm 6,7$	$51,9 \pm 22,4$
Cuivre	$11,4 \pm 3,5$	$18,1 \pm 8,2$	$70,3 \pm 27,6$	$74,0 \pm 32,4$	$240,0 \pm 126,7$
Fer	$11,0 \pm 3,0$	$5,2 \pm 2,0$	$8,2 \pm 1,4$	$5,6 \pm 2,1$	$3,8 \pm 1,0$
Zinc	$18,8 \pm 5,8$	$10,9 \pm 6,3$	$10,6 \pm 2,0$	$15,6 \pm 4,6$	$29,0 \pm 13,2$
Aluminium	$13,6 \pm 2,9$	$7,1 \pm 4,0$	$10,8 \pm 2,3$	$7,9 \pm 4,3$	$4,0 \pm 1,6$

3. Résultats et discussion

Le Tableau 4 résume les quantités moyennes obtenues dans les différents tests pour les principaux métaux qui entrent dans la composition de l'ensemble des pièces en euros. Le signal de l'étain est systématiquement inférieur à la limite de détection et n'est pas indiqué. Les quantités sont exprimées en μg et représentent celles détectées sur la lingette de prélèvement après la manipulation des 58 pièces en euro ou en francs. Le nombre de participants aux différents tests est indiqué entre parenthèses et les dispersions affichées, qui traduisent principalement la variabilité d'une personne à une autre, correspondent à l'intervalle de confiance de 90 %. Comparée à la contamination « ambiante », la manipulation des pièces augmente fortement la quantité de cuivre et de nickel sur les doigts. Pour les pièces en francs, la contribution principale est celle du nickel, pour les euros c'est celle du cuivre. Le test de type « jeux » provoque le plus de frottements, y compris entre les pièces, et donne lieu à une contamination nettement accrue.

La Fig. 1 compare l'abondance relative des métaux analysés dans les différents tests avec la répartition de ces métaux en surface des pièces manipulées dans les « paniers ». On a tenu compte des surfaces respectives des parties périphériques et centrales des pièces bicolores, de la composition des alliages utilisés en surface (Tableau 1), et de la répartition des différentes dénominations dans les « paniers » soumis à manipulation. Les données « brutes » du Tableau 4 y ont été corrigées en soustrayant la faible contribution persistante mentionnée ci-dessus, et en tenant compte de l'efficacité de prélèvement de 90 %, tant pour nettoyage initial que pour l'essuyage de prélèvement. On obtient ainsi la quantité de métaux transférée sur les trois doigts par la manipulation des pièces. Pour les pièces en euro, on constate une excellente corrélation entre les contributions relatives du nickel, du cuivre et du zinc recueillies sur les mains et leurs rapports de concentration relative en surface. Les pièces en francs, plus usagées, transfèrent également du fer et du zinc, alors que ces métaux ne rentrent pas dans la composition des pièces manipulées, ainsi que des quantités proportionnellement importantes de cuivre. Ceci résulte vraisemblablement de leur contamination par d'autres pièces au cours de leur utilisation journalière. Pedersen et al. [14] ainsi que Lidén et Carter [2] avaient constaté un phénomène analogue en observant que les billets de banque et des pièces qui ne contenaient pas de nickel à l'origine, en accumulaient au cours de leur utilisation.

Dans le Tableau 5 nous avons repris les données « comptage » du Tableau 4, considérées comme représentatives de la manipulation habituelle de la monnaie, ainsi que celles de la contamination « ambiante », en appliquant les corrections relativement mineures que nous venons d'exposer. Les colonnes 4 et 6 donnent les contaminations calculées au prorata pour le comptage d'une pièce. En supposant que le nombre de pièces de monnaie manipulées dans la vie quotidienne, entre deux lavages des mains, est de l'ordre de dix, la comparaison de la contamination « ambiante » avec les colonnes 4 et 6 permet de conclure que, pour le nickel et le cuivre, la manipulation des pièces de monnaie contribue de manière significative,

Figure 1. Proportions moyennes des métaux présents dans les différents tests indiqués, en comparaison avec la répartition des métaux en surface des pièces constituant les « paniers » de francs et d’euros manipulés.

Figure 1. Mean level of metals present in the different tests, compared with the metals on the surface of the coins in the ‘basket’ of francs or euros.

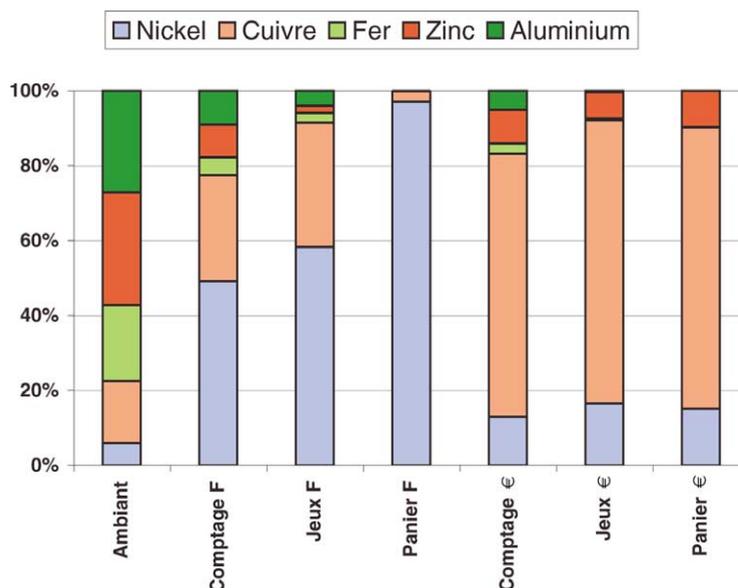


Tableau 5. Quantités moyennes de métaux transférées sur trois doigts d’une main lors du comptage d’un « panier » de 58 pièces en francs ou de 58 pièces de 1 et 2 €. Les colonnes 4 et 6 donnent le prorata pour la manipulation d’une seule pièce. La colonne 2 rappelle la contamination « ambiante » des trois doigts. Toutes les quantités sont en µg. Les dispersions correspondent à l’intervalle de confiance de 90 %.

Table 5. Mean values of metals transferred to the 3 fingers of one hand during the ‘counting’ of either 58 franc coins, or 58 1 and 2 euro coins. Columns 4 and 6 give the prorata value for a single coin. Column 2 gives the ‘ambient’ contamination of three fingers. All values are in µg. The errors represent the 90% confidence limits.

	Ambiant	Comptage F	1 pièce F	Comptage €	1 pièce €
Ni	2,9 ± 0,9	26 ± 14	0,45 ± 0,24	14 ± 7	0,25 ± 0,13
Cu	8,4 ± 5,0	15 ± 10	0,26 ± 0,17	77 ± 36	1,3 ± 0,6
Fe	10 ± 3	3 ± 2	0,05 ± 0,04	3 ± 2	0,06 ± 0,04
Zn	15 ± 6	5 ± 5	0,08 ± 0,08	10 ± 5	0,17 ± 0,09
Al	14 ± 3	5 ± 4	0,09 ± 0,08	6 ± 5	0,10 ± 0,08

sinon dominante, à la contamination « ambiante » des doigts habituellement utilisés dans le maniement de la monnaie. Pour le fer, le zinc et l’aluminium d’autres sources sont vraisemblablement plus importantes.

On peut comparer les quantités de nickel transférées lors de la manipulation des pièces avec celles qu’on peut déduire des expériences de solubilisation dans la sueur artificielle. En utilisant le taux maximum de $65,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{semaine}^{-1}$ cité par Lidén et Carter [2] pour un volume de liquide de 11 ml, manifestement supérieur à la quantité de sueur présente sur les doigts, on évalue à $0,003 \mu\text{g}$ la quantité de nickel solubilisée pour une pièce de 11 cm^2 pendant le temps moyen de 2,6 secondes nécessaire à la manipulation d’une pièce dans nos expériences. Ce chiffre est inférieur de deux ordres de grandeur à ceux que nous observons (voir Tableau 5). Cette différence confirme que le test EN 1811 n’est pas adapté à ce problème particulier. Par contre, les résultats obtenus par Lidén et Carter [2] pour un temps de solubilisation court semblent plus représentatifs, les $2,76 \mu\text{g}$ de nickel facilement soluble qu’ils évaluent pour une pièce de un franc se rapprochant des $0,45 \mu\text{g}$ que nous mesurons pour une seule manipulation. Si la contamination provoquée par la manipulation comporte une fraction relativement importante de composés facilement solubles, des

tests de solubilisation à court terme devraient donner des résultats proches du test de manipulation. Des expériences sont en cours afin de vérifier cette hypothèse.

Pedersen et al. [14] avaient évalué la contamination des mains par le nickel en analysant l’eau utilisée lorsque les personnes examinées se lavaient les mains. Les pièces de monnaie manipulées étaient des couronnes suédoises, de surface (11,2 cm²) similaire aux pièces de 1 € (10,2 cm²) et de 2 € (12 cm²). La manipulation consistait en un comptage pendant cinq minutes, ce qui est environ le double du temps pris par les participants à notre étude. Pour un premier groupe de 13 personnes où les pièces avaient été préalablement rincées avec de l’éther éthylique, la contamination moyenne en nickel était de 32 µg. Pour un deuxième groupe, ayant compté des pièces sans rinçage préalable, la moyenne était de 37 µg. Ces données se comparent favorablement aux valeurs du Tableau 5, soit 26 µg pour les francs et 14 µg pour les pièces de 1 et 2 €, compte tenu d’un temps de comptage environ deux fois plus court dans nos expériences. Des chiffres voisins sont obtenus pour des couronnes contenant entre 5 et 25 % de nickel et les euros ayant une teneur de nickel en surface de 11,3 % (1 €) et de 16,5 % (2 €).

La contamination en nickel due aux pièces de 1 et de 2 € est inférieure à celle provoquée par les pièces en francs. La réduction, d’un facteur 1,8 (cf. Tableau 5), est cependant nettement moins forte que le facteur 6 que l’on pourrait attendre sur la base des compositions en surface des pièces (Tableau 1). Il est possible que la passivation et le polissage des francs au fil de leur vieillissement réduise la surface effective d’abrasion de nickel, et il sera utile de vérifier ce phénomène s’applique aux euros lorsqu’ils auront été en circulation depuis plusieurs mois ou années. Mais il est également plausible que la détérioration des états des surfaces dus à la corrosion soit plus forte pour les alliages qui composent les pièces de 1 et de 2 euros que pour le nickel. Les résultats de nos expériences de lixiviation indiquent également que l’utilisation de deux alliages différents favorise la corrosion électrochimique en surface [15].

Les quantités de métaux détectées sur les mains avant la manipulation des pièces, diffèrent sensiblement d’une personne à une autre, ainsi que l’illustrent les résultats individuels de la Fig. 2 : le total des cinq

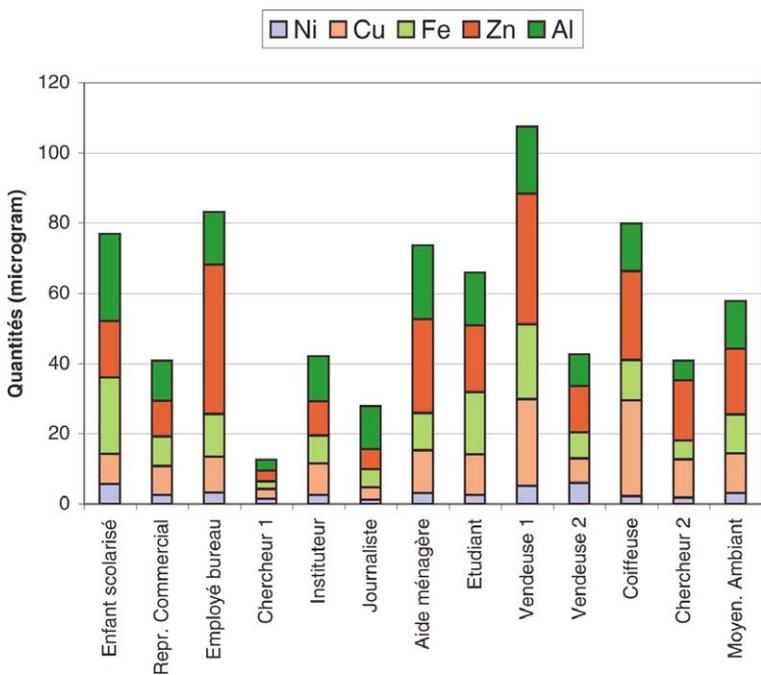
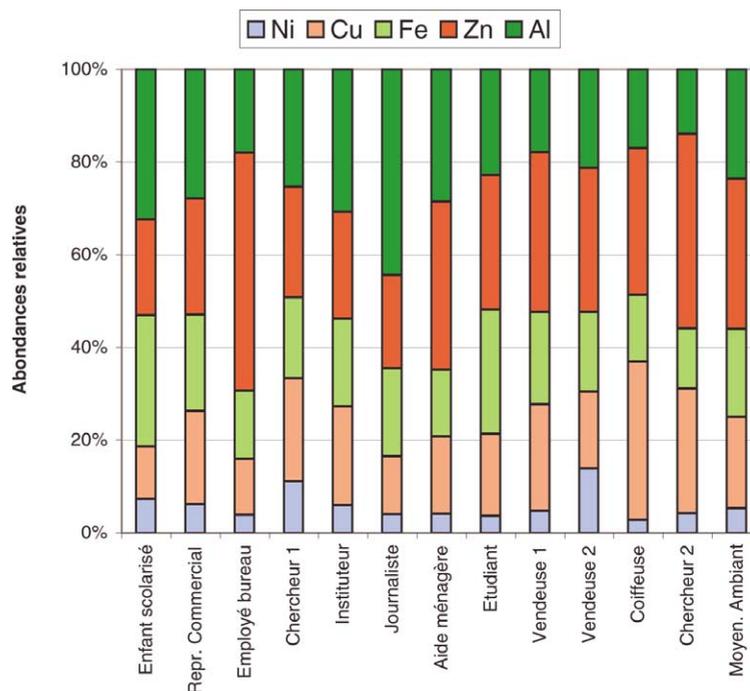


Figure 2. Quantités de métaux détectés sur la lingette du prélèvement « ambient » pour chacune des 12 personnes ayant participé à ce test. La moyenne des mesures est représentée à droite. La mesure pour le « chercheur 1 » peut être considérée comme un niveau minimum, comprenant le « blanc » de la lingette et la contamination persistante.

Figure 2. *Quantities of metal on the ‘ambient’ ‘wipes’ for each of the 12 people participating in this test. The mean value is given on the right. The measurement for ‘chercheur 1’ can be considered as a minimum level, including the background from the ‘wipe’ and the persistent contamination.*

Figure 3. Proportion des métaux observés sur la lingette du prélèvement « ambiant » pour chacune des 12 personnes ayant participé à ce test. La répartition moyenne est indiquée à droite.

Figure 3. Proportion of metals measured on the 'ambient' 'wipes' for each of the 12 people participating in this test. The mean distribution is given on the right.



métaux prélevés varie de 12,6 µg pour le « chercheur 1 », à 107,5 µg pour la « vendeuse 1 ». Alors qu'il y a d'importantes variations individuelles, selon la profession, quant aux valeurs absolues des contaminations observées, la proportion entre les différents métaux varie moins, ainsi que le montre la Fig. 3. Ceci suggère que les gestes de la vie quotidienne conduisent, à l'échelle de temps de plusieurs heures, à une répartition entre ces contaminants qui reflète l'environnement dans lequel chacun évolue. Dans leur étude sur les couronnes suédoises, Pedersen et al. [14] avaient également mesuré le nickel présent sur les mains de deux groupes de personnes n'ayant pas participé aux tests de manipulation de monnaies. Les quantités de nickel trouvées sur les mains de cinq personnes travaillant dans un grand magasin se situaient entre 17 et 96 µg, avec une moyenne de 50 µg. Dix autres personnes avaient entre 10 et 18 µg de nickel sur les mains, avec une moyenne de 16 µg. Les résultats obtenus pour ces 15 personnes sont à comparer avec nos tests « ambiant », en tenant compte des surfaces respectives prises en considération dans chaque expérience. Le chiffre de 2,9 µg du Tableau 5 se compare de façon satisfaisante à la fourchette de valeurs entre 1,6 µg et 5,6 µg obtenue quand on corrige ainsi les résultats de Pedersen et al. [14].

4. Conclusion

Les tests de manipulation des pièces de monnaie montrent que la contamination des mains est plutôt induite par le frottement que par un transfert par solubilisation. Ce type de test nous paraît approprié pour évaluer les risques d'allergie potentiels dus aux maniements des pièces de monnaies, alors que la norme EN 1811 est plus adaptée pour évaluer les objets en contact direct et prolongé avec la peau.

Les pièces de 1 et de 2 € récemment mis en circulation libèrent près de deux fois moins de nickel au contact des mains que les pièces françaises en nickel pur, alors qu'on pouvait s'attendre à une réduction par un facteur six. En extrapolant nos résultats on peut prévoir que des tests utilisant l'ensemble des pièces en euros mis en circulation, montreraient une diminution significative de la contamination des mains par le nickel. En contrepartie, les pièces de 1 et de 2 € donnent lieu à une contamination en cuivre sensiblement accrue, alors que la proportion en nombre des pièces comportant du cuivre a également fortement

augmenté. L'évaluation du risque allergique devrait, dès lors, probablement tenir compte d'éventuels effets synergiques entre le nickel et le cuivre [20], le zinc ayant lui un effet antagoniste [21]. Nous prévoyons de comparer le comportement de « paniers » dont la composition reproduit les fréquences d'utilisation des francs et des euros.

Remerciements. Nous remercions Monsieur D. Paris de la Monnaie de Paris pour les informations qu'il a mises à notre disposition et Mesdames Damboise et Tourliere des centres anti-poison de Paris et de Lyon pour leur aide dans notre recherche bibliographique. Nous remercions le Comité mixte inter-universitaire Franco-Marocain (AI 99/186F/SM) ainsi que l'association Scientartphie pour le financement de cette étude.

Références bibliographiques

- [1] B. Molloy, Presentation at the International Nickel Study Group Environmental and Economics Committee Meeting, Stockholm, November 8, 2001.
- [2] C. Lidén, S. Carter, Nickel release from coins, *Contact Dermatitis* 44 (2000) 160–165.
- [3] A.B.G. Lansdown, Physiological and toxicological changes in the skin resulting from the action and interaction of metals ions, *Critical Reviews in Toxicology* 25 (1995) 397–462.
- [4] T. Schäfer, E. Böhler, S. Ruhdorfer, D. Wessner, B. Filipiak, H.E. Wichmann, J. Ring, Epidemiology of contact allergy in adults, *Allergy* 56 (2001) 1192–1196.
- [5] T. Menné, *Science of Total Environment* 148 (1994) 275.
- [6] C. Lidén, M. Bruze, T. Menné, in: R.J.G. Rycroft, P. Frosch, T. Menné (Eds.), *Textbook of Contact Dermatitis*, 3^{ème} édition, Springer-Verlag, Berlin, sous presse.
- [7] European Parliament and Council Directive, 94/27/EEC, JO CE L 188 (1994) 1–2.
- [8] European Committee for Standardisation (CEN), Referenced test method for release of nickel by products intended to come into direct and prolonged contact with the skin. JO CE C 205 (1999) 5: EN 1810 (1998), EN 1811 (1998), EN 12472 (1998).
- [9] CSTE Opinion, October 24, 1997. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/oldcomm5/out01_en.html.
- [10] Council Regulation EC 975/98 on Denomination and technical specifications of euro coins intended for circulation, JO CE L 139 (1998) 6, amendé par EC 423/1999: JO CE L 52 (1999) 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] N.B. Pedersen, S. Fregert, P. Brodelius, B. Gruvberger, Release of nickel from silver coins, *Acta Dermatovener* 54 (1974) 231–234.
- [15] P.G. Fournier, T.R. Govers, M. Abani, H. Boughaleb, M. Monkade, Contamination provoquée par des monnaies en euros et en francs français due à la lixiviation et au frottement, *Phys. Chem. News* 6 (2002) 82–92.
- [16] G.D. Hudson, S.J. Butcher, The determination of metal traces on hands, *J. Forens. Sci. Soc.* 14 (1974) 9–18.
- [17] J.R. Cohn, E.A. Emmett, The excretion of trace metals in human sweat, *Ann. Clin. Lab. Sci.* 8 (1978) 270–275.
- [18] F. Squinazi, Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris, Communication privée.
- [19] O. Varennes, Thèse de docteur en science, Université de Paris-Sud, Orsay, Septembre 2000.
- [20] S. Wöhrle, W. Hemmer, M. Focke, M. Götz, R. Jarish, Copper allergy revisited, *J. Am. Acad. Dermatology* 45 (2001) 863–870.
- [21] B. Santucci, A. Cristaudo, M. Valenzano, E. Camera, M. Picardo, ZnSO₄ treatment of NiSO₄ positive patients, *Contact Dermatitis* 40 (1999) 281–282.