

ENSP

ECOLE NATIONALE DE
LA SANTE PUBLIQUE

RENNES



Ingénierie et Conseil

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Ingénieur du génie sanitaire

Date du Jury : **26 septembre 2007**

Mémoire confidentiel

Biodisponibilité des métaux lourds dans les sols et impact de sa prise en compte dans les évaluations de risque sanitaire

Présenté par : **Axelle GRAVELLIER**

Lieu du mémoire : **Service environnement et risques industriels de l'Agence Paris-Centre-Nord d'Antea**

Référent professionnel : **Marie GAILLARD**

Référent pédagogique : **Philippe GLORENNEC**

Remerciements

J'ai réalisé ce mémoire de fin d'études au sein du service environnement et risques industriels de l'agence du bureau d'études ANTEA à Orléans.

Je tiens donc à remercier en premier lieu l'ensemble des membres de ce service, notamment Marie GAILLARD, ma référente professionnelle, qui m'a intégrée au sein d'ANTEA et a pris le temps de répondre à mes questions, mais également Guy MONOTE, Christian ARNAUD, Nicolas DELHOMME et Nicole POULIN.

J'adresse un remerciement particulier à mon référent pédagogique, Philippe GLORENNEC, à l'initiative de ce sujet de mémoire, qui a su m'encadrer d'un bout à l'autre de ce travail et m'aiguiller vers des contacts judicieux.

Je remercie également les IGS en DDASS, CIRE et DRASS qui ont bien voulu répondre à l'enquête menée dans le cadre de ce mémoire, et ce dans de brefs délais.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux correcteurs du service EPI du BRGM, pour leurs conseils avisés lors de la rédaction.

Je remercie également l'ensemble des membres de l'agence d'ANTEA à Orléans pour leur accueil chaleureux et particulièrement mes collègues de bureau pour leur bonne humeur quotidienne.

Je souhaite enfin remercier toutes les personnes non nommées ici qui ont contribué de près ou de loin à la bonne réalisation de ce mémoire.

Sommaire

INTRODUCTION	1
1 ETAT DES CONNAISSANCES CONCERNANT LA BIODISPONIBILITE DES METAUX DANS LES SOLS	3
1.1 CONCEPTS DE BIODISPONIBILITE ET BIOACCESSIBILITE.....	3
1.1.1 <i>Biodisponibilités relative et absolue</i>	3
1.1.2 <i>Bioaccessibilité</i>	4
1.1.3 <i>Utilisation des données de biodisponibilité pour améliorer les calculs de risque</i>	5
1.2 MESURES DE LA BIODISPONIBILITE ET DE LA BIOACCESSIBILITE	5
1.2.1 <i>Méthodes in vivo</i>	5
1.2.2 <i>Méthodes in vitro</i>	9
1.2.3 <i>Utilisation de bactéries luminescentes</i>	12
1.2.4 <i>Confrontation de ces méthodes et enjeux associés</i>	13
1.3 PRISE EN COMPTE DES PARAMETRES DE BIODISPONIBILITE ET BIOACCESSIBILITE DANS LES ERS A L'ETRANGER	13
1.3.1 <i>Etats-Unis</i>	13
1.3.2 <i>Royaume-Uni</i>	14
1.3.3 <i>Danemark</i>	14
1.3.4 <i>Pays-Bas</i>	14
2 EVALUATION DE LA BIODISPONIBILITE DE QUELQUES METAUX LOURDS	15
2.1 FACTEURS CONTROLANT LA BIODISPONIBILITE DES METAUX DANS LES SOLS.....	15
2.2 ELABORATION D'UNE BASE DE DONNEES DES RESULTATS DES ETUDES IN VIVO ET IN VITRO ET DEFINITION D'UNE DISTRIBUTION DE PROBABILITE DE BIODISPONIBILITE PAR METAL ET PAR TYPE DE SOL .	16
2.2.1 <i>Synthèse des études réalisées sur la biodisponibilité des métaux prises en compte dans ce mémoire</i>	16
2.2.2 <i>Facteurs influençant la biodisponibilité des métaux</i>	20
2.2.3 <i>Définition d'une distribution de biodisponibilité pour chaque métal</i>	22
3 INTERET DE LA PRISE EN COMPTE DE LA BIODISPONIBILITE DES METAUX DANS DES EVALUATIONS DE RISQUE REGLEMENTAIRES	26
3.1 CHOIX DE LA METHODE	26
3.1.1 <i>Approche probabiliste</i>	26
3.1.2 <i>Approche possibiliste</i>	26
3.1.3 <i>HyRisk, un modèle « hybride » probabiliste-possibiliste</i>	27
3.2 DESCRIPTION DES INFORMATIONS DISPONIBLES DANS LES DOSSIERS.....	29
3.2.1 <i>Historique du site</i>	29
3.2.2 <i>Analyses de sol</i>	30
3.3 REEVALUATION D'EDR.....	31
3.3.1 <i>Description de la méthode</i>	31
3.3.2 <i>Résultats de la prise en compte de la biodisponibilité dans les calculs de risque</i>	38
3.3.3 <i>Examen de la plus value apportée en matière décisionnelle</i>	43

4	DISCUSSION	44
4.1	DISTRIBUTIONS DE PROBABILITE DE BIODISPONIBILITE DES METAUX	44
4.2	INTEGRATION DU PARAMETRE INCERTAIN DANS LES EDR/ERS	44
4.3	QUAND ET COMMENT PRENDRE EN COMPTE LA BIODISPONIBILITE DANS LES EVALUATIONS DE RISQUE SANITAIRE ?	45
4.3.1	<i>Quand prendre en compte la biodisponibilité des métaux</i>	45
4.3.2	<i>Comment prendre en compte la biodisponibilité des métaux dans les ERS.....</i>	46
4.4	PISTES DE RECHERCHE.....	48
4.4.1	<i>A court terme.....</i>	48
4.4.2	<i>A long terme.....</i>	48
	CONCLUSION	51
	BIBLIOGRAPHIE.....	53
	GLOSSAIRE	59
	LISTE DES TABLEAUX.....	I
	LISTE DES FIGURES	III
	LISTE DES ANNEXES	V

Liste des sigles utilisés

ARR	Analyse des risques résiduels
ATSDR	Agence de l'enregistrement des maladies et des substances toxiques américaine
BGS	British Geological Survey: Bureau de recherches géologiques anglais
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CIT	Carbone inorganique total
COT	Carbone organique total
DDASS	Direction départementale des affaires sanitaires et sociales
DEFRA	Département de l'environnement, des aliments et des affaires rurales du Royaume-Unis
DJE	Dose journalière d'exposition
DJT	Dose journalière tolérable
DRASS	Direction régionale des affaires sanitaires et sociales
EDR	Evaluation détaillée des risques
ETM	Eléments trace minéraux
ERI	Excès de risque individuel
ERS	Evaluation des risques sanitaires
IEM	Interprétation de l'état des milieux
IEUBK	Integrated exposure uptake biokinetic
IGS	Ingénieur du génie sanitaire
INERIS	Institut National de l'Environnement industriel et des Risques
IR	Indice de risque
IVG	Modèle de digestion gastro-intestinale in vitro
MATE	Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement
MO	Matière organique
PBASE	Méthode d'extraction "Potentially bioavailable sequential extraction"
PBET	Test d'extraction par analogues gastro-intestinaux "Physiologically based extraction test"
RIVM	Institut national de la santé publique et de l'environnement des Pays-Bas
UEF	Fraction d'excrétion urinaire
US EPA	Agence de protection de l'environnement américaine
VTR	Valeur toxicologique de référence

Introduction

Les métaux lourds et métalloïdes sont des polluants fréquemment retrouvés dans les sols des anciens sites industriels et miniers. Dans le cadre d'une évaluation de risque sanitaire préalable à la réhabilitation de ces sites, la biodisponibilité des métaux intervient dans l'étape d'évaluation des expositions, puisqu'elle influence la capacité de la substance à atteindre une cible biologique. Cependant, le manque de connaissances concernant la valeur qu'elle peut prendre en fait un paramètre incertain. Ainsi, en France, la biodisponibilité orale d'un polluant dans le sol est le plus souvent non prise en compte dans les calculs de risques, et donc par défaut considérée égale à la biodisponibilité de ce polluant dans la matrice utilisée dans les études de toxicité (souvent l'eau ou les aliments). Ce choix conduit à surévaluer les risques et les propositions de gestion du site qui en découlent. Or dans certains cas, certaines informations issues de tests *in vivo* et *in vitro* ou d'analyses *in situ* sont disponibles et permettent de passer d'une ignorance totale à une ignorance partielle concernant ce paramètre, grâce à des plages de valeurs possibles selon la spéciation du métal et les caractéristiques du sol.

Dans le cadre d'une évaluation des risques sur un site contaminé, l'ensemble des compartiments de l'environnement dans lesquels sont présents les métaux et à travers lesquels les personnes fréquentant le site peuvent être exposées doivent être considérés. Cependant, dans le cadre de ce mémoire, l'étude se limitera à la biodisponibilité des métaux dans les sols, et ne traitera pas de la bioaccumulation des métaux dans les plantes ni de leur biodisponibilité dans les eaux de surface.

D'autre part, sur des sites dont les sols sont pollués aux métaux lourds, les travailleurs et les résidents peuvent être exposés aux métaux par l'inhalation, le contact cutané et l'ingestion. L'ingestion et l'inhalation constituent les deux voies préférentielles à la pénétration de métaux lourds dans l'organisme. Cependant, certains facteurs comme l'âge peuvent jouer un rôle aggravant sur le niveau d'exposition. Ainsi les enfants, sujets au comportement « main-bouche », constituent la population la plus exposée à ce danger. En conséquence, il paraît judicieux de s'intéresser dans ce mémoire à la voie d'exposition ingestion de sol et de poussières pour la population à risque que sont les jeunes enfants.

L'objectif de ce mémoire est d'évaluer le gain décisionnel de la prise en compte de la biodisponibilité orale de certains métaux dans les sols -dans les évaluations des risques sanitaire réalisées dans un cadre réglementaire- en examinant son impact sur les niveaux de risque calculés (réduction des incertitudes de calcul) et donc les propositions de gestion formulées à l'issue d'une évaluation de risque sanitaire.

Ce mémoire s'attachera donc tout d'abord à définir le contexte de la problématique évoquée ci-dessus et les concepts abordés.

Il dressera ensuite l'inventaire des facteurs contrôlant la biodisponibilité dans les sols des métaux et métalloïdes retenus dans cette étude, et présentera les distributions de probabilité de biodisponibilité de ces métaux définies à partir d'une revue bibliographique des études *in vivo* et *in vitro* menées sur le sujet.

Puis la méthode d'intégration de ce paramètre dans des évaluations de risque réalisées par le bureau d'études d'accueil sera présentée, ainsi que les résultats obtenus.

Enfin, une discussion sera menée afin de souligner les limites de l'étude réalisée dans le cadre de ce mémoire, et de proposer des pistes de recherche à court et long terme sur le sujet traité, à fort enjeu sociétal.

1 Etat des connaissances concernant la biodisponibilité des métaux dans les sols

Le retour d'expérience relatif aux évaluations de risque sanitaire sur les sites et sols pollués montre que dans le cas de sites contaminés par des métaux lourds, l'ingestion de terre et de poussière est une voie qui contribue majoritairement à l'exposition.

L'évaluation de risque considère usuellement que la totalité d'une substance présente dans un sol aura un effet toxique sur l'organisme humain. Cependant, certaines études cherchant à évaluer la fraction réelle d'une substance absorbée par un organisme par voie orale ont montré que seule une fraction de la substance pénètre à l'intérieur de l'organisme. L'hypothèse généralement prise est donc conservatrice. Afin d'augmenter la pertinence des études, il semble alors important d'introduire la notion de biodisponibilité orale dans les calculs d'exposition.

1.1 Concepts de biodisponibilité et bioaccessibilité

Les concepts développés ci-dessous sont présentés dans le cadre spécifique de l'ingestion par l'homme de terre contaminée.

1.1.1 Biodisponibilités relative et absolue

L'évaluation des risques pour la santé humaine résultant de l'exposition orale à une substance nécessite de connaître la quantité de substance absorbée dans le corps humain par le système gastro-intestinal. Cette information peut être décrite selon deux notions : la biodisponibilité relative et la biodisponibilité absolue.

La **biodisponibilité absolue** est la quantité de substance ingérée qui est absorbée, ie qui traverse la paroi de l'intestin et atteint la circulation systémique. Elle se définit comme le rapport entre la dose absorbée et la dose ingérée (1)¹ :

$$\text{Biodisponibilité absolue (\%)} = \frac{\text{dose absorbée}}{\text{dose ingérée}} \times 100$$

L'absorption des métaux au niveau des cellules épithéliales de l'intestin grêle peut suivre différents mécanismes biologiques : le transport actif, le transport passif, la diffusion simple et la pinocytose*. Une fois que le métal a pénétré à travers la membrane de l'intestin grêle, il est transportée sous forme dissoute par le sang puis peut être stocké, subir des transformations, être assimilé ou éliminé par l'organisme.

La **biodisponibilité relative** vise à comparer l'absorption d'une substance sous deux spéciations ou du même composé administré dans différents milieux, tels que la nourriture, le sol ou l'eau.

¹ Les numéros entre parenthèses renvoient à la bibliographie en fin de mémoire.

La biodisponibilité relative peut être exprimée comme le ratio de la fraction absorbée du milieu d'exposition, ici le sol, sur la fraction absorbée de ce même contaminant dans la matrice utilisée pour les études de toxicité, appelé matériau de référence (2):

$$\text{Biodisponibilité relative (\%)} = \frac{\text{dose du sol absorbée}}{\text{dose du milieu utilisé dans les études de toxicité absorbée}} \times 100$$

Par exemple, si 100 µg de métal dissous dans de l'eau sont ingérés et que 90 µg sont retrouvés dans la circulation systémique, la biodisponibilité absolue de ce métal dans l'eau sera de 90%. De la même façon, si 100 µg de métal contenu dans un sol sont ingérés, dont 30 µg sont absorbés, La biodisponibilité absolue de ce métal dans le sol sera de 30%. Si le métal dissous dans l'eau est considéré comme la référence, la biodisponibilité relative du métal dans le sol sera de $0.30/0.90 = 0.33$, soit 33%.

1.1.2 Bioaccessibilité

La **bioaccessibilité** d'un contaminant correspond donc à la fraction de ce contaminant extraite depuis le sol par les solutions digestives et disponible pour l'absorption dans l'intestin grêle. Par conséquent, un contaminant non bioaccessible ne peut pas être biodisponible. C'est ce qu'illustre la Figure 1.

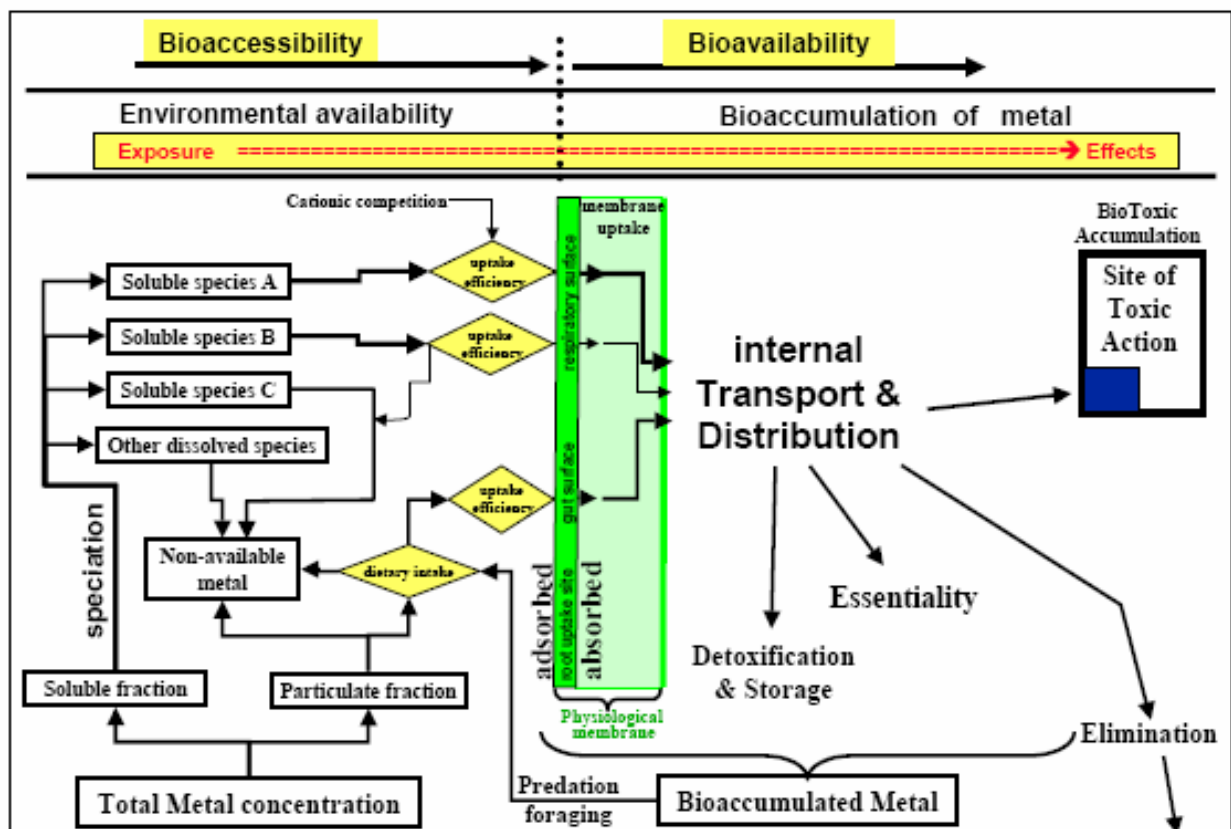


Figure 1 : Diagramme illustrant les concepts de biodisponibilité (bioavailability) et bioaccessibilité (bioaccessibility) (3)

Dans un sol contaminé, la substance peut se présenter sous différentes formes plus ou moins disponibles :

- forme adsorbée sur les particules de sol rapidement réversible : bioaccessible,
- forme adsorbée sur les particules de sol lentement réversible : bioaccessible,

- forme incluse dans les particules de sol : potentiellement bioaccessible,
- forme dissoute dans les pores aqueux du sol : bioaccessible.

La bioaccessibilité contrôle de façon significative la biodisponibilité, elle permet d'approcher la biodisponibilité sans avoir recourt à l'expérimentation in vivo (cf 1.2). C'est pourquoi la plupart des études se réfère à la mesure de ce paramètre.

1.1.3 Utilisation des données de biodisponibilité pour améliorer les calculs de risque

Actuellement, dans les évaluations de risque, la biodisponibilité orale d'un contaminant dans le sol est considérée comme étant égale à la biodisponibilité orale du contaminant dans le milieu utilisé dans les études de toxicité sur lesquelles est basée l'évaluation des risques. Les médias typiquement employés dans les études de toxicité sont les aliments, les suspensions et les liquides tels que l'eau.

Les études in vivo menées sur des animaux de laboratoire montrent que la biodisponibilité orale d'un polluant dans le sol est significativement moins importante que celle mesurée dans l'eau ou les aliments. Cette différence de biodisponibilité d'un polluant ingéré dans des matrices différentes peut engendrer une surestimation du risque pour un polluant dans une matrice sol.

Quand on dispose de données fiables sur la biodisponibilité d'un métal dans le sol, il est possible de les intégrer au calcul de risque. En effet, ce paramètre peut être introduit dans le calcul de la dose journalière d'exposition (DJE) par la voie d'ingestion de sol sous la forme d'un facteur s'appliquant à la concentration de métal contenu dans le sol ingéré (C_{sol}).

Le calcul de la DJE présente la forme suivante :

$$DJE = \frac{Q_{sol} \times FE \times DE \times C_{sol}}{P \times T_m}$$

où : DJE est la dose journalière d'exposition (mg/kg.jour) ;

C_{sol} la concentration de substance dans le sol au point d'exposition (mg/kg) ;

Q_{sol} est la quantité journalière de sol ingéré (kg/jour) ;

FE est la fréquence d'exposition (jours/an) ;

DE est la durée d'exposition (années) ;

P est le poids corporel de la cible (kg) ;

T_m est le temps moyenné (jours) :

$T_m = DE * 365$ pour les substances à seuil

$T_m = 70 * 365$ pour les substances sans seuil.

1.2 Mesures de la biodisponibilité et de la bioaccessibilité

1.2.1 Méthodes in vivo

1.2.1.1 Principe

De nombreuses méthodes in vivo différentes ont été utilisées pour évaluer la biodisponibilité des métaux dans les sols. Les principales sont les suivantes :

- approche pharmaco-cinétique classique : elle consiste à comparer l'aire sous la courbe d'un graphe montrant la concentration du métal dans le sang en fonction

du temps pour une dose administrée oralement avec celle sur un graphe similaire pour une dose administrée en intraveineuse ;

- mesure de l'absorption gastrointestinale par la différence entre la quantité de substance excrétée dans les fèces (indique la fraction de la dose ingérée non absorbée) ou dans les urines, dans des tissus ou dans le corps entier après sacrifice de l'animal (indique la fraction de la dose absorbée) après une période donnée;
- comparaison des concentrations dans les tissus de deux formes de métal différentes (dont celle utilisée dans les tests toxicologiques) après une exposition journalière. Cette comparaison permet d'estimer la biodisponibilité relative d'une des formes du métal.

L'approche pharmaco-cinétique classique est mieux adaptée à des substances excrétées relativement rapidement. D'autre part, elle requiert un volume de sang important pour l'analyse au cours du temps, elle n'est donc applicable qu'à des humains ou à de gros animaux.

Le choix de la méthode utilisée pour estimer la biodisponibilité d'une substance dépend des caractéristiques pharmaco-cinétiques de celle-ci, et la plupart des méthodes disponibles présentent des limites qui peuvent engendrer des erreurs dans l'évaluation de la biodisponibilité. Ainsi, l'approche pharmaco-cinétique classique est difficile à utiliser de façon fiable avec des substances éliminées lentement car les concentrations dans le sang sont généralement enregistrées pendant 4 demi-vies ou plus. Pour les métaux excrétés lentement comme le plomb, les concentrations dans le sang devraient être suivies pendant plusieurs mois (4).

D'autre part, dans les études de rétention dans les tissus, il est fréquemment considéré que la quantité de substance apparaissant dans les fèces est la fraction non absorbée. Or cette hypothèse peut se révéler fautive si une fraction significative de la substance étudiée est excrétée par la bile.

Enfin, pour les substances faiblement assimilées, il est difficile de détecter une augmentation de concentration de la substance dans les tissus après un dosage unique.

La méthode *in vivo* utilisée pour estimer la biodisponibilité relative d'un métal dans un matériel test particulier par rapport à un matériel de référence est basé sur le principe qu'à dose égale de métal absorbée, l'augmentation de concentration de ce métal dans les tissus cibles de l'animal sera identique. La biodisponibilité relative est donc le rapport des doses qui produisent une augmentation de la concentration des tissus en métal identique. La substance de référence pour le plomb est l'acétate de plomb, pour l'arsenic l'arséniate de sodium, pour le chrome le chromate de sodium et pour le mercure le chlorure de mercure.

Une procédure opératoire standard a été développée par Stan Casteel du laboratoire de diagnostic médical vétérinaire de l'université de Missouri-Columbia et approuvée par la région 8 de l'US EPA pour un sol contaminé au plomb (5). Pour chaque tissu, la biodisponibilité relative est calculée en ajustant un modèle dose-réponse approprié aux données, puis en résolvant les équations afin de trouver le rapport des doses qui produisent une même réponse. Enfin, la biodisponibilité relative du métal dans le sol testé est la moyenne des valeurs de biodisponibilité obtenues pour chaque tissu. La Figure 2 illustre cette méthode en prenant pour exemple le sang.

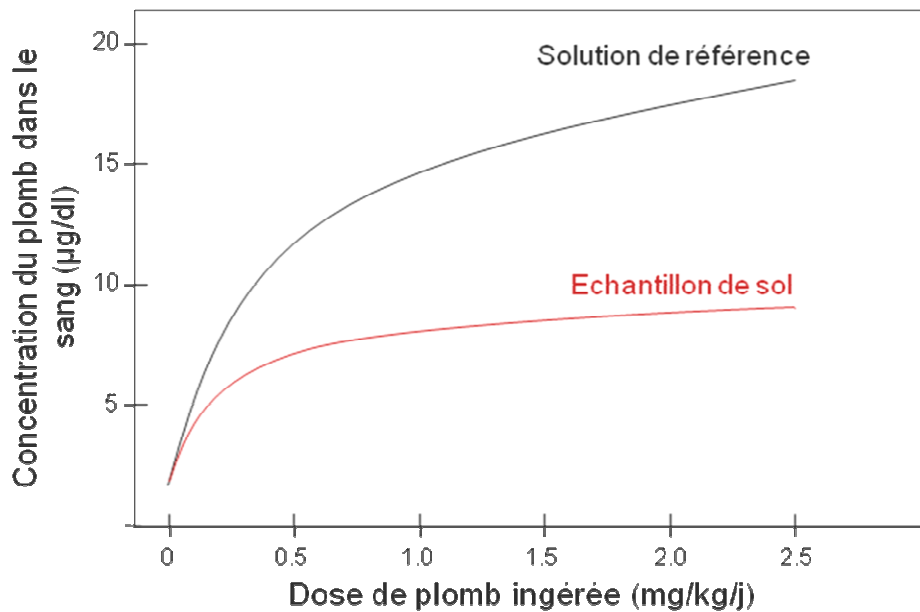


Figure 2 : Exemple de courbe de réponse pour une étude sur l'ingestion de sol contaminé au plomb

Pour le **plomb**, les tissus testés sont le sang, le foie, les reins et les os. Les courbes dose-réponse obtenues pour le foie, les reins et l'os sont bien décrites par un modèle linéaire. Pour le sang, les échantillons sont collectés périodiquement chez chaque animal, et la concentration de plomb dans le sang est intégrée en fonction du temps. C'est cette valeur, appelée « aire sous la courbe », qui est utilisée comme mesure de la réponse. La relation dose-réponse du sang est, elle, décrite par un modèle exponentiel. Les équations de ces modèles sont les suivantes (6) :

Foie, Rein, os

Concentration de plomb dans les tissus = a + b x Dose

Sang

Aire sous la courbe = a + b [1 – exp(-c x Dose)]

La biodisponibilité relative pour chaque tissu est alors calculée de la façon suivante :

BR (foie, rein, os) = b(sol testé) / b(acétate de plomb)

BR (sang) = c(sol testé) / c(acétate de plomb)

Pour l'**arsenic**, seules les urines sont analysées, bien que de l'arsenic absorbé se retrouve également dans les fèces, les reins et la peau, mais en concentration négligeable devant celle des urines. Ainsi, selon le même principe, pour l'arsenic, la biodisponibilité relative est évaluée en faisant le rapport entre les fractions d'arsenic retrouvées dans l'excrétion urinaire après administration du sol testé et de la substance de référence à un animal. La fraction d'excrétion urinaire (UEF) pour chaque matériel est estimée en traçant la masse d'arsenic excrétée par chaque animal en fonction de la dose administrée, puis en ajustant une régression linéaire aux données combinées. La pente de la droite obtenue est une estimation directe de l'UEF (en µg excrété/jour par µg ingéré /jour) (7).

La biodisponibilité de l'arsenic est alors calculée par la relation suivante :

BR = UEF (sol testé) / UEF (arséniate de sodium)

1.2.1.2 Choix du modèle animal

Il n'existe pas de modèle absolu validé pour la mesure expérimentale de la biodisponibilité d'un métal. Chaque animal est sensé répondre de façon unique à l'absorption absolue d'un métal (consommation orale vs dosage par intraveineuse), et ce en fonction de sa physiologie, de son régime alimentaire, de son comportement et de son développement. Par contre, il est possible d'utiliser un mammifère possédant un système gastro-intestinal similaire à celui de l'homme pour mesurer l'absorption relative d'un métal dans un sol par rapport à la consommation d'une substance de référence. Ainsi, l'US EPA (Agence de protection de l'environnement américaine), à travers Casteel, Weis et Henningsen à partir de 1996 (8-22) ont choisi d'utiliser le porc pour étudier la biodisponibilité du plomb et de l'arsenic dans le sol pour la similitude de son système gastro-intestinal avec celui de l'enfant et la similarité de leur relation dose-réponse à ces substances.

Des études antérieures menées sur des rongeurs concernant le plomb avaient montré les limites suivantes (4) :

- développement rapide de l'animal qui aboutit souvent à mener des tests sur des animaux sexuellement matures qui peuvent avoir perdu leur capacité de transport actif du plomb ;
- difficulté à obtenir des résultats de plombémie en fonction du temps étant donnée la petite taille des animaux qui empêche le prélèvement de sang répété ;
- nécessité de tester les rongeurs avec des quantités de sol très élevées pour produire une augmentation de concentration de plomb dans le sang. De telles doses correspondent à la zone de saturation de la courbe dose-réponse chez l'enfant, rendant impossible l'extrapolation des résultats du rongeur à l'enfant.

Les animaux utilisés au cours d'études in vivo visant à évaluer la biodisponibilité des métaux lourds dans les sols sont les singes, les jeunes porcs, les rats et les lapins blancs de Nouvelle-Zélande.

1.2.1.3 Etude humaine

Une seule étude a été menée sur des hommes. Il s'agit de celle de Mark Maddaloni (23), qui a cherché à déterminer la biodisponibilité du plomb dans un sol d'une zone résidentielle située à proximité d'un ancien site minier sur des volontaires adultes à l'aide de la méthode de dilution d'isotope stable. Cette méthode est rarement utilisée par les chercheurs car elle pose des problèmes éthiques évidents.

Ainsi, les données de la littérature concernent surtout des animaux. Sachant que les paramètres physiologiques déterminant la distribution et l'élimination d'une substance diffèrent largement d'une espèce à une autre, la question de la possibilité d'extrapolation de ces résultats à l'homme se pose donc. D'après une étude (24) menée par l'institut national hollandais de l'environnement et de la santé publique (RIVM), seule une modélisation cinétique des processus physiologiques mis en jeu au cours de l'ingestion d'un sol contaminé par un métal pourrait donner des résultats de biodisponibilité plus fiables pour les humains.

Cependant, on peut supposer que l'utilisation d'une valeur établie à partir d'un test animal donnera une estimation suffisante et plus appropriée qu'une absence de considération de ce paramètre dans les évaluations de risque.

1.2.2 Méthodes in vitro

La bioaccessibilité d'un métal permet d'approcher la biodisponibilité de celui-ci sans avoir recours à l'expérimentation animale. Ainsi, il a été montré que la fraction d'un métal bioaccessible contrôle de façon significative la fraction du métal biodisponible (25).

Les tests de bioaccessibilité utilisés peuvent être divisés en deux catégories : les tests utilisant des tests d'extraction chimique qui assimilent les métaux « facilement extractibles », en général à des conditions de pH faibles, aux métaux probablement bioaccessibles ; et les tests utilisant des analogues gastro-intestinaux qui tendent à imiter les conditions biochimiques du système gastro-intestinal humain.

1.2.2.1 Utilisation d'analogues gastro-intestinaux

Le BGS (Bureau de recherches géologiques anglais) a réalisé un état de l'art des tests de mesure de la bioaccessibilité des métaux dans les sols existant dans le monde (26). Il a pu en relever 10 différents. Cependant, seuls trois d'entre eux ont été fréquemment retrouvés dans la bibliographie traitant des métaux considérés dans ce mémoire.

➤ Test PBET

Le test PBET (Physiologically Based Extraction Test) simule la dissolution d'une matrice solide dans le système gastro-intestinal humain, et détermine la bioaccessibilité d'un élément particulier, c'est-à-dire la fraction disponible pour l'absorption durant le transit dans l'intestin grêle. Il s'agit d'une extraction séquentielle en deux étapes utilisant des enzymes variés pour simuler l'estomac et l'intestin grêle. Le détail de la composition de ces solutions est présenté dans le Tableau 1. Les sols potentiellement pollués sont introduits dans le premier compartiment pour solubiliser le métal bioaccessible présent. Après prélèvement d'un échantillon, les conditions sont modifiées pour simuler l'intestin grêle. Le système est gardé en conditions anaérobies pendant toute la durée de l'expérience. La quantité de métal contenue dans les solutions extraites est mesurée par ICP-AES (cf Annexe 1).

Cette méthode est considérée comme un bon évaluateur de la bioaccessibilité orale du plomb et de l'arsenic après validation par des tests in vivo (1).

Ce protocole peut être complété par une recapture du sol résiduel en fin d'expérience. Une digestion à l'acide de ce matériau (incluant la fraction de métal non extraite ainsi que la matière résiduelle précipitée pendant l'extraction) permet de mesurer la quantité de métal restant dans le sol après l'extraction et de faire un bilan massique de celle-ci (27). Cette amélioration rend la technique plus précise.

➤ Modèle de digestion in vitro du RIVM (28), (29), (30)

Ce test est constitué de trois étapes de procédure d'extraction et simule les processus chimiques se produisant dans la bouche, l'estomac et l'intestin à l'aide de solutions digestives synthétiques (Figure 3). La température est maintenue à 37°C pendant toute la procédure d'extraction. 0,6 g de sol est mélangé avec 9 ml de salive (pH 6,5). Cette suspension est mélangée pendant 5 minutes, puis 13,5 ml de solution gastrique (pH 1,7)

sont ajoutés à la suspension de sol. Le pH est amené à 1,2 à l'aide d'HCl puis l'échantillon est agité pendant 2 heures. Une partie aliquote de 0,25 ml est prélevée pour mesurer la quantité de métal en solution (phase salivaire-gastrique). De la bile et une solution intestinale sont ajoutées au cours de la troisième étape, et le pH est augmenté à 5,5-6. Les solutions sont mélangées pendant 2 heures puis centrifugées. Le surnageant est ensuite prélevé pour déterminer la concentration de métal dans la solution (phase intestinale).

Les résultats de bioaccessibilité sont exprimés en pourcentage de métal total du sol.

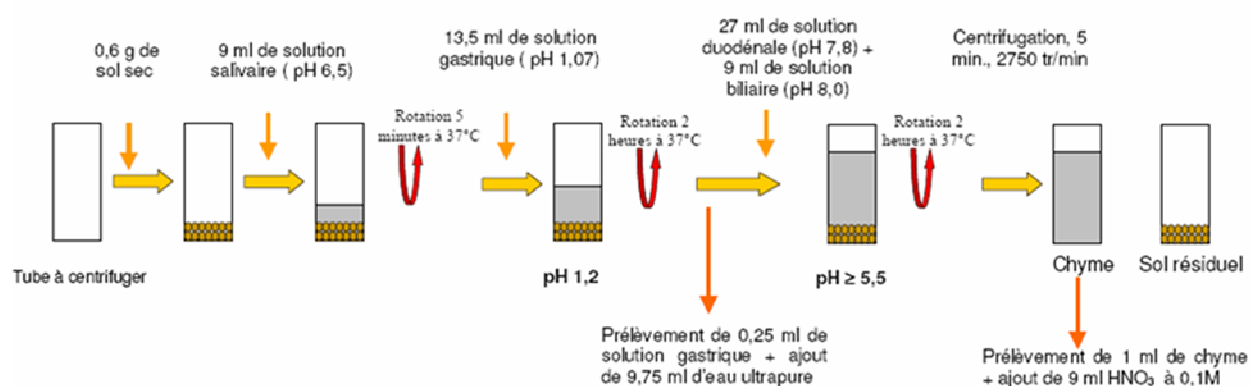


Figure 3 : Schéma du test de digestion in vitro du RIVM (2)

➤ Méthode IVG développée par Rodriguez *et al*

Il s'agit d'une extraction séquentielle en deux étapes : une première extraction par une solution gastrique suivie d'une extraction par une solution intestinale. Une quantité de bol alimentaire équivalente est ajoutée à la solution gastrique pour imiter le dosage in vivo. La composition des différentes phases d'extraction est illustrée par la Figure 4. Des conditions anaérobies sont maintenues par un constant barbotage d'argon dans la solution. Un mélange permanent simulant l'agitation gastrique est maintenu pendant toute la durée de l'expérience.

Les échantillons prélevés au cours du test sont acidifiés à pH 2 et le métal est analysé par ICP-AES (cf Annexe 1).

Cette méthode donne une bonne estimation de la biodisponibilité du plomb (32) et de l'arsenic (31) dans un sol.

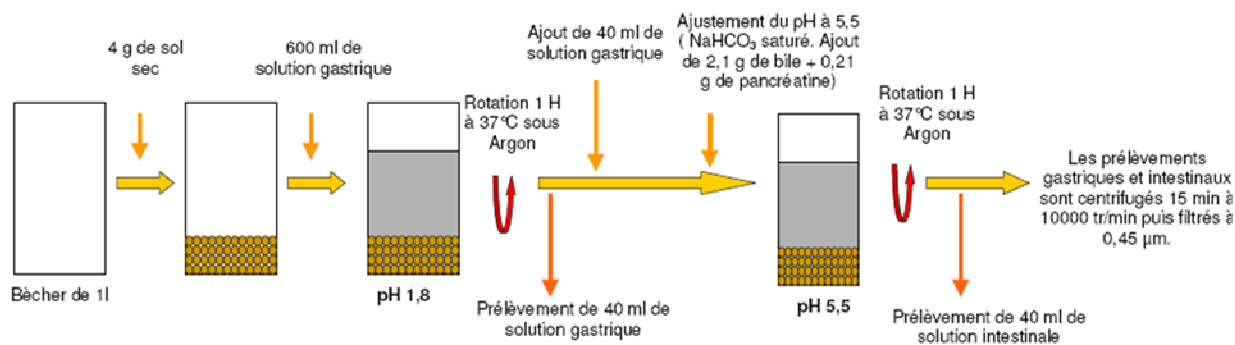


Figure 4 : Schéma du test de digestion IVG (2)

Le tableau suivant synthétise les principaux paramètres des tests d'extraction par analogues gastro-intestinaux décrits précédemment :

	PBET	IVG	RIVM
Compartiments	Estomac Intestin grêle	Estomac Intestin grêle	Cavité buccale Estomac Intestin grêle
pH	2.5 7	1.8 5.5	6.5 1.1 5.5
T°C	37 37	37 37	37 37 37
Alimentation	Non Non	Oui Oui	Non Non Non
Ratio L/S	100/1	150/1	15/1 37.5/1 97.5/1
Temps de résidence	1h 4h	Nr nr	5min 2h 2h
Analyse	Solution	Solution	Solution
Métaux testés	As, Pb	As	As, Cd, Pb
Validation	V/jeune porc, singe	V/ jeune porc	C

L/S : Liquide/Solide

V : Validation des tests par un modèle de biodisponibilité animal

C : Test non validé mais comparé à d'autres tests de bioaccessibilité

Tableau 1 : Synthèse des caractéristiques principales des tests d'extraction par analogues gastro-intestinaux (2)

Une étude menée par Hamel *et al* (33) a montré que la bioaccessibilité dans le sol des métaux (As, Cd, Cr, Pb) mesurée par digestion *in vitro* par un fluide gastrique synthétique n'est que faiblement affectée par la variation des ratios liquide/solide (de 100 :1 à 5000 :1). D'autre part, cette même étude montre que la masse des sols testés (0.05 ou 0.5 g) n'a aucune influence sur la bioaccessibilité des métaux pour un ratio de 100 :1.

1.2.2.2 Tests d'extraction chimique

La plupart des tests d'extraction séquentielle sont basés sur la méthode proposée par Tessier *et al.* (34) en 1979. La distribution des métaux est classée en cinq catégories :

- échangeable,
- carbonates,
- réductible,
- oxydable,
- résiduelle.

Les phases les plus facilement extraites (carbonates et fraction échangeable) sont souvent assimilées à la fraction biodisponible, bien que cette valeur se réfère probablement mieux à la biodisponibilité pour les plantes qu'à la bioaccessibilité humaine ou animale.

Au cours du temps, de nombreuses modifications de ce test sont apparues dans la littérature. Cependant, bien que les résultats de ces tests donnent une idée de la fraction du contaminant facilement mobilisable, les conditions d'extraction et les réactifs utilisés ne sont pas représentatifs de ceux présents dans le système gastro-intestinal humain. Seule une méthode a été comparée à des études de digestion *in vitro* et des tests *in vivo*, la méthode PBASE (Potentially BioAvailable Sequential Extraction).

Il s'agit d'une extraction séquentielle en quatre étapes utilisant une série de réactifs ayant une capacité à solubiliser le métal croissante (cf Tableau 2).

Phase extraite	Milieu	Temps (h)	T (°C)
Facilement soluble et échangeable	Ca(NO ₃) ₂ à 0,5 M	16	25
Complexes surfaciques faibles solubles dans l'acide	NaOAc à 1 M (pH 5)	5	25
Complexes de surface et précipités	Na ₂ EDTA à 0,1 M (pH 7)	6	25
Phases résiduelles très insoluble	HNO ₃ à 4M	16	80

Tableau 2 : Conditions d'extraction de la méthode PBASE (26)

La somme de toutes les fractions de la méthode PBASE est bien corrélée avec la phase gastrique du test PBET pour le plomb (26). C'est le seul métal avec lequel une corrélation significative entre les résultats des deux méthodes a été démontrée.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle est applicable à des échantillons dont la concentration en polluant est faible et pour lesquels les analyses physiques sont impossibles à mettre en œuvre. Cependant, elle présente des limites telles que l'incertitude concernant la sélectivité des divers extractants et la réadsorption des ions dissous sur le matériel solide. La spéciation chimique et la quantité de matériel relarguée peuvent aboutir à la redistribution des métaux au sein de la fraction extraite qui ne sera pas représentative de l'échantillon (35).

L'absorption gastro-intestinale des métaux lourds est un processus dynamique impliquant les phénomènes de dissolution, d'absorption et d'interaction avec d'autres composés alimentaires. Ces processus biologiques de digestion sont complexes et difficilement simulables *in vitro*. Ainsi, les méthodes *in vitro* basées uniquement sur la mesure de la solubilité du métal ne prennent pas en compte les processus d'absorption actifs et passifs. Leurs estimations ne sont donc précises que si la dissolution de la matrice est l'étape limitante dans la cinétique d'absorption.

Malgré cela, les tests de mesure *in vitro* de la bioaccessibilité d'un métal dans un sol présentés ci-dessus ont été validés par des tests *in vivo* et permettent d'approcher la biodisponibilité de celui-ci sans avoir recours à l'expérimentation animale.

1.2.3 Utilisation de bactéries luminescentes

Les bactéries peuvent être utilisées comme capteurs biologiques pour démontrer la bioaccessibilité de certaines substances dans de nombreux milieux, dont le sol. Ces bactéries sont modifiées génétiquement pour contenir un gène sensible au contaminant recherché capable de détecter la présence de celui-ci, couplé à un gène « reporter » qui génère un signal mesurable, comme une émission lumineuse. La comparaison de celle-ci avec une solution étalon permet de déduire la fraction de contaminant bioaccessible dans le milieu. De tels capteurs bactériens ont été créés pour mesurer la bioaccessibilité de l'arsenic (36), du cadmium, du mercure et du plomb.

Cependant, cette technique est encore rarement utilisée, et aucune publication ne fait état des corrélations possibles avec d'autres méthodes présentées précédemment.

1.2.4 Confrontation de ces méthodes et enjeux associés

Les avantages et inconvénients de chacune des méthodes de mesure de la bioaccessibilité ou biodisponibilité des métaux dans le sol sont synthétisés dans le Tableau 3.

	Avantages	Inconvénients
Méthodes in vivo	<ul style="list-style-type: none"> • Similitudes du système gastro-intestinal et des courbes dose-réponse entre le porc et l'enfant 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût élevé (100 000 USD pour un test complet sur animal pour un sol) • Nombre d'animaux importants • Nécessite un personnel hautement qualifié • Considérations éthiques
Méthodes in vitro	<ul style="list-style-type: none"> • Simple • Rapide • Peu coûteuse • Reproductible 	<ul style="list-style-type: none"> • Inaptitude à répliquer parfaitement le contenu naturel du système intestinal dont certaines substances peuvent se complexer avec les métaux et faciliter (transporteur) ou inhiber (chélateur) leur absorption
Bactéries luminescentes	<ul style="list-style-type: none"> • Peu coûteux • Produit des données en temps réel • Très sensible • Utilisable sur le terrain 	<ul style="list-style-type: none"> • Peu documenté • Courte durée de vie des bactéries • Manque de stabilité génétique des bactéries • Accueil et compréhension difficiles des autorités

Tableau 3 : Avantages et inconvénients des méthodes de mesures de biodisponibilité/bioaccessibilité des métaux dans le sol

Comme vu dans les paragraphes précédents, deux des tests de digestion avec analogues gastro-intestinaux sont validés par des tests in vivo (méthodes PBET et IVG). Le test RIVM, quant à lui, n'a été validé que par d'autres tests de bioaccessibilité. Enfin, la méthode PBASE n'est bien corrélée avec la phase gastrique du test PBET que pour un métal, le plomb.

1.3 Prise en compte des paramètres de biodisponibilité et bioaccessibilité dans les ERS à l'étranger

Les pays dont les recherches et la réglementation sont les plus avancées en matière de biodisponibilité orale des polluants dans le sol sont les Etats-Unis, le Royaume-Uni, le Danemark et les Pays-Bas (30).

1.3.1 Etats-Unis

Aux Etats-Unis, l'US EPA examine la possibilité d'introduire la notion de biodisponibilité dans les évaluations de risque depuis 1989 (37).

Pour les sites et sols pollués au plomb, le risque d'élévation de la plombémie chez les enfants âgés de moins de 7 ans à partir de différentes sources d'exposition au plomb est évalué à l'aide du modèle IEUBK (Integrated Exposure Uptake Biokinetic) (47). Les

milieux d'exposition pris en compte sont l'air, l'eau, le sol, la poussière, les aliments et la peinture au plomb.

Dans ce modèle, il est considéré que 50% du plomb ingéré dans l'eau de boisson et la nourriture est absorbé, tandis que pour le plomb ingéré par la consommation de sol et de poussières, le taux d'absorption est évalué à 30%. Ainsi, la biodisponibilité relative du plomb dans le sol et les poussières est considérée égale à 60% (0.3/0.5). Les résultats des analyses site-spécifiques peuvent être utilisés pour modifier les valeurs d'absorption par défaut. Pour l'instant, seuls les résultats des tests in vivo sur les jeunes porcs ont été utilisés, mais dans le futur, il devrait être possible d'utiliser également les résultats des études in vitro. En effet, l'US EPA cherche à développer l'utilisation de tests in vitro d'estimation de la biodisponibilité et à rationaliser l'utilisation des notions de biodisponibilité et bioaccessibilité dans les évaluations de risque sanitaire (38).

1.3.2 Royaume-Uni

Au Royaume-Uni, la biodisponibilité orale est reconnue comme un facteur important dans l'exposition des hommes aux polluants qui est cité dans les guides publiés par l'Agence de l'environnement et le DEFRA (Department for Environment, Food and Rural Affairs). Ces agences se sont surtout intéressées à la contamination naturelle des sols en arsenic et à l'utilité de la détermination de sa bioaccessibilité pour l'évaluation des risques de ces sites. Même s'il n'existe aucune réglementation en la matière, l'agence de l'environnement est dans l'incapacité de recommander les tests de bioaccessibilité pour l'évaluation des risques pour la santé humaine à cause du manque de tests in vitro validés et du manque d'informations concernant la robustesse et la reproductibilité de ces méthodes. Les professionnels ayant recours aux tests de bioaccessibilité dans l'évaluation des risques sont conseillés d'utiliser les données avec précaution et de produire des preuves tangibles de leur obtention.

A l'heure actuelle, le BGS organise des tests de comparaison inter-laboratoires sur le test de mesures développé par le groupe de travail européen BARGE (Bioaccessibility research group in Europe) coordonné par le RIVM.

1.3.3 Danemark

Actuellement, les notions de biodisponibilité et de bioaccessibilité ne sont pas prises en compte de façon officielle dans les évaluations de risque sanitaire au Danemark. L'institut de recherche indépendant danois DHI Water and Environment, missionné par l'agence de l'environnement danoise pour travailler sur ce sujet, a recommandé en 2005 l'utilisation de la notion de bioaccessibilité pour les évaluations de risque sanitaire concernant le plomb et le cadmium. Cependant, il souligne que les tests in vitro utilisés pour la mesure de la bioaccessibilité des métaux dans les sols doivent être validés par des tests in vivo. (39)

1.3.4 Pays-Bas

Le RIVM a publié en 2006 un rapport relatif à la prise en compte de la biodisponibilité orale du plomb (30) dont les conclusions principales sont les suivantes :

- l'utilisation d'un facteur de biodisponibilité relative est recommandée en évaluation du risque. Ce facteur peut être estimé par une mesure in vitro de la bioaccessibilité. La relation entre biodisponibilité relative et bioaccessibilité établie est la suivante : biodisponibilité relative = bioaccessibilité/2
- l'utilisation concrète de la biodisponibilité doit se faire selon une démarche itérative :

1. utilisation d'un facteur de biodisponibilité relative égal à 1 ;
2. si le premier calcul montre un risque inacceptable, alors il est recommandé l'utilisation d'une valeur par défaut fixée en fonction de la quantité de matière organique du sol et en accord avec l'autorité compétente ;
3. si le deuxième calcul montre un risque inacceptable, alors l'utilisation d'une mesure de biodisponibilité relative spécifique au sol étudié est possible, en utilisant le test de mesure de bioaccessibilité du RIVM.

2 Evaluation de la biodisponibilité de quelques métaux lourds

Le choix des métaux pris en compte dans cette étude a été motivé par leur occurrence sur les sites pollués en France et la bibliographie disponible.

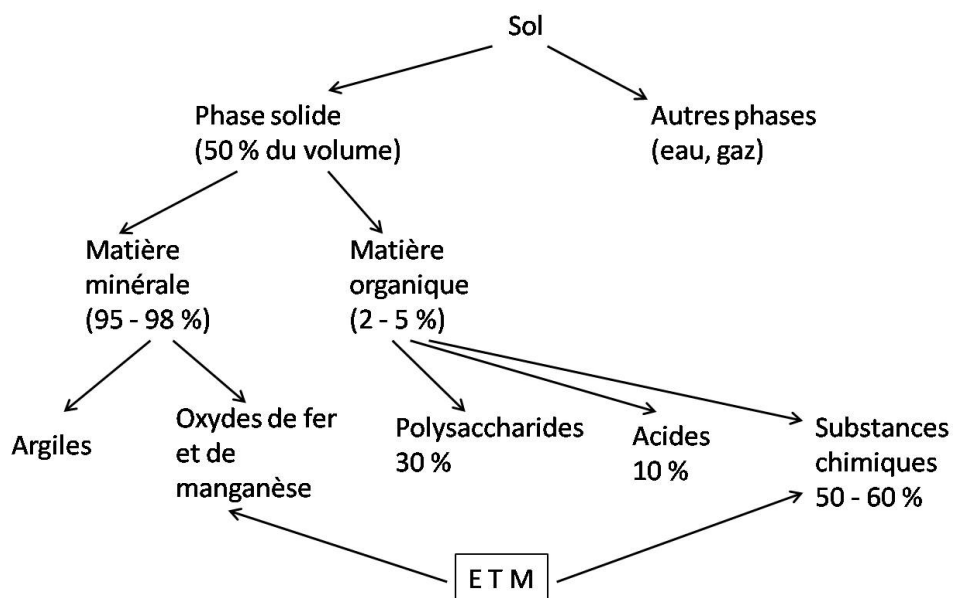
Un effort de recensement des sites et sols anciennement exploités et potentiellement pollués a été mené depuis quelques années par le Ministère de l'Environnement et du Développement Durable. Le tableau de bord qui répertorie les sites pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif est diffusé au sein d'une base de données dénommée BASOL disponible sur internet.

D'après la dernière mise à jour datant de juin 2006, sur 3 819 sites répertoriés dans cette base de données, 18,8% ont pour polluant constaté le plomb, 16,4% le chrome, 13% l'arsenic et 4,6% le mercure, sachant que les trois premiers métaux sont les métaux les plus fréquents.

Le présent mémoire traite de ces quatre métaux et métalloïdes.

2.1 Facteurs contrôlant la biodisponibilité des métaux dans les sols

Un sol est un ensemble complexe, constitué de plusieurs fractions ou « phases », présentées dans le schéma de la Figure 5.



ETM : Élément trace métallique

Figure 5 : Schéma des différentes phases d'un sol

La bioaccessibilité des métaux dans les sols dépend de leur mobilité et de leur piégeage dans ce milieu. Ainsi, les facteurs influençant la bioaccessibilité des métaux sont ceux contrôlant les processus d'adsorption/désorption et de dissolution/précipitation : les caractéristiques chimiques du sol et les spéciations chimique et minéralogique des métaux. Ces facteurs dépendent à la fois du fond géochimique naturel et des sources anthropiques des métaux sur le site étudié.

Chaque métal présentant des caractéristiques propres, leur comportement dans les sols et leur biodisponibilité sont donc différents. L'ensemble de ces éléments sont développés pour chaque métal dans les Annexes 2 à 5.

De façon générale, les conditions du sol favorables à la précipitation ou à la sorption des éléments réduisent la mobilité de ceux-ci dans le sol ainsi que leur bioaccessibilité. Les éléments les plus mobiles et bioaccessibles sont ceux qui forment des liaisons faibles avec les composés organiques et inorganiques du sol ou ceux qui se complexent avec les ligands en solution et qui ne sont pas adsorbés par les particules de sol.

2.2 Elaboration d'une base de données des résultats des études in vivo et in vitro et définition d'une distribution de probabilité de biodisponibilité par métal et par type de sol

Au cours de cette étude, une revue bibliographique des expériences visant à mesurer (in vivo) ou à évaluer (in vitro) la biodisponibilité de l'arsenic, du plomb, du chrome et du mercure dans les sols a été réalisée.

Celle-ci a permis tout d'abord d'identifier les principaux paramètres affectant la biodisponibilité de chacun des métaux. D'autre part, la synthèse des résultats disponibles peut aider à proposer une définition de probabilité de biodisponibilité de chaque métal en fonction des paramètres adéquats.

2.2.1 Synthèse des études réalisées sur la biodisponibilité des métaux prises en compte dans ce mémoire

Le

Tableau 4 synthétise les caractéristiques des expériences menées sur la biodisponibilité de l'arsenic, du plomb, du mercure et du chrome étudiées dans le présent mémoire.

	Nombre de publications	Date des publications	Type de site à l'origine des sols étudiés	Type d'expérience	Nombre d'études pour lesquelles les caractéristiques des sols sont connues	Nombre d'études pour lesquelles la spéciation du métal est connue
Arsenic	19	Entre 1992 et 2006	Sites miniers Fonderies de plomb et de cuivre Site agricole utilisé pour le traitement antiparasitaire des moutons Usine de traitement du bois	15 expériences in vivo menées sur des rats, de jeunes porcs, des singes et des lapins blancs de Nouvelle-Zélande 8 expériences in vitro suivant les méthodes PBET, IVG et extraction chimique séquentielle	8	15
Plomb	29	Entre 1992 et 2006	Sites miniers Fonderies de plomb, de zinc et de cuivre Pâturage Usine de traitement du bois Fabrique de poteries émaillées habitations	22 expériences in vivo menées sur des rats, de jeunes porcs et des lapins blancs de Nouvelle-Zélande 14 expériences in vitro suivant les méthodes PBET, IVG, RIVM et analyse isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	9	19
Chrome	7	Entre 1991 et 2003	Terminal routier d'un site industriel Process de minerai de chromite Site minier Sol créé en laboratoire	Aucune expérience in vivo 7 expériences in vitro suivant les méthodes PBET, et EP US EPA	4	6
Mercure	3	1997	Site minier Site de séparation des isotopes de lithium pour la fabrication d'armes thermonucléaires	1 expérience in vivo menée sur des souris 3expériences in vitro suivant plusieurs méthodes d'extraction chimique	4	6

Tableau 4 : Synthèse des études concernant l'arsenic prises en compte dans ce mémoire

Des tableaux plus détaillés en Annexe 6 pour l'arsenic, 7 pour le plomb, 8 pour le chrome et 9 pour le mercure reprennent ces informations pour chaque publication et précisent les valeurs de biodisponibilité correspondantes.

Un extrait de cette synthèse est présenté en exemple dans le Tableau 5.

Source		Date	Lieu de prélevement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[As] mg/kg	Type					
(62) Davis, A., Ruby, M. V. and Bergstrom, P. D.: Bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana, mining district. Environmental Science and Technology 26, 461-8.	Publi	1992	Site minier de Butte, Montana	-	-	< 250µm	1380	sol	85% Cu ₃ AsS ₄ + 10% tennantite + 5% AsFeS	0.056	lapins blancs de Nouvelle Zélande		
(63) Lorenzana, R. M., Duncan, B., Ketterer, M., Lowry, J., Simon, J., Dawson, M., and Poppenga, R. Bioavailability of arsenic and lead in environmental substrates. Results of an oral dosing study of immature swine. EPA 910/R-96-002. U.S. Environmental Protection Agency, Region 10, Seattle, WA	Rapport US EPA	1996	Asarco smelter in Tacoma, Washington Fonderies de plomb et de cuivre				1600+-31	sol résidentiel		0.78 (0.56-1.11)	porcs		
							10100+-407	scories (matériel de voirie)		0.42 (0.27-0.63)	porcs		
			Ancien site minier de Triumph, Idaho			11100+-379	stériles de surface						
						1810+-34	stériles de sub-surface						
						713+-43	poussières domestiques						
						1540+-23	sol de surface						
(1) Ruby M., et al. Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability using a Physiologically-Based Extraction Test. Environ Sci Technol 30: 422-430	Publi	1996	Site d'une ancienne fonderie de cuivre Anaconda	6.6	7.4	19+-23	3900	sol	Cu, Zn, Al - As-oxides + Fe-As-oxide	0.48	lapins	0.31	PBET
				7.8	12	25+-4	410	sol	Cu, Zn, Al - As-oxides+ Fe, Al-As-silicates	0.2	singes	0.32	PBET
				7.6	0.42	31+-3	170	poussière domestique	Cu, Zn, Al - As-oxides + Cu ₃ AsS ₄ , FeAsS	0.28	singes	0.34	PBET

Tableau 5 : Extrait de la synthèse bibliographique des études visant à évaluer ou estimer la biodisponibilité des métaux réalisée dans ce mémoire pour l'arsenic (la totalité de la synthèse est présentée dans les Annexes 2 à 6)

2.2.2 Facteurs influençant la biodisponibilité des métaux

Les principaux paramètres du sol influençant la **bioaccessibilité** des métaux dans ce milieu sont ceux qui contrôlent la mobilité et la séquestration du métal, présentés dans les Annexes 2 à 5. Il s'agit notamment de la composition du sol (teneur en argile et type d'argile, teneur en MO), du pH et du potentiel d'oxydo-réduction. Les expériences visant à mesurer (in vivo) ou à évaluer (in vitro) la biodisponibilité de ces métaux ont confirmé l'importance de ces paramètres.

Cependant, la **biodisponibilité orale** de ces métaux dépend d'autres paramètres qui influencent la capacité du métal à pénétrer la paroi de l'intestin. Ces paramètres sont les suivants (40) :

- la spéciation minérale,
- l'encapsulation du minéral dans les particules de sol,
- la taille des particules absorbées.

Ils sont illustrés par la Figure 6 pour le cas de l'arsenic et par la Figure 7 pour le plomb.

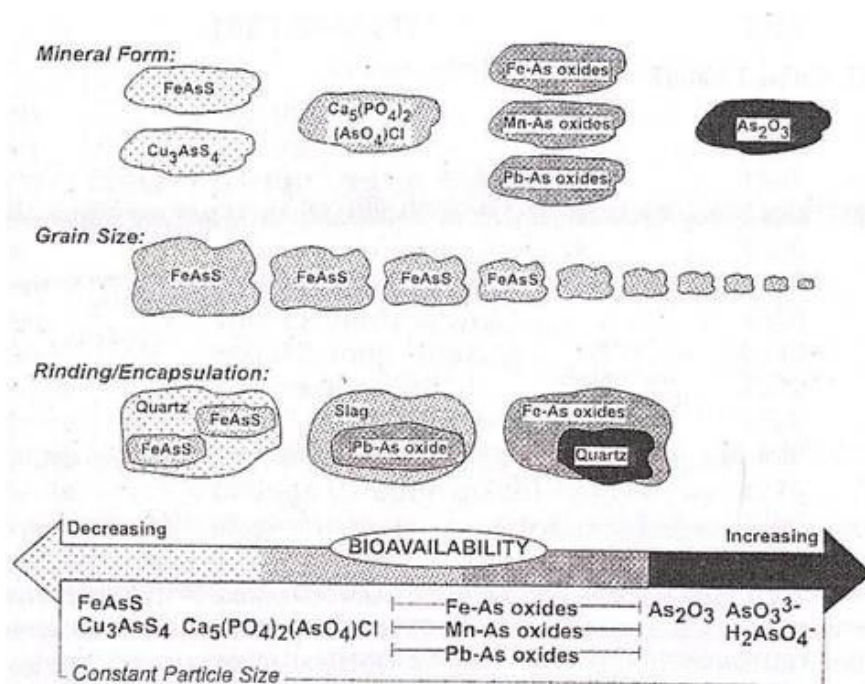


Figure 6 : Schéma de synthèse présentant les facteurs affectant la biodisponibilité de l'arsenic (40)

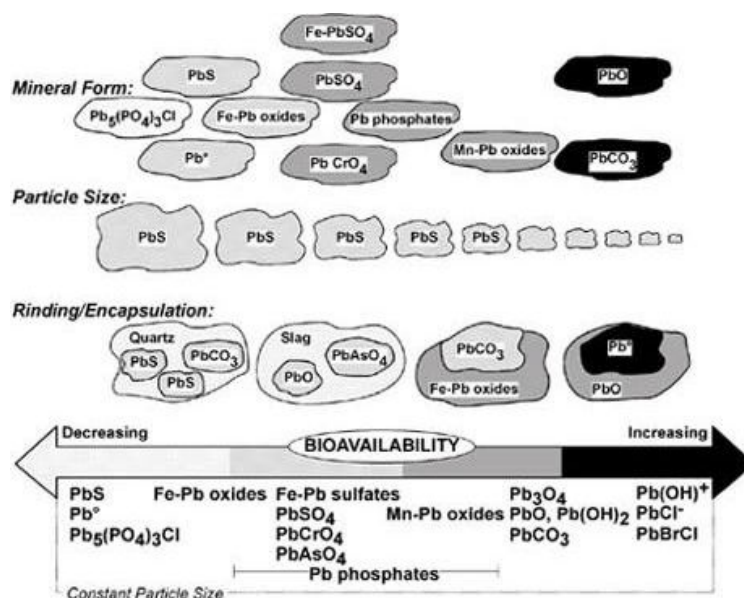


Figure 7 : Schéma synthétisant les paramètres affectant la biodisponibilité du plomb dans le sol (40)

Concernant le plomb, d'autres études ont été menées afin de préciser l'influence de ces paramètres sur sa biodisponibilité.

➤ Géochimie du plomb (1, 25, 28, 41)

La composition minérale, le degré d'encapsulation, et la présence ou non de couche d'altération diminuent la solubilité du plomb physiquement, par réduction de la surface exposée et chimiquement, à cause de la nature insoluble des anneaux d'altération (jarosite) en milieu acide ($\text{pH} < 4$) et la présence de matrices inertes de SiO_2 .

➤ Distribution de la taille des particules (42) :

L'absorption du plomb est inversement proportionnelle à la taille des particules de poussière et les fractions fines de poussières domestiques sont considérées comme étant plus concentrées en plomb (43). En effet, le taux de dissolution du plomb est proportionnel à la surface riche en plomb et la diminution de taille des particules correspond à une augmentation de la surface par unité de poids du matériel. Medlin a ainsi montré que la solubilité du plomb était multipliée par cinq entre les particules de taille inférieure à $38 \mu\text{m}$ et les particules de taille comprise entre 150 et $250 \mu\text{m}$.

Dans le cas de l'ingestion de poussières domestiques, la bioaccessibilité du plomb est plus importante dans le liquide gastrique que dans le fluide intestinal (méthodes de digestion in vitro) (43) à cause de la réadsorption du plomb dissous à la surface des particules de poussières et de la précipitation de celui-ci avec les phosphates à pH élevé.

D'autres paramètres sont à prendre en compte afin d'expliquer les variations de biodisponibilité du plomb. En effet, l'ingestion gastrointestinale du plomb est un processus complexe et dynamique impliquant les phénomènes de dissolution, d'absorption et d'interactions avec d'autres composés. Ainsi, il a été montré que des carences en fer, en calcium, en zinc et en phosphore favorisent l'absorption de plomb chez l'homme car ils interagissent en tant que compétiteurs avec le plomb (28).

Concernant le mercure, une revue bibliographique réalisée dans le cadre d'un rassemblement d'un panel d'experts en 1995 (44) a montré que les sources de variabilité de la biodisponibilité absolue du mercure dans le sol sont l'espèce animale utilisée dans les tests in vivo, l'âge et l'alimentation de ces animaux, la variation inter-individuelle, le

type de sol (notamment la composition en argile du sol), la forme du mercure. Ainsi, une étude a montré que la biodisponibilité du chlorure mercurique était 30 à 60 fois plus importante que celle du mercure sulfureux (44). La biodisponibilité du chlorure de mercure a été mesurée à 20-25% chez des animaux adultes, le méthylmercure est considéré comme pouvant être pratiquement totalement absorbé, la biodisponibilité du nitrate de mercure a été mesurée à 15% chez l'homme, et le mercure élémentaire (Hg^0) est considéré comme étant très peu absorbable (entre 0.01 et 0.5%).

2.2.3 Définition d'une distribution de biodisponibilité pour chaque métal

2.2.3.1 L'arsenic

L'analyse des résultats (report factuel) des études visant à mesurer ou à évaluer la biodisponibilité de l'arsenic n'a pas permis de mettre en évidence un lien direct entre les paramètres du sol ou la spéciation minéralogique du métal et sa biodisponibilité.

Par contre, une publication américaine récente (45) a mis en évidence une corrélation forte entre la bioaccessibilité de l'arsenic issu de sols pollués par installations de traitement bovins aux insecticides et certaines propriétés du sol. Les auteurs ont donc pu définir un modèle mathématique permettant d'expliquer 85% de la bioaccessibilité de l'arsenic en fonction de ces paramètres (pH, capacité d'échange cationique, teneur en calcium et magnésium, teneur en argile). Mais ces résultats sont spécifiques à ce type de site, et ne peuvent donc pas être exploités dans le cadre de notre étude.

Une étude menée par le BGS sur plusieurs sites localisés à Cardiff (46) a quant à elle définit un modèle de régression linéaire multiple permettant d'exprimer la bioaccessibilité de l'arsenic en fonction de la teneur du sol en arsenic total, en fer, en manganèse et en sodium.

Enfin, un mémoire de Master réalisé cette année sur le sujet (C. Raoul, communication personnelle) a abouti à la création d'un modèle expliquant 60% de la bioaccessibilité de l'arsenic à partir de quelques paramètres du sol : pH, teneur en fer et en arsenic total. Cependant, cette étude a été menée sur 15 échantillons de sols de diverses origines, ce qui n'est pas suffisant pour en inférer les résultats à tout type de site.

Ainsi, très peu d'auteurs ont cherché à relier les paramètres du sol et la bioaccessibilité de l'arsenic, et les résultats correspondant trop peu nombreux et spécifiques à certains sites ne peuvent être utilisés dans le cadre de ce mémoire.

Cependant, une récente étude menée par l'US EPA (7) a permis d'évaluer de façon semi-quantitative la biodisponibilité relative de l'arsenic en fonction de la spéciation minéralogique des particules. Ce projet a été mené à partir de l'analyse de 20 échantillons de sols d'origines différentes (fonderie, mines...). Les mesures de biodisponibilité de l'arsenic dans les particules solides de sol ont été effectuées par tests *in vivo* sur de jeunes porcs et corrélés de façon significative avec des tests *in vitro*. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Biodisponibilité relative		
< 30%	30% < < 70%	>70%
As ₂ O ₃ Sulfosels	Phosphates d'arsenic Oxydes d'AsFe Oxydes de PbAs Oxydes de MnAs As lié à des phosphates de fer et de zinc	FeAsO

Tableau 6 : Evaluation semi-quantitative de la biodisponibilité relative de l'arsenic en fonction de sa spéciation minéralogique (7)

Les méthodes disponibles couramment utilisées pour mesurer la spéciation des métaux dans les sols sont présentées en Annexe 1.

Les auteurs précisent que ces résultats ne peuvent être utilisés pour prédire une valeur quantitative de biodisponibilité relative de l'arsenic dans un sol. Par contre, il est possible (7) d'utiliser ces intervalles de biodisponibilité dans les évaluations de risques en prenant en compte leur caractère incertain.

2.2.3.2 Le plomb

L'analyse des résultats des études visant à mesurer ou à évaluer la biodisponibilité du plomb n'a pas permis de mettre en évidence un lien direct entre les paramètres du sol ou la spéciation minéralogique du métal et sa biodisponibilité.

D'autre part, dans la revue bibliographique réalisée au cours de cette étude, aucune publication ne définit de modèle expliquant la bioaccessibilité du plomb en fonction de paramètres quantitatifs. Par contre, une thèse en cours à l'INERIS (J.Caboche) cherche à créer un modèle de prédiction de la bioaccessibilité du plomb en fonction de sa spéciation dans le sol à partir d'une méta-analyse et de tests *in vitro*. Les premiers résultats devraient être publiés d'ici fin 2007.

Le modèle IEUBK développé par l'US EPA permet d'estimer la plombémie potentielle pour un enfant ou une population d'enfants (âgés de 6 mois à 7 ans) à partir de variables appropriées telles que les paramètres d'absorption, les taux d'ingestion et d'exposition. Dans le modèle IEUBK, la biodisponibilité relative du plomb dans le sol est prise par défaut égale à 60%, valeur basée sur des études toxicologiques utilisant des sels de Pb pur. La biodisponibilité absolue du plomb considérée est de 30% (47).

Cependant, une récente étude menée par l'US EPA (6) a permis d'évaluer de façon semi-quantitative la biodisponibilité relative du plomb en fonction de la spéciation minéralogique des particules. Ce projet a été mené à partir de l'analyse de 20 échantillons de sols d'origines différentes (fonderie, mines...). Les mesures de biodisponibilité du plomb dans les particules solides de sol ont été effectuées par tests *in vivo* sur de jeunes porcs et corrélés de façon significative avec des tests *in vitro*. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Biodisponibilité relative		
< 25%	25% < 75%	>75%
Oxydes de PbFe(M) PbSO ₄ PbS Oxydes de Pb(M) Sulfates de PbFe(M)	Scories Phosphates de Pb PbO	PbCO ₃ Oxydes de PbMn(M)

Tableau 7 : Evaluation semi-quantitative de la biodisponibilité relative du plomb en fonction de sa spéciation minéralogique (6)

Les auteurs précisent que ces résultats ne peuvent être utilisés pour prédire une valeur quantitative de biodisponibilité relative du plomb dans un sol. Par contre, il est possible (6) d'utiliser ces intervalles de biodisponibilité relative dans les évaluations de risques en prenant en compte leur caractère incertain.

2.2.3.3 Le chrome

Dans la revue bibliographique réalisée au cours de cette étude, deux publications traitent d'une définition d'un modèle de régression linéaire multiple permettant d'expliquer la bioaccessibilité :

- du chrome III en fonction de la teneur en argile et en carbone inorganique du sol (48) (explication de 72% de la bioaccessibilité). Les auteurs donnent également une estimation qualitative de la bioaccessibilité du Cr III en fonction du type de sol, selon la classification américaine ;
- du chrome total en fonction de l'état d'oxydation du métal, du type de sol, et de l'âge de sa contamination (49) (explication de 95% de la bioaccessibilité).

Dans le cadre de ce mémoire, les conclusions de l'étude (48) sont exploitées car elles ont été établies à partir de l'analyse de 35 échantillons de sols de 7 types différents, nombre jugé représentatif. La bioaccessibilité du Cr(III) peut donc être estimée de deux façons : soit quantitativement en fonction de la teneur en argile et en carbone inorganique du sol (Équation 1), soit qualitativement en fonction du type de sol (Tableau 8).

$$\% \text{Cr(III) bioaccessible} = 16.02 + (0.426 \times \% \text{ clay}) - (9.56 \times \% \text{ CIT})$$

Équation 1 : Modèle expliquant la bioaccessibilité du chrome III issu de Stewart *et al* (48)

Sol	Ultisol	Alfisol	Inceptisol	Spodosol	Mollisol	Aridisol	Entisol
Bioaccessibilité	0.08-0.36	0.12-0.42	0.06-0.26	0.21	0.14-0.27	0.1-0.33	0.21-0.25

Tableau 8 : Estimation qualitative de la bioaccessibilité du chrome III en fonction du type de sol (48)

L'étude menée par Stewart et al (49) donne une évaluation qualitative de la bioaccessibilité du chrome VI en fonction de la teneur en COT et de la présence de minéraux porteurs de fer II. C'est le seul résultat qui pourra être utilisé dans la suite de l'étude en tant que définition d'une distribution de probabilité du chrome VI. Ainsi, on estimera la bioaccessibilité du chrome VI d'un sol présentant une teneur élevée en COT

et des minéraux porteurs de fer II comprise entre 0,1 et 0,2, tandis que pour un sol présentant une teneur en COT faible, la bioaccessibilité sera estimée entre 0,6 et 0,7.

2.2.3.4 Le mercure

Très peu d'auteurs ont travaillé sur l'évaluation de la biodisponibilité du mercure dans le sol. Une publication dresse un état de l'art des expériences menées sur le sujet (50). Elle montre que les expériences *in vivo* menées sur le sujet concernent uniquement du mercure administré dans de la nourriture ou de l'eau, et que leurs résultats sont peu fiables.

Par contre, des tests *in vitro* ont permis d'évaluer la biodisponibilité du mercure dans le sol entre 0,3 et 46%, avec des valeurs centrales de 5-10%. Cependant, ces estimations sont basées sur des échantillons provenant de deux sites seulement et ne sont pas représentatives de tous les sites contaminés au mercure. Les résultats n'ont pas non plus été validés par des tests *in vivo*.

Etant donné le manque de données disponibles pour définir une estimation précise de la biodisponibilité du mercure dans le sol, les auteurs préconisent l'utilisation de l'analyse de Monte Carlo pour introduire l'incertitude dans les données disponibles en appliquant une distribution triangulaire au paramètre biodisponibilité du mercure. Cette distribution serait la suivante :

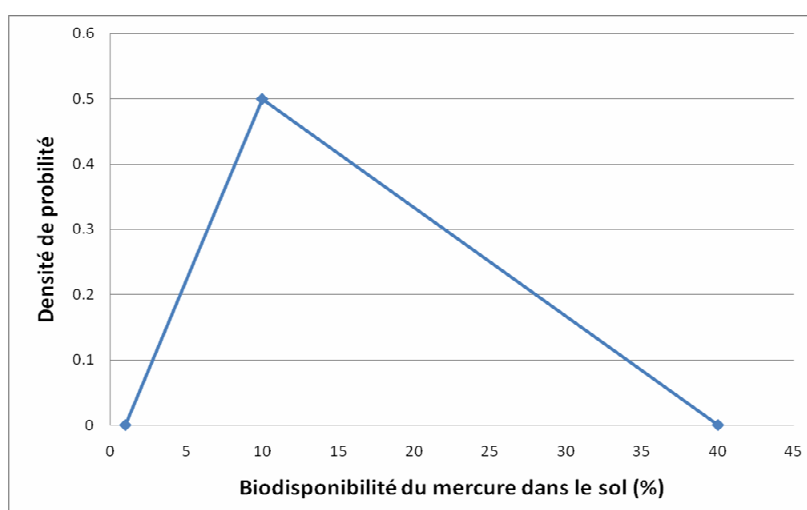


Figure 8 : Distribution de la biodisponibilité relative du mercure conseillée par Paustenbach *et al* (50)

Il est impossible en l'état actuel des connaissances de développer une méthode permettant d'estimer de façon quantitative la biodisponibilité des métaux dans le sol par défaut en fonction du type de sol ou de la spéciation du métal. La meilleure méthode d'estimation de ce paramètre demeure la réalisation de tests *in vitro* et /ou *in vivo* spécifiques au site d'investigation.

Cependant, l'objectif de ce mémoire est de voir si une prise en compte « à minima » de la biodisponibilité peut avoir une influence sur les calculs de risque dans le cadre d'évaluations de risques sur des sites pollués. Pour cela, on a cherché à estimer de façon qualitative la biodisponibilité de quatre métaux en définissant une distribution de probabilité de ce paramètre à partir de quelques articles le permettant ou le suggérant. Ces distributions peuvent ensuite être intégrées dans les calculs de risques.

3 Intérêt de la prise en compte de la biodisponibilité des métaux dans des évaluations de risque réglementaires

Dans cette troisième partie du mémoire, on a cherché à intégrer les distributions de probabilité de biodisponibilité de chaque métal définies précédemment dans des EDR réalisées antérieurement par le bureau d'études d'accueil.

L'objectif est donc d'intégrer ce paramètre incertain dans les calculs de risque et d'étudier son influence sur les résultats et les préconisations de gestion des sites.

3.1 Choix de la méthode

L'incertitude est une composante incontournable de l'évaluation des risques liés aux sites et sols pollués, car la connaissance relative aux différents paramètres qui influencent l'exposition de l'homme aux polluants du sol est, dans la pratique, toujours imparfaite. Ainsi, suivant le type d'informations dont on dispose concernant ces paramètres (mesures en nombre significatif, mesures éparses, avis d'expert, données de la littérature, etc.), différents modes de représentation de l'information peuvent être envisagés.

3.1.1 Approche probabiliste

La méthode classiquement utilisée pour prendre en compte l'incertitude dans les modèles d'exposition est la méthode dite « Monte Carlo ». Celle-ci consiste à attribuer à chaque paramètre incertain du modèle une distribution de probabilité, et à échantillonner de manière aléatoire ces distributions. On constitue ainsi un ensemble de scénarios qui sont traités par le modèle, et le résultat final est exprimé sous la forme d'une distribution des fréquences relatives des risques calculés, et comparé à un risque jugé « tolérable ».

Le principal défaut de cette approche (51) est lié au fait que dans la pratique, l'information dont on dispose ne permet pas toujours de définir de véritables distributions de probabilité. En effet, cette information est souvent de nature imprécise ou incomplète : le nombre de mesures ne permet pas d'identifier des distributions statistiquement significatives. Une information de ce type se prête plutôt à une approche possibiliste (par des nombres dits « flous ») que probabiliste.

3.1.2 Approche possibiliste

L'incertitude d'un paramètre peut être liée à deux composantes : sa variabilité aléatoire ou son imprécision ou ignorance partielle concernant les valeurs qu'il peut prendre. L'approche probabiliste ne prend en compte que la facette variabilité aléatoire de l'incertitude. En effet, il se peut que pour certaines variables, on ne connaisse que les valeurs maximale et minimale. La variable est peut être une variable aléatoire, pouvant être décrite par une distribution de probabilité unique, mais l'information dont on dispose ne permet pas de spécifier cette distribution.

En situation d'ignorance partielle, certaines approches dites « Bayésiennes » utilisent des distributions de probabilité a priori (ou subjectives) comme points de départ, puis corrigent ces distributions au fur et à mesure que de nouvelles informations deviennent disponibles. Mais dans le domaine de l'évaluation des risques liés aux sources de pollution, il est rare que de nouvelles informations permettent de corriger les hypothèses initiales (51).

Ce type de variable peut être représenté par une **distribution de possibilité (intervalles flous)**, qui permet d'affiner et d'enrichir la notion de simple intervalle min-max par

l'expression de préférences au sein de cet intervalle. Cette caractéristique se prête particulièrement au jugement d'experts. Ainsi, on peut connaître un intervalle à laquelle appartiennent les valeurs vraisemblables d'une variable, sans exclure une valeur plus faible et une plus forte. Les valeurs appartenant à l'intervalle connu, appelé **noyau** de la distribution de possibilité ont donc une vraisemblance de 1. L'intervalle borné par la valeur la plus faible et celle la plus forte, qui contient les valeurs dont la vraisemblance est supérieure à 0, est appelé **support** de la distribution de possibilité. A défaut d'information plus précise, on suppose généralement une transition linéaire entre ces vraisemblances minimales et maximales. Ces concepts sont illustrés par l'exemple du pH dans la Figure 9.

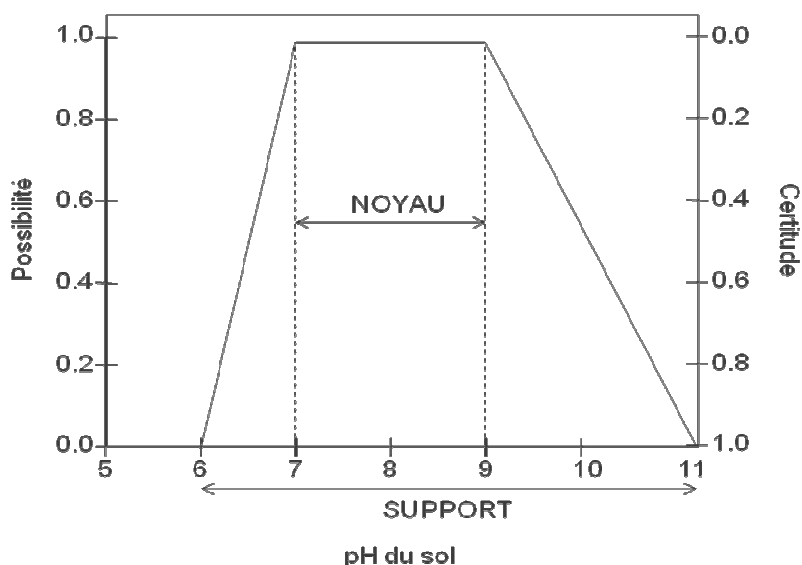


Figure 9 : Distribution de possibilité relative aux valeurs de pH d'un sol

On peut noter que la notion de possibilité relative aux valeurs précises appartenant aux intervalles emboîtés est complémentaire de celle de **certitude** relative aux intervalles eux-mêmes.

3.1.3 HyRisk, un modèle « hybride » probabiliste-possibiliste

Depuis les années 2000, le BRGM a travaillé à la définition d'une méthodologie permettant de combiner les deux approches présentées précédemment (échantillonnage aléatoire de type Monte Carlo et calcul d'intervalle flou). Ce travail a notamment été réalisé dans le cadre de deux programmes de recherche :

- le programme GESSOL du MATE (51), portant sur la prise en compte de l'incertitude dans l'évaluation du risque d'exposition aux polluants du sol,
- le projet IREA (Incertitudes en Risque d'Exposition - ADEME), accompagnant une thèse intitulée « Représentation et propagation de connaissances imprécises et incertaines : application à l'évaluation des risques liés aux sites et aux sols pollués ».

Cette méthode peut être présentée à l'aide d'un exemple. Soit un modèle nommé M, qui soit une fonction de n variables représentées par des distributions de probabilité : P_1, \dots, P_n et de m variables représentées par des distributions de possibilité : F_1, \dots, F_m . On peut considérer par exemple un modèle de calcul de dose de métal absorbée par un homme. On a alors :

$$\text{Dose} = M (P_1, \dots, P_n, F_1, \dots, F_m)$$

Le calcul hybride est un processus itératif qui consiste à générer β doses calculées, chacune étant représentée par un nombre flou. La méthode est schématisée dans la Figure 10 .

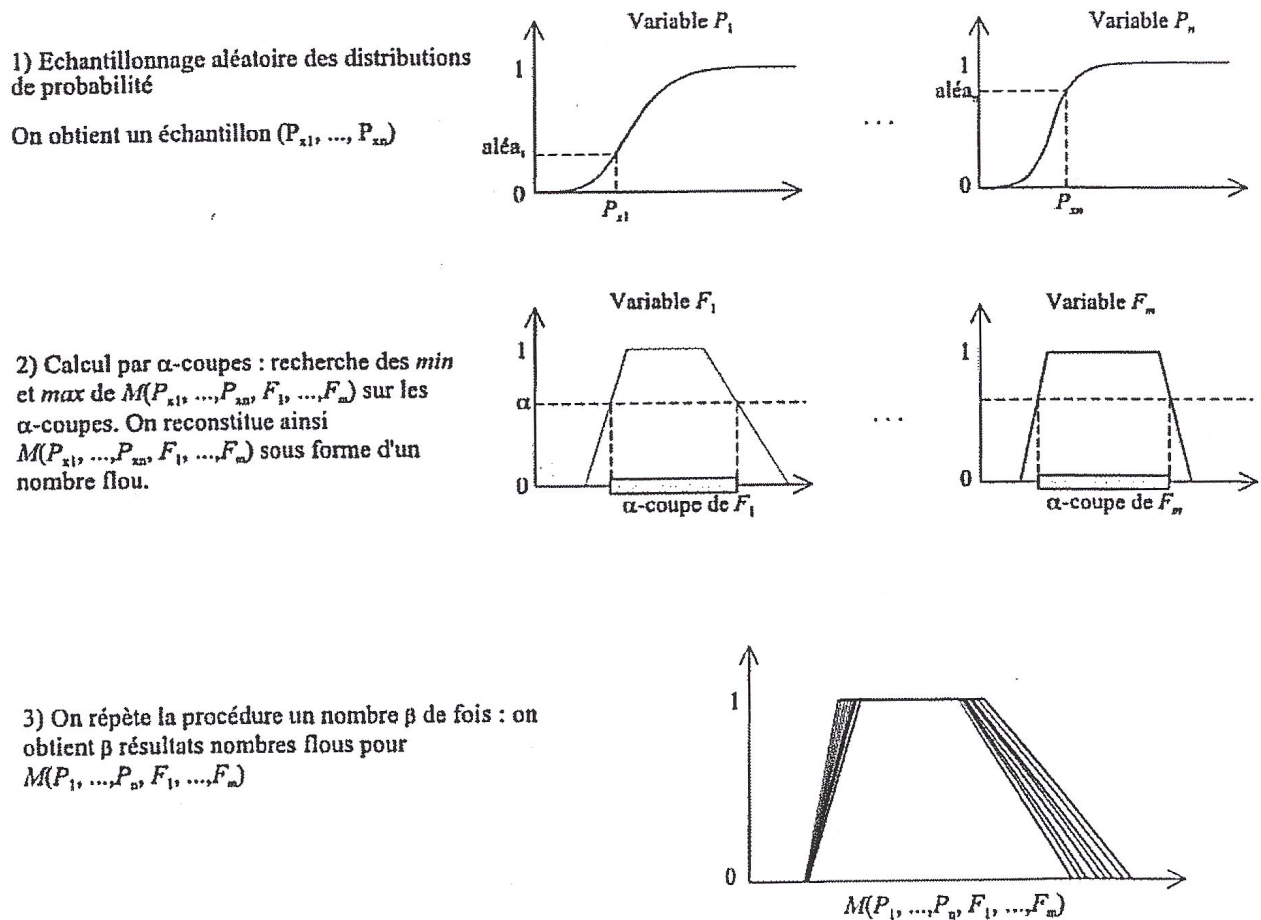


Figure 10 : Représentation schématique du calcul hybride (51)

La question se pose ensuite de comment synthétiser cette information dans l'objectif de comparer le résultat à un critère ou seuil de risque. Pour cela, on utilise les fonctions de croyance de Dempster-Shafer. En résumé, le calcul hybride fournit les bornes inférieures et supérieures des intervalles sur le résultat du modèle M , pour chaque niveau de possibilité (0 à 1 par pas de 0,1). Il suffit de classer toutes les bornes inférieures en ordre croissant et de cumuler à chaque nouvelle valeur la masse de probabilité (1/5000) pour obtenir la distribution de plausibilité (probabilité haute). La même chose est réalisée pour la crédibilité (probabilité basse), cette fois en classant toutes les bornes supérieures en ordre croissant.

Après ce post-traitement, le résultat du calcul hybride se présente sous la forme suivante (cf Figure 11) :

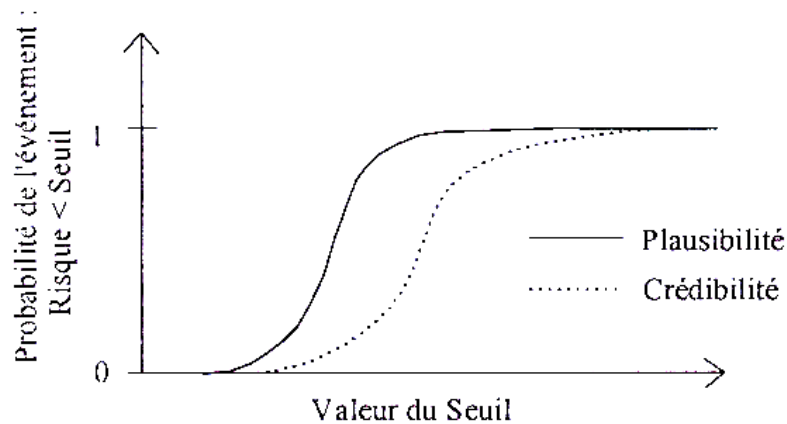


Figure 11 : Résultat du calcul hybride après traitement (49)

Afin de mettre à disposition de tous la méthode hybride qu'il a développé, le BRGM a créé un didacticiel nommé HyRisk se présentant sous forme d'un fichier Excel téléchargeable sur internet.

Finalement, étant donné les distributions de biodisponibilité définies dans le § 2.2, la méthode hybride semble être la plus adaptée à l'objectif de ce mémoire, car elle permet de prendre en compte leur caractère imprécis. De plus, elle est facilement applicable grâce à l'outil HyRisk disponible gratuitement sur internet.

3.2 Description des informations disponibles dans les dossiers

Les dossiers consultés au cours de ce mémoire sont de deux types : des volets sanitaires d'études d'impact (ERS) et des dossiers d'évaluation détaillée des risques (EDR). Ce type de dossier est réalisé selon la version 0 du guide Méthodologique du Ministère de l'Environnement, intitulé « Gestion des sites pollués – Diagnostic approfondi et EDR », édité en juin 2000. Il est important de noter qu'aujourd'hui, ce document n'est plus d'actualité, compte tenu de la refonte de la politique nationale de gestion des sites et sols pollués.

Les informations disponibles dans ces dossiers nécessaires pour estimer la biodisponibilité des métaux sont celles permettant de décrire la situation environnementale du site, principalement concernant le milieu sol. Ainsi, les études historiques et les diagnostics de sol renseignent sur les contaminants présents sur le site auxquels les personnes fréquentant celui-ci peuvent être potentiellement exposées.

Dans le cadre de ce mémoire, l'objectif est de recueillir le maximum d'informations utiles pour donner une estimation la plus précise possible de la biodisponibilité des métaux en fonction des paramètres nécessaires définis dans le § 2.2.

3.2.1 Historique du site

L'étude historique d'un site renseigne sur les activités s'étant succédées à cet emplacement. Souvent, les process et les matières premières utilisés ainsi que les substances rejetées sont précisées. Pour un site minier, par exemple, les techniques de d'exploitation et de traitement des minerais sont souvent renseignés.

Ces informations peuvent donner des indices sur les formes sous lesquelles les métaux sont susceptibles d'être retrouvés dans les sols (cf § 2.1).

D'autre part, la connaissance de l'historique du site, documents à l'appui, peut donner des indications sur les lieux de stockage ou de dépôt des différents matériaux utilisés ou rejetés qui peuvent constituer des sources potentielles de pollution.

3.2.2 Analyses de sol

Afin de compléter et préciser les informations recueillies au cours des études historique et documentaire (données géologiques et pédologiques), mais également de caractériser la pollution éventuelle des sols, des campagnes d'analyse de sol sont réalisées. Deux enjeux ressortent de ces campagnes: le mode d'échantillonnage et le choix des analyses à réaliser.

➤ Mode d'échantillonnage :

Le plan d'échantillonnage doit être judicieusement conçu, afin que les prélèvements permettent de refléter la contamination des sols aussi bien au niveau des sources de pollution connues que de l'ensemble du site. Dans certaines études consultées, des échantillons globaux ont été réalisés en mélangeant plusieurs points d'échantillonnage. Dans le cadre d'une réhabilitation de site dont l'usage futur est connu, le plan d'échantillonnage doit prendre en compte les zones où les risques d'exposition sont importants (jardins publics et privés, potagers, cour d'école...). D'autre part, il est important de noter qu'un minimum de 15 échantillons est nécessaire pour ajuster les mesures à une loi de distribution.

La profondeur des prélèvements est également un paramètre à prendre en compte. En effet, les scénarios d'ingestion de sol ne concernent que les premiers centimètres de sol, dont les particules sont susceptibles d'être emportées par le vent ou ingérées par les enfants par portage main bouche.

➤ Type d'analyses

Le choix du type d'analyse à réaliser dépend de l'objectif de l'étude. Dans les dossiers consultés, les analyses couramment réalisées portent sur la concentration en métaux totaux, sauf pour le chrome dont la spéciation Cr III/VI est demandée. Quelques fois, le pH et la teneur en COT sont précisés. Si la réhabilitation du site implique une excavation et une mise en décharge des terres polluées, des tests de lixiviation devront être réalisés afin de déterminer la catégorie du centre de stockage appropriée.

Cependant, la revue bibliographique réalisée au cours de la première étape de ce mémoire a montré que d'autres paramètres du sol ont une influence notable sur la biodisponibilité des métaux dans les sols. Ces paramètres, tels la teneur en oxydes et oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, la composition en argile et la taille des particules de sol, n'ont jamais été relevés dans les dossiers consultés.

Par contre, des analyses de spéciation des métaux (analyses physiques et tests d'extraction séquentielle) ont été menées par Antea dans le cadre d'une EDR sur un site sensible de taille importante (25 km²) dont les sols présentaient de fortes teneurs en métaux lourds.

Mais aucune mesure de bioaccessibilité des métaux n'a jamais été réalisée par ce bureau d'études. D'après une enquête menée auprès d'une dizaine d'IGS en DDASS et DRASS et du spécialiste de la question à l'INERIS, aucun bureau d'études en France ne réalise des analyses de spéciation et de bioaccessibilité des métaux dans les sols dans le cadre

de dossiers réglementaires actuellement. Seule un dossier examiné par la DDASS du Nord a fait l'objet de telles investigations. Il concernait un site pollué à l'oxyde de plomb. Ce type d'analyses poussées n'est entrepris que dans le cas où les enjeux sont importants pour le site considéré. Rappelons que le principe de proportionnalité (adéquation entre les investigations et travaux menés et la problématique du site) est une des bases de l'approche nationale. Il convient donc de se poser la question de savoir quand arrêter les investigations pour passer aux travaux (notamment pour les mesures d'urgence), ou pour mener une évaluation des risques avec un nombre d'incertitudes acceptable.

3.3 Réévaluation d'EDR

L'objectif de cette étape est de reprendre les calculs de risques des évaluations de risques réalisées par Antea et d'y intégrer le paramètre biodisponibilité.

3.3.1 Description de la méthode

➤ Sélection des études

Le choix des études à réévaluer a été réalisé selon les critères suivants:

- calculs de risques concluant à des risques avérés (supérieur au seuil jugé tolérable) pour chaque substance,
- contamination des sols par les métaux considérés dans ce mémoire,
- prise en compte du scénario ingestion de sol.

Finalement, sur 66 dossiers consultés comprenant des EDR et des ERS concernant des sites de stockage d'hydrocarbures, des centres de stockage de déchets, des mines et/ou carrières, des sites métallurgiques et diverses autres industries, seuls 10 dossiers correspondent à ces critères. 3 concernent des mines, 2 des teintureries, 2 des sites métallurgiques et 3 des industries diverses. Ces études ainsi que leurs caractéristiques principales sont présentées dans le Tableau 9.

Type de site	Scenarii	Métaux concernés par des risques avérés				Informations disponibles				Spéciation supposée	Nombre d'échantillons	Choix de la concentration dans l'EDR (mg/kg)	Propositions de gestion de l'EDR	
		IR adultes	IR enfants	ERI adultes	ERI enfants	pH	COT	Géologie	Autre					
1	Ancienne mine d'or et d'argent traitement du minerai sur place	promenade terrasses	As	As, Pb	As	As			sables fins limoneux	75 µm	FeAsS, PbS	10	Moyenne: As: 11 735, Pb: 352.2	Accès au sol de l'usine interdit aux enfants Respect des seuils de dépollution en As, Pb
		résidentiel sans potager	As	As	As	As			granites et gneiss tectonisé		Pas d'information disponible	8	Max: 1210	
		industriel sur sols ancienne usine	As		As					métal sulfuré, + MFeOH	3	Moyenne : 5132		
		résidentiel parcelle M. V	As	As	As	As					Pas d'information disponible	9	Moyenne: 1127.5	
2	Ancienne mine d'étain	randonnée pédestre			As	As			argilites, siltites micacées, chlorite et filons de quartz stannifère		FeAsS, oxyde de AsFe	5	Max: 410	Recouvrement du sol en place sur les sites aménagés dont l'accès est possible aux enfants interdiction de l'accès aux zones les plus chargées en As
		pratique BMX			As					FeAsS, oxyde de AsFe				
3	Industrie fabricant des peintures pour le bâtiment	ingestion de sol - Butte paysagère		As, Pb	As	As	7.2-8.6	0.7-7.9	remblais de mafechers alluvions de graviers et sédiments fins		PbO, Chlorure de Pb, PbCO3 As: pas d'information	48	Max As: 190 Pb: 22000	Recouvrement de la butte par un géotextile de type bidim
4	Ancienne mine	ingestion de sol résidentiel	As	As Pb	As	As					résidus métallurgiques: PbS, PbSO4, PbO, oxyde de PbFe(M), phosphates de Pb AsFeS, As2O3	48	Moyenne alvéole 3 As: 3966 Pb: 3008	
7	Blanchisserie par hypochlorite Teinturerie Atelier de travail des métaux Garage de réparation de véhicules Pompe à essence Atelier mécanique de machines	SOURCE1_pavillons Ingestion sol résidentiel		As Pb	As	As	8		0- 1.1 m: remblais divers. Terre végétale contenant des mafechers, sables noirs, débris de démolition	Métaux présents dans les remblais	Pas d'information disponible	16	Max As: 76 Pb: 400	Conseil de ne pas réaliser de pavillons dans les zones où [As]> bruit de fond OU recouvrement par terre "propre" sur une épaisseur de 50 cm minimum

Type de site	Scenarii	Métaux concernés par des risques avérés				Informations disponibles				Spéciation supposée	Nombre d'échantillons	Choix de la concentration dans l'EDR (mg/kg)	Propositions de gestion de l'EDR	
		IR adultes	IR enfants	ERI adultes	ERI enfants	pH	COT	Géologie	Autre					
5 Usine de production de zinc, récupération de zinc, fabrication d'oxyde de zinc, production de mercure métal + 34 autres sites de l'aire d'étude ayant utilisé des métaux ou dont l'activité est/était liée au travail mécanique des métaux	résidentiel zone A (0,4 km ²)		Pb						Source de pollution: dépôts de poussières provenant du site mtallurgique	PbCO ₃ , PbSO ₄ , oxyde de PbFe(M) et PbMn(M)	46	Médiane: 653	Mesures des teneurs en Pb du sol et des poussières intérieures avant remédiation du site éventuelle + campagne de dépistage de plombémie chez les enfants + actions de sensibilisation et de communication sur l'importance de nettoyer et de dépoussiérer quotidiennement les habitations et les lieux recevant du public	
	résidentiel zone D		Pb					10			Percentile 95: 720.1			
	résidentiel zone C (0,71 km ²)		Pb					8			Médiane: 272			
	industriel source 4 : zone de stockage				As			0-1 m: remblais hétérogènes: cailloux, silts, shistes et scories Source de pollution non recouverte	Mesures de spéciation minéralogique des remblais	oxyde d'AsFe oxydes de MnAs	6	Moyenne: 429 (132 à 1020)		Recouvrement des terrains sur 30 cm d'épaisseur
	école			Pb					Source de pollution: dépôts de poussières provenant du site mtallurgique	PbCO ₃ , PbSO ₄ , oxyde de PbFe(M) et PbMn(M)	46	Médiane: 653		Nettoyage des surfaces imperméabilisées + recouvrement ou décapage des surfaces non imperméabilisées
	parc et résidentiel			Pb							46	Médiane: 653		Réhabilitation du parc

	Type de site	Scenarii	Métaux concernés par des risques avérés				Informations disponibles				Spéciation supposée	Nombre d'échantillons	Choix de la concentration dans l'EDR (mg/kg)	Propositions de gestion de l'EDR
			IR adultes	IR enfants	ERI adultes	ERI enfants	pH	COT	Géologie	Autre				
6	1905-1973: Usine de pâtes à papier 1975-2005: Usine de grillage de blende de fabrication d'acide sulfurique	scénario industriel 100% extérieur	As Pb Hg		As							16	Max As: 1400 Pb: 31000 Hg: 2600	Excavation ou recouvrement du site par des dalles, de l'enrobé ou de la terre végétale sur 30 cm avec un grillage avertisseur. Dépollution du site jugée impossible car les volumes de terre concernés sont trop importants
9	Filature et teinturerie	espaces verts sans recouvrement		Pb Hg					0-3m :remblais divers (briques, sables, scories...)		Pas d'information disponible	10	Max (pour les métaux dont la concentration est supérieure à deux fois la VDSS) Pb: 430 Hg: 25	recouvrement des terrains sur 30 cm par des terres "propres" avec filet avertisseur
		habitat résidentiel		Pb Hg						recouvrement des terrains sur 50 cm par des terres "propres" avec filet avertisseur				
10	1878-1918: Site minier, puis carrière de craie 1950- 1998: galvanisation électrolytique, goudronnage mécanique, peinture, fabrication de bouteilles de gaz industriel	Résidentiel dans la zone d'habitat collectif au sud du site + fréquentation parc			As				0-1.30 m : remblais ternaires et déblais de briques 1.30-1.60 m: argile compacte		Pas d'information disponible	8	Max: 50	Recouvrement des zones non batiées de terre végétale sur 30 à 50 cm
		Résidentiel dans la zone d'habitat individuel au nord du site avec jardin privatif		As Pb	As	As								

Tableau 9 : Tableau synthétisant les principales caractéristiques des études réévaluées dans ce mémoire

Les métaux et métalloïdes considérés dans ces études sont l'arsenic, le plomb et le mercure. Malheureusement, les critères de sélections n'ont pas permis de conserver des études impliquant une pollution au chrome. En effet, le chrome n'était que rarement pris en compte dans les études consultées, et le cas échéant, les niveaux de risque calculés pour la voie ingestion de sol restent inférieurs au seuil jugé tolérable. L'influence de la biodisponibilité de ce métal dans les évaluations de risque ne pourra donc être étudiée dans la suite du mémoire.

Le modèle utilisé est celui du calcul d'exposition par ingestion de sol présenté dans le §1.1.3. L'approche choisie est celle hybride. Elle permet d'intégrer dans ce modèle une variable aléatoire, la concentration en métal du sol, et une variable floue, la biodisponibilité du métal.

➤ Distribution de la concentration de métal dans le sol

Sur les 20 scenarii (un scénario correspondant à un usage projeté du site) des 10 études sélectionnées, 9 présentent un nombre d'échantillons suffisant (15) pour que les mesures puissent être ajustées à une loi de distribution. Ceci est notamment du au fait qu'au sein d'une même étude, les calculs de risque sont réalisés selon plusieurs scenarii qui peuvent être spécifiques à certaines zones du site et qui ne prennent donc en compte qu'une partie des échantillons prélevés sur l'ensemble du site.

Les valeurs de concentration de chaque métal pour un même scénario sont ajustées à une loi log-normale, distribution classiquement utilisée pour les paramètres environnementaux.

➤ Evaluation de la biodisponibilité des métaux concernés

Dans le cas où les informations récoltées dans les rapports des EDR sont suffisantes pour définir une spéciation de l'arsenic ou du plomb, les distributions de biodisponibilité de ces métaux utilisées dans les calculs de risque sont celles présentées dans le § 2.2. Cependant, d'après la description de la méthode hybride, il est possible d'affiner ces distributions probabilistes en distributions possibilistes. En effet, les intervalles de biodisponibilités donnés dans le

Tableau 6 pour l'arsenic et le Tableau 7 pour le plomb peuvent être considérés comme les noyaux d'une distribution possibiliste. Les données recueillies au cours de la revue bibliographique peuvent ensuite être comparées à ce noyau et les valeurs limites peuvent définir les bornes du support de la distribution.

Les distributions possibilistes créées sont présentées dans le Tableau 10.

Forme du métal	Noyau de la distribution	Support de la distribution
Oxyde de PbFe(M)	[0 ; 0,25]	Identique au noyau
PbSO ₄	[0 ; 0,25]	Identique au noyau
PbS	[0 ; 0,25]	[0 ; 0,36]
Oxyde de Pb(M)	[0 ; 0,25]	[0 ; 0,74]
Sulfate de PbFe(M)	[0 ; 0,25]	Identique au noyau
Scorie	[0,25 ; 0,75]	[0,01 ; 0,75]
Phosphates de Pb	[0,25 ; 0,75]	[0,02 ; 0,75]
PbO	[0,25 ; 0,75]	Identique au noyau
PbCO ₃	[0,75 ; 1]	[0,56 ; 1]
Oxyde de PbMn(M)	[0,75 ; 1]	Identique au noyau
As ₂ O ₃	[0 ; 0,3]	Identique au noyau
Sulfosels	[0 ; 0,3]	Identique au noyau
FeAsS	[0 ; 0,3]	Identique au noyau
Calcinat	[0 ; 0,3]	Identique au noyau
Phosphate d'As	[0,3 ; 0,7]	Identique au noyau
Oxyde de FeAs	[0,3 ; 0,7]	Identique au noyau
Oxyde de PbAs	[0,3 ; 0,7]	Identique au noyau
Oxyde de MnAs	[0,3 ; 0,7]	Identique au noyau
Sulfate de Fe, Zn As	[0,3 ; 0,7]	Identique au noyau
FeAsO	[0,7 ; 1]	Identique au noyau
Scorie	[0,15 ; 0,6]	[0 ; 0,7]

Tableau 10 : Distributions possibilistes utilisées dans la réévaluation d'EDR

Dans le cas le plus fréquent où les informations récoltées dans les rapports des EDR ne permettent pas de définir une spéciation du métal, on utilise une distribution de possibilité de biodisponibilité par défaut définie comme suit:

- pour le plomb, la distribution par défaut est basée sur la valeur de biodisponibilité utilisée dans le modèle IEUBK, soit 60%. Sachant que la biodisponibilité relative du plomb peut être comprise entre 0 et 100%, on propose de prendre en compte la distribution triangulaire suivante : Triang (0 ; 0,6 ; 1).
- pour l'arsenic, sachant que seule l'espèce FeAsO présente une biodisponibilité supérieure à 70% (Tableau 10), la distribution de possibilité de biodisponibilité proposée correspond à une distribution uniforme comprise entre 0 et 70%.

Le mercure, quant à lui, ne pose pas de problème car la distribution de probabilité de biodisponibilité de ce métal définie précédemment ne dépend pas de sa spéciation. Elle est identique pour toutes les études.

➤ Réalisation des calculs

Les calculs de risques intégrant le paramètre biodisponibilité des métaux sont réalisés selon deux approches distinctes selon les données disponibles :

- si le nombre d'échantillons est suffisant pour définir une distribution de concentration en métal, la méthode hybride est privilégiée,

- si le nombre d'échantillons est insuffisant définir une distribution de concentration en métal, la méthode ponctuelle est utilisée, et la concentration choisie dans l'EDR initiale est conservée.

Pour l'étude 1, l'approche probabiliste a été utilisée à travers l'analyse de Monte Carlo afin de comparer les résultats de cette approche avec ceux de la méthode hybride.

Finalement, le choix du mode d'intégration de la biodisponibilité des métaux dans les calculs de risques peut être résumé sous forme d'un tableau (Tableau 11).

		Distribution de la concentration du métal dans le sol connue	Une seule valeur de concentration de métal dans le sol (moyenne ou maximum)
Informations suffisantes pour définir une spéciation du métal	Distribution de probabilité de biodisponibilité du métal spécifique	Méthode hybride	Méthode ponctuelle
Pas d'informations suffisantes pour définir une spéciation du métal	Distribution par défaut	Méthode ponctuelle	Méthode ponctuelle

Tableau 11 : Choix de la méthode d'intégration de la biodisponibilité dans les calculs de risque

Sur les 20 scénarii réévalués dans le cadre de cette étude, 9 ont été traités avec la méthode hybride, et 11 avec la méthode ponctuelle.

3.3.2 Résultats de la prise en compte de la biodisponibilité dans les calculs de risque

Pour un scénario donné, le risque par substance est obtenu en procédant au calcul de l'IR et de l'ERI, selon le type d'effet produit par la substance. Les résultats obtenus sont ensuite comparés aux critères sanitaires en vigueur. Avant la parution des décrets mettant en place la nouvelle politique de gestion des sites et sols pollués (février 2007), ces critères étaient fournis par la circulaire du 10 décembre 1999 du Ministère de l'Environnement de l'époque (MATE). Pour les effets à seuil, l'IR tolérable théorique par individu était de 1 ; pour les effets sans seuils, l'ERI tolérable théorique par personne généralement utilisée était de 10^{-5} . Cependant, la circulaire recommandait également d'aller jusqu'à 10^{-6} , si des techniques de traitement pouvaient être mises en œuvre à un coût économiquement acceptable, ou autorisait un risque jusqu'à 10^{-4} sur certains terrains, sous réserve de mise en place de restriction des usages.

Avec la nouvelle politique de gestion des sites et sols pollués, deux nouvelles démarches de gestion ont été mise en place : l'Interprétation de l'état des milieux (IEM) et le plan de gestion. Les EDR réévaluées dans le cadre de ce mémoire correspondraient désormais à des plans de gestion, au sein desquels serait réalisée une analyse des risques résiduels (ARR). Quand les caractéristiques du plan de gestion ne permettent pas de supprimer tout contact possible entre les pollutions et les personnes fréquentant le site, l'ARR permet d'évaluer les risques potentiels liés aux expositions résiduelles. Dans ce cadre, l'additivité des risques est conseillée uniquement pour des substances présentant le même mécanisme de toxicité et le même organe cible, ce qui n'est pas le cas pour les

métaux considérés dans ce mémoire. Les résultats des calculs de risque seront donc considérés substance par substance. Les critères d'acceptabilité des niveaux de risques choisis sont 1 pour les effets à seuil et 10^{-5} pour les effets sans seuil.

L'interprétation des résultats des calculs de risque dépend de la méthode d'intégration de biodisponibilité utilisée :

- pour la méthode hybride, le résultat est donné sous la forme d'une probabilité que l'IR ou l'ERI soit inférieur au seuil correspondant. Dans ce cas, on considère par choix que le résultat est en dessous du seuil tolérable si la probabilité est supérieure à 0,8 ;
- pour la méthode ponctuelle, le résultat est donné sous la forme d'un intervalle ou d'une distribution triangulaire d'IR ou d'ERI. Dans ce cas, on considère que le résultat est en dessous du seuil tolérable si la borne supérieure de l'intervalle est inférieure à ce seuil.

L'ensemble des résultats des calculs de risques sont présentés dans le Tableau 12.

La méthode probabiliste, non utilisée dans cette étude, permettrait de donner des résultats pouvant être interprétés de façon plus souple par les décideurs, car elle aboutit à une distribution de probabilité du risque.

L'intégration du paramètre incertain biodisponibilité dans les calculs de risque a permis de faire passer 9 résultats en dessous du seuil défini comme tolérable sur 50 calculs au total.

Cependant, il est important de remarquer que la modification des résultats obtenus dans le cas de la méthode hybride ne dépend pas uniquement de la prise en compte de la biodisponibilité des métaux mais également de celle d'une distribution de concentration des métaux dans les sols plutôt qu'une valeur unique. Ainsi, l'utilisation de l'analyse de Monte Carlo dans l'étude 1 a permis d'évaluer le poids de chacune des variables. Dans cet exemple, la concentration en métal est la variable prépondérante dans les calculs de risque puisqu'elle explique entre 66 et 75% des IR ou ERI.

Afin d'évaluer le poids de la variable aléatoire, l'approche hybride a été utilisée sans introduction de la biodisponibilité. Sur 50 calculs au total, la prise en compte de l'incertitude concernant la concentration des métaux dans les sols a permis de faire passer 7 résultats en dessous du seuil défini comme tolérable.

	Spéciation supposée	Nombre d'échantillons	Choix de la concentration dans l'EDR (mg/kg)	Propositions de gestion de l'EDR	Biodisponibilité choisie	Approche	Adulte				Enfant			
							IR		ERI		IR		ERI	
							Sans Biodispo	Avec Biodispo	Sans Biodispo	Avec Biodispo	Sans Biodispo	Avec Biodispo	Sans Biodispo	Avec Biodispo
1	FeAsS, PbS	10	Moyenne: As: 11 735, Pb: 352.2	Accès au sol de l'usine interdit aux enfants Respect des seuils de dépollution en As, Pb	As:[0;0,3] Pb: [0;0,25]	Probabiliste		As: 80% < 0,76		As: 10% < 1,08E-5	As: 3,91 Pb: 0,989	As: 10% <0,79 Pb: 90% <0,31	1.51E-02	As: 10% < 2,93E-5
	Pas d'information disponible	8	Max: 1210		Variabilité de la concentration en métal uniquement			P(IR<1) = 0,84	5.89E-03	P(ERI<1E-5) = 0,04		As: P(IR<1) = 0,02 Pb: P(IR<1) = 0,95		P(ERI<1E-5) = 0
	métal sulfuré, + MFeOH	3	Moyenne : 5132		Défaut	Ponctuelle	2.88	[0;2,02]	5.56E-04	[0;3,89E-4]	40.3	[0;28,2]	1.56E-03	[0;1,09E-3]
	Pas d'information disponible	9	Moyenne: 1127.5		Défaut	Ponctuelle	2.68	[0;1,88]	5.18E-04	[0;3,62E-4]	37.6	[0;26,3]	1.45E-03	[0;1,01E-3]
2	FeAsS, oxyde de AsFe	5	Max: 410	Recouvrement du sol en place sur les sites aménagés dont l'accès est possible aux enfants interdiction de l'accès aux zones les plus chargées en As	FeAsS: [0;0,7] FeAs ox : [0,3;0,7]	Ponctuelle			1.20E-05	FeAsS: [0; 3,6E-6] FeAs ox: [3,6E-6; 8,4E-6]			3.50E-05	FeAsS: [0;1,05E-5] FeAs ox: [1,05E-5; 2,45E-5]
	FeAsS, oxyde de AsFe				Ponctuelle			5.94E-05	FeAsS:[0; 1,78E-5] FeAs ox: [1,78E-5 ;4,16E-5]					
3	PbO, Chlorure de Pb, PbCO3 As: pas d'information	48	Max As: 190 Pb: 22000	Recouvrement de la butte par un géotextile de type bidim	As: Défaut Pb: [0,25;1]	Hybride			3.35E-05	P(ERI<1E-5) = 0,98	As: 2,43 Pb: 11,8	As: P(IR<1) = 1 Pb: P(IR<1) = 0,79	9.39E-05	P(ERI<1E-5) = 0,8
	Variabilité de la concentration en métal uniquement								P(ERI<1E-5) = 0,84	As: P(IR<1) = 0,87 Pb: P(IR<1) = 0,70	P(ERI<1E-5) = 0,47			
4	résidus métallurgiques: PbS, PbSO4, PbO, oxyde de PbFe(M), phosphates de Pb AsFeS, As2O3	48	Moyenne alvéole 3 As: 3966 Pb: 3008		As: [0;0,3] Pb: [0-0,75]	Hybride	1.89	P(IR<1) = 0,81	3.64E-04	P(ERI<1E-5) = 0,01	As: 27,3 Pb: 1,74	As: P(IR<1) = 0 Pb: P(IR<1) = 0,66	1.05E-03	P(ERI<1E-5) = 0
					Variabilité de la concentration en métal uniquement					P(IR<1) = 0,23				
5	PbCO3, PbSO4, oxyde de PbFe(M) et PbMn(M)	46	Médiane: 653	Mesures des teneurs en Pb du sol et des poussières intérieures avant remédiation du site	Pb: Défaut	Hybride					1.88	P(IR<1) = 0,45		

Spéciation supposée	Nombre d'échantillons	Choix de la concentration dans l'EDR (mg/kg)	Propositions de gestion de l'EDR	Biodisponibilité choisie	Approche	Adulte				Enfant			
						IR		ERI		IR		ERI	
						Sans Biodispo	Avec Biodispo	Sans Biodispo	Avec Biodispo	Sans Biodispo	Avec Biodispo	Sans Biodispo	Avec Biodispo
	10	Percentile 95: 720.1	éventuelle + campagne de dépistage de plombémie chez les enfants + actions de sensibilisation et de communication sur l'importance de nettoyer et de dépoussiérer quotidiennement les habitations et les lieux recevant du public	Pb: Défaut	Ponctuelle					2.02	IR: répartition triangulaire de 0 à 2,02 (mode 1,21)		
	8	Médiane: 272		Pb: Défaut	Ponctuelle					1.48	IR: répartition triangulaire de 0 à 1,48 (mode 0,89)		
oxyde d'AsFe oxydes de MnAs	6	Moyenne: 429 (132 à 1020)	Recouvrement des terrains sur 30 cm d'épaisseur	As: [0.3-0.7]	Ponctuelle			1.58E-04	[4,74E-5; 1,11E-4]				
PbCO ₃ , PbSO ₄ , oxyde de PbFe(M) et PbMn(M)	46	Médiane: 653	Nettoyage des surfaces imperméabilisées + recouvrement ou décapage des surfaces non imperméabilisées	Pb: Défaut	Hybride					1.21	P(IR<1)= 0,68		
	46	Médiane: 653	Réhabilitation du parc	Pb: Défaut	Hybride					1.7	P(IR<1)= 0,51		
6	16	Max As: 1400 Pb: 31000 Hg: 2600	Excavation ou recouvrement du site par des dalles, de l'enrobé ou de la terre végétale sur 30 cm avec un grillage avertisseur. Dépollution du site jugée impossible car les volumes de terre concernés sont trop importants	As: Défaut Pb: Défaut Hg: Défaut	Hybride	As: 2.01 Pb: 3.74 Hg: 3.73	As: P(IR<1) = 1 Pb: P(IR<1) = 0,88 Hg: P(IR<1) = 0,98	5.17E-04	P(ERI<1E-5) = 0				
			Variabilité de la concentration en métal uniquement		As: P(IR<1) = 0,87 Pb: P(IR<1) = 0,75 Hg: P(IR<1) = 0,85								

	Spéciation supposée	Nombre d'échantillons	Choix de la concentration dans l'EDR (mg/kg)	Propositions de gestion de l'EDR	Biodisponibilité choisie	Approche	Adulte				Enfant			
							IR		ERI		IR		ERI	
							Sans Biodispo	Avec Biodispo	Sans Biodispo	Avec Biodispo	Sans Biodispo	Avec Biodispo	Sans Biodispo	Avec Biodispo
7	Pas d'information disponible	16	Max As: 76 Pb: 400	Conseil de ne pas réaliser de pavillons dans les zones où [As]> bruit de fond OU recouvrement par terre "propre" sur une épaisseur de 50 cm minimum	As: Défaut Pb: Défaut	Hybride			3.49E-05	0,88<P(ERI<1E-5)<1	As: 2,53 Pb: 1,12	As: P(IR<0,5) = 0,96 Pb: 0,93<P(IR<0,5)<0,97	9.77E-05	0,45<P(ERI<1E-5)<1
							Variabilité de la concentration en métal uniquement		P(ERI<1E-5) = 0,84		As: P(IR<0,5) = 0,84 Pb: P(IR<0,5) = 0,87			
8	Divers dont scories	6	Max: 34		As: Défaut	Ponctuelle							1.29E-04	[0;9,03E-5]
9	Pas d'information disponible	10	Max (pour les métaux dont la concentration est supérieure à deux fois la VDSS) Pb: 430 Hg: 25	recouvrement des terrains sur 30 cm par des terres "propres" avec filet avertisseur	Pb: Défaut Hg: Défaut	Ponctuelle					Pb: 1,20 Hg: 0,833	IR Pb: répartition triangulaire de 0 à 1,20 (mode 0,72) IR Hg: répartition triangulaire de 0 à 0,33 (mode 0,08)		
				recouvrement des terrains sur 50 cm par des terres "propres" avec filet avertisseur	Pb:Défaut Hg:Défaut	Ponctuelle					Pb: 1,20 Hg: 0,833	IR Pb: répartition triangulaire de 0 à 1,20 (mode 0,72) IR Hg: répartition triangulaire de 0 à 0,33 (mode 0,08)		
10	Pas d'information disponible	8	Max: 50	Recouvrement des zones non baties de terre végétale sur 30 à 50 cm	As: Défaut Pb: Défaut	Ponctuelle			2.30E-05	[0;1,61E-5]				
		8	Max As: 33 Pb: 360			Ponctuelle			1.52E-05	[0; 1,06E-5)	As: 1,1 Pb: 1,01	As: [0;0,77] Pb: répartition triangulaire de 0 à 1,20 (mode 0,61)	1.52E-05	[0;1,06E-5]

Tableau 12 : Résultats de l'intégration de la biodisponibilité dans les calculs de risque des études réglementaires sélectionnées

3.3.3 Examen de la plus value apportée en matière décisionnelle

L'ensemble des EDR réévaluées dans cette étude conclut à 6 types de propositions de gestion différentes, qui sont les suivantes :

- recouvrement du sol en place par un géotextile, des dalles, de l'enrobé ou de la terre saine sur 30 cm d'épaisseur,
- excavation des terres polluées et mise en décharge de celles-ci,
- dépollution du site,
- mise en place de servitude sur les zones polluées (interdiction de l'accès aux enfants, interdiction de construction de lieux accueillant du public...),
- campagne de dépistage de plombémie chez les enfants,
- actions de sensibilisation et de communication sur l'importance de nettoyer et de dépoussiérer quotidiennement les habitations et les lieux recevant du public.

Ces propositions dépendent du type d'usage futur du site, de l'importance du volume de terres polluées et des moyens financiers et techniques disponibles.

Les modifications des résultats des calculs de risque engendrées par la prise en compte de la biodisponibilité des métaux dans ces études n'influencent pas systématiquement les décisions de gestion des sites. En effet, l'impact ne porte que sur la part de la voie d'exposition par ingestion de sol et de poussières dans l'ensemble du calcul. Si cette voie est prépondérante, l'impact sera non négligeable. Par contre, si ce sont les voies d'inhalation ou d'ingestion d'aliments autoproduits qui tirent le risque, la prise en compte de la biodisponibilité des métaux dans les calculs de risque n'aura pas d'impact sur les décisions de gestion.

Sur les 10 études réévaluées dans ce mémoire, la voie ingestion de sol et de poussières tire le risque dans 7 études, sachant que toutes ne présentent pas des scénarii mettant en jeu plusieurs voies d'exposition. En effet, dans le cas d'un scénario résidentiel avec jardin potager, la voie ingestion d'aliments autoproduits est prépondérante par rapport à l'ingestion de sol.

D'autre part, les mesures de gestion peuvent être modifiées à l'issue de l'intégration du paramètre biodisponibilité seulement si tous les IR et ERI d'un même scénario sont inférieurs au seuil jugé tolérable.

In fine, la prise en compte de la biodisponibilité pourrait modifier les mesures de gestion de 2 études de risque sanitaire réévaluées sur 10.

Il s'agit des études 3 et 10, dont les mesures de gestion sont les suivantes :

- mise en place d'un géotextile pour isoler une butte paysagère constituée de terres polluées,
- recouvrement de la zone polluée par de la terre ou des remblais propres sur 30 cm d'épaisseur.

4 Discussion

4.1 Distributions de probabilité de biodisponibilité des métaux

Le choix des distributions de probabilité de biodisponibilité des métaux réalisé dans le § 3.3.1 comporte certaines limites qu'il est important de souligner.

Tout d'abord, les résultats de toutes les expériences rapportées dans la littérature ont été pris en compte avec la même confiance, alors que les résultats des tests *in vitro* n'ont pas systématiquement été validés par des tests *in vivo* et que les méthodes variées utilisées dans les tests d'évaluation de la biodisponibilité d'un même métal ne sont pas forcément comparables.

D'autre part, concernant les distributions de probabilité de biodisponibilité de l'arsenic et du plomb, le choix a été fait de se baser sur une estimation qualitative de biodisponibilité des métaux selon leur spéciation minéralogique, à partir d'une seule étude pour chaque métal restreinte à des tests sur particules.

Enfin, la distribution proposée pour la probabilité de biodisponibilité du mercure dans les sols est issue d'une unique publication basée sur un faible nombre d'échantillons.

Ces choix ont été contraints par un manque de données bibliographiques concernant la problématique précise abordée dans ce mémoire, mais peuvent constituer un point de départ intéressant.

4.2 Intégration du paramètre incertain dans les EDR/ERS

L'étape de réévaluation des calculs de risques d'EDR passées à partir des distributions de probabilité des métaux définies auparavant a entraîné certains choix dont les limites doivent être précisées.

Ainsi, le choix de la méthode d'intégration de la biodisponibilité des métaux s'est porté sur la méthode hybride afin de prendre en compte caractère imprécis des données. Mais à l'usage, on a pu se rendre compte que la distribution de probabilité de biodisponibilité des métaux est souvent uniforme du fait de la grande incertitude concernant leur spéciation (recouvrement de distributions possibilistes de plusieurs métaux).

D'autre part, la méthode ponctuelle conserve les incertitudes liées à la réalisation courante des calculs de risque, comme le choix d'une concentration de sol unique représentative du site dans son intégralité. Quelle que soit la méthode de réévaluation des calculs de risque utilisée, elle ne permet pas de diminuer les incertitudes inhérentes aux calculs de risques initiaux liées aux doses de sol ingérées, aux durées d'exposition, etc.

Le faible nombre des EDR réévaluées et leur manque de représentativité de l'ensemble des études réalisées en France sur des sites pollués par les métaux considérés dans ce mémoire ne permettent pas de faire ressortir une tendance que pourrait présenter l'influence de la prise en compte de la biodisponibilité des métaux dans les évaluations de risque.

Dans le cadre de cette étude réalisée au sein d'un bureau d'études, il est important de mettre en rapport le coût de la prise en compte de la biodisponibilité des métaux avec ses conséquences. Ainsi, pour l'étude 10, le coût du recouvrement de la zone polluée pourrait être compris entre 3 300 et 7 300 € selon l'épaisseur du recouvrement et le coût du recouvrement au m³ de matériau. Le coût de la prise en compte du paramètre biodisponibilité dans les calculs de risque, comprenant :

- la réalisation d'analyses visant à caractériser certains paramètres du sol et/ou la spéciation des métaux nécessaires à l'utilisation de distribution de possibilité de biodisponibilité par métal,
- le temps passé par un ingénieur à l'intégration de ce paramètre dans les calculs de risque par une approche possibiliste et à l'interprétation des résultats pourrait être jusqu'à trois fois plus important.

En revanche, le travail mené au cours de ce mémoire aide à déterminer quand et comment prendre en compte ce paramètre.

4.3 Quand et comment prendre en compte la biodisponibilité dans les évaluations de risque sanitaire ?

4.3.1 Quand prendre en compte la biodisponibilité des métaux

D'après le travail de réévaluation d'EDR mené au cours de ce mémoire, l'intégration de la biodisponibilité des métaux dans ce type d'étude mené sur un site déterminé n'est pas systématiquement nécessaire. Les facteurs déterminant l'intérêt de sa prise en compte sont les suivants :

- le métal en question est un composant important du risque sanitaire lié au site,
- l'ingestion de sol et de poussières est une voie d'exposition importante,
- la biodisponibilité du métal dans le sol est censée être plus faible que celle de la substance utilisée dans les études toxicologiques de référence,
- les usages du site ne changeront pas à l'avenir et peuvent être estimés avec confiance,
- la prise en compte de la biodisponibilité a une influence sur l'objectif de remédiation du site. En effet, d'après la nouvelle politique de gestion des sites et sols pollués, dans le cadre de plans de gestion, des mesures simples de gestion doivent tout d'abord être envisagées. Par exemple, dans le cas d'une pollution du sol en surface par des métaux lourds, une mesure simple peut être le recouvrement des zones polluées par des terres saines. Cependant, cette proposition de gestion ne peut être mise en œuvre que sur des sites peu étendus ;
- la prise en compte de la biodisponibilité coûte moins cher que la mise en œuvre à priori d'une mesure de gestion classique.

Dans le cas où la présence de ces facteurs est avérée sur le site investigué, il est utile de mener des recherches sur la biodisponibilité relative du métal dans le sol. La méthode conseillée est une approche en plusieurs étapes.

4.3.2 Comment prendre en compte la biodisponibilité des métaux dans les ERS

La méthode conseillée est présentée sur le schéma de la Figure 12. Elle reprend en partie des recommandations du RIVM (30) et de l'US EPA (38). Plus on progresse dans les étapes, plus l'évaluation de la biodisponibilité du métal est réaliste et moins elle est conservative.

L'évaluation qualitative de la biodisponibilité du métal dans le sol de l'étape 2 peut être réalisée à partir des distributions de probabilité de biodisponibilité définies dans le § 2.2.

Si les moyens financiers de l'évaluateur de risque le lui permettent, les tests in vitro de l'étape 3 peuvent être remplacés par des tests in vivo. Mais ce choix est inutile si les tests menés in vitro ont été validés au préalable par des tests in vivo (voir § 1.2.2).

Dans ce schéma, le coût de la prise en compte de la biodisponibilité comprend :

- la réalisation d'analyses visant à caractériser certains paramètres du sol et/ou la spéciation des métaux nécessaires à l'utilisation de distribution de possibilité de biodisponibilité par métal dans le cas de l'étape 2,
- la réalisation de tests in vitro dans le cas de l'étape 3,
- le temps passé par un ingénieur à l'intégration de ce paramètre dans les calculs de risque par une approche possibiliste et à l'interprétation des résultats.

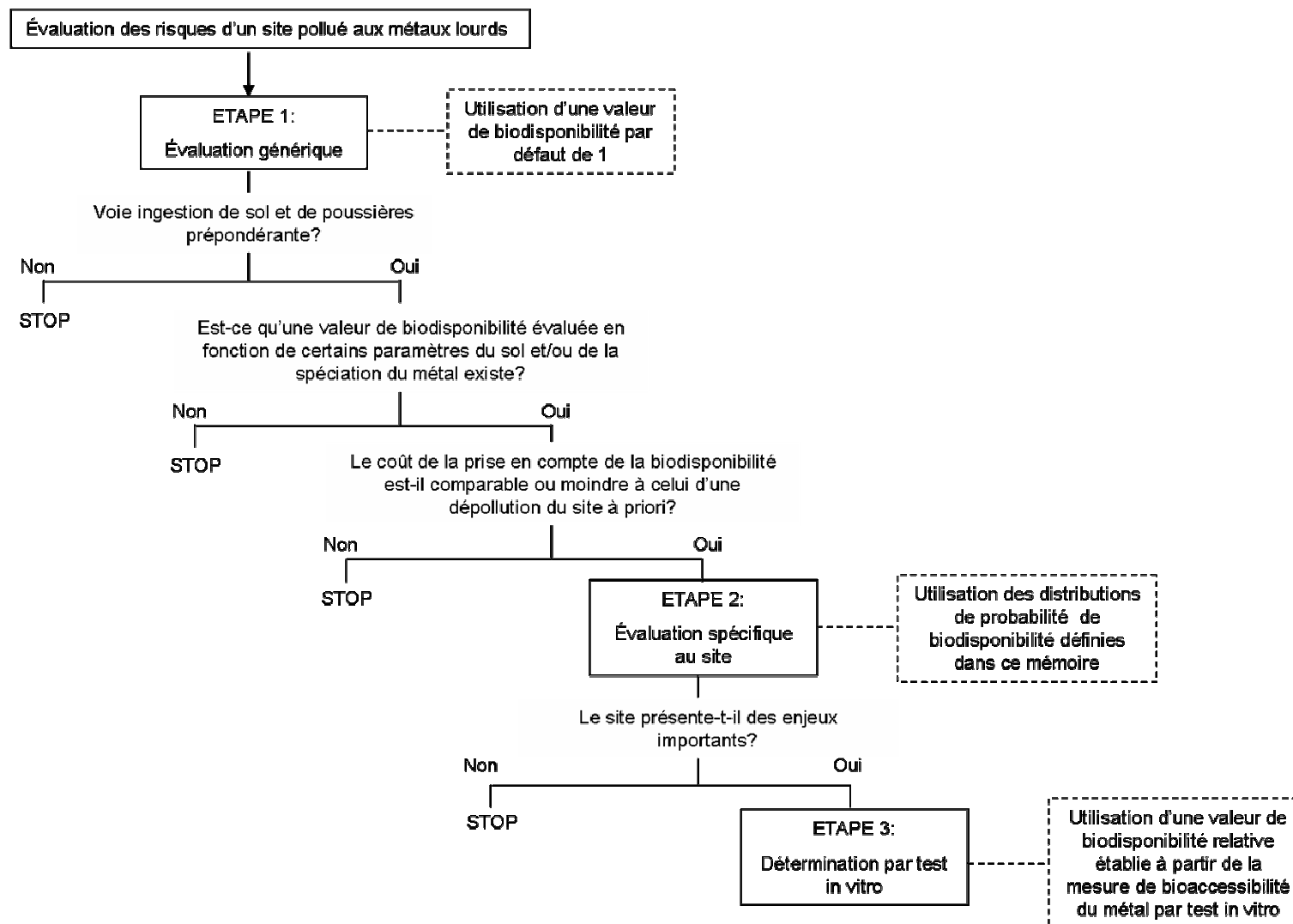


Figure 12 : Méthode d'intégration de la biodisponibilité des métaux dans les sols dans les évaluations de risque

4.4 Pistes de recherche

La revue bibliographique ainsi que la définition de distributions de probabilité de biodisponibilité par métal réalisés au cours de ce mémoire ont permis de souligner un certain nombre de questions relatives à la biodisponibilité des métaux lourds dans les sols sur lesquelles il pourrait être intéressant de travailler à plus ou moins long terme.

4.4.1 A court terme

Des recommandations devraient être établies pour définir une stratégie d'échantillonnage des sites pollués en vue d'en obtenir un échantillon représentatif pour les tests de bioaccessibilité (29).

La création d'une norme de mesure de bioaccessibilité serait nécessaire à l'harmonisation internationale de l'utilisation ce type de test dans les évaluations de risque (29).

Il serait important de développer la recherche concernant la biodisponibilité des métaux dans les poussières domestiques, source non négligeable d'exposition des enfants et adultes par voie d'ingestion.

D'autre part, il est nécessaire d'encourager les bureaux d'études à prendre en compte la variabilité des concentrations de métaux dans les sols. En effet, on a pu voir au cours de la réévaluation d'EDR que l'intégration de cette incertitude dans les calculs de risque permettait de donner une estimation plus réaliste de ceux-ci et de les diminuer.

Enfin, des analyses plus poussées des sols des sites investigués (spéciation minéralogique, caractéristiques du sol) devraient être réalisées dès lors que ces derniers présentent des risques potentiels en relation avec ce type de polluants et des scénarii d'exposition avec ingestion de sol prépondérante. Ces résultats permettraient de réaliser une première évaluation qualitative de la biodisponibilité des métaux dans les sols et de suivre la méthodologie conseillée présentée par la Figure 12. Cependant, ces analyses n'étant pas encore couramment réalisées par les laboratoires, elles présentent un coût élevé. Cette étape n'est donc recommandée que dans le cas où le coût d'une dépollution du site a priori serait plus important que celui de ces analyses (cas d'une superficie très importante).

Les tests de mesure de la bioaccessibilité des métaux par digestion in vitro (RIVM, IVG...) sont eux plus simples et moins chers à mettre en œuvre. Cependant, en France, très peu de laboratoires proposent ce type d'analyses. Ce problème devra être résolu dans le cas où la prise en compte de la biodisponibilité dans les évaluations de risque viendrait à être plus répandue dans les bureaux d'études en sites et sols pollués.

4.4.2 A long terme

A l'heure actuelle, aucune législation ne demande d'intégrer le paramètre biodisponibilité dans les évaluations de risque sanitaire, mais le nombre croissant d'études menées sur le sujet concluant à son importance laisse penser que cette problématique sera bientôt prise en compte. Il semble donc nécessaire de continuer les recherches sur le sujet.

Ainsi, très peu d'auteurs ont cherché à relier les paramètres du sol et la bioaccessibilité de l'arsenic, du plomb et du mercure. Des recherches sur le sujet sont en cours en France, notamment sur le plomb et l'arsenic (travaux de l'INERIS). De telles études menées sur un grand nombre d'échantillons de sols pourraient faciliter l'évaluation qualitative de la biodisponibilité de ces métaux dans les sols nécessaire à l'étape 2 de la méthode d'intégration de ce paramètre dans les évaluations de risque sanitaire (Figure 12).

Cependant, les recherches devraient également être étendues à d'autres métaux fréquemment retrouvés sur les sites industriels dont la revue bibliographique menée au cours de ce mémoire n'a pas fait pas état. En effet, le plomb et l'arsenic sont les métaux les plus étudiés, laissant une place moindre au chrome, mercure, cadmium, nickel et zinc.

Conclusion

Finalement, le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire a tout d'abord consisté en la réalisation d'un état de l'art des connaissances internationales sur la biodisponibilité orale de l'arsenic, du plomb, du chrome et du mercure dans le sol. La compilation de ces données a abouti à la définition d'une distribution de possibilité de biodisponibilité pour chaque métal en fonction de leur spéciation ou des caractéristiques du sol.

Ces distributions ont ensuite été intégrées à des calculs de risque réalisés dans le cadre d'EDR passées grâce à une méthode hybride probabiliste-possibiliste. Cette étape, malgré les limites qu'elle comporte, a montré l'influence non négligeable de la prise en compte de ce paramètre incertain dans les évaluations de risque sur les résultats des calculs de risque, et dans une moindre mesure, sur les mesures de gestion des sites investigués.

D'autre part, ce mémoire a permis de définir les critères à considérer pour savoir quand prendre en compte la biodisponibilité des métaux dans les sols dans les évaluations de risque sanitaire. Puis une méthodologie en plusieurs étapes a été proposée afin de savoir comment prendre en compte ce paramètre en fonction des données, des moyens financiers et techniques disponibles, et des enjeux économiques et sociétaux présentés par le site.

A l'heure actuelle, aucune législation ne demande d'intégrer le paramètre biodisponibilité dans les évaluations de risque sanitaire, mais le nombre croissant d'études françaises et internationales menées sur le sujet concluant à son importance laisse penser que cette problématique sera bientôt prise en compte. Il semble donc nécessaire de poursuivre les recherches sur ce sujet, et notamment sur les liens entre bioaccessibilité des métaux, paramètres du sol et spéciation minéralogique. L'objectif serait de mettre à la disposition des évaluateurs de risque un outil de prise en compte de la biodisponibilité des métaux dans les sols pratique, rapide et économique dans le cas probable où la réglementation viendrait à le recommander.

Pour cela, les laboratoires d'analyse devront proposer des analyses de spéciation des métaux et des tests *in vitro* de mesure de la bioaccessibilité des métaux dans les sols à des coûts compétitifs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) RUBY M. et al. Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability using a Physiologically-Based Extraction Test. *Environmental Science & Technology*, 1996, n°30, pp. 422-430.
- (2) INERIS. Mesure de la bioaccessibilité du plomb pour l'homme à l'aide de deux tests (IVG et RIVM) couplés. L'étude de la spéciation. Rapport INERIS DRC 67649 R01a, 2005.
- (3) MC GEER J., HENNINGSEN G., LANNO R. et al. Issue paper on the bioavailability and bioaccumulation of metals. US EPA, 2004.
- (4) PAUSTENBACH D.J., BRUCE G.M., CHROSTOWSKI P. Current views on the oral bioavailability of inorganic mercury in soil: implications for health risk assessments. *Risk Anal.*, Octobre 1997, vol.17, n°5, pp. 533-44.
- (5) CASTEEL S.W., BROWN L.D., DUNSMORE M.E. et al. Bioavailability of lead in soil samples from the New Jersey Zinc NPL site Palmerton, Pennsylvania. US EPA Region 8. Denver, Colorado, 1996.
- (6) US EPA. Estimation of relative bioavailability of lead in soil and soil-like materials using in vivo and in vitro methods. OSWER 9285.7-77, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 2004.
- (7) US EPA. Estimation of relative bioavailability of arsenic in soil and soil-like materials by in vivo and vitro methods U.S. EPA, Region 8, Denver, CO, 2005.
- (8) CASTEEL, S. W., BROWN, L. D., DUNSMORE, M. E. et al. Relative bioavailability of arsenic in mining wastes. U.S. EPA, Region 8, Denver, CO, 1997.
- (9) CASTEEL S, EVANS T, TURK J. et al. Refining the risk assessment of metal-contaminated soils. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2001, vol.. 203, n°5-6, pp. 473-474.
- (10) CASTEEL S.W., EVANS T., DUNSMORE M.E et al. Relative bioavailability of arsenic in soils from the VBI170 site. Final Report. U.S. EPA Region 8, Denver, CO, 2001.
- (11) RODRIGUEZ R.R., BASTA N.T., CASTEEL S.W. et al. Chemical Extraction Methods to Assess Bioavailable Arsenic in Soil and Solid Media, *J. Environ. Qual.*, 2003, n°32, pp 876-884.
- (12) CASTEEL S.W., EVANS T., MORRIS S. et al. Relative bioavailability of arsenic in soils from Butte, Montana. U.S. Environmental Protection Agency, Region 8, Denver, CO, 2003.
- (13) CASTEEL, S. W., EVANS, T., MORRIS, S. et al. Comparison of relative bioavailability of arsenic in soil estimated using data derived with two alternative analytical methods. U.S. Environmental Protection Agency, Region 8, Denver, CO, 2003.
- (14) CASTEEL S.W., WEIS C.P., HENNINGSEN G.M. et al. Bioavailability of lead in soil samples from the Jasper County, Missouri Superfund site. US EPA Region 8. Denver, Colorado, May 1996.
- (15) CASTEEL S.W., WEIS C.P., HENNINGSEN G.M. et al. Bioavailability of lead in soil samples from the Smugler Mountain NPL site, Aspen, Colorado. US EPA Region 8. Denver, Colorado, May 1996.
- (16) CASTEEL S.W., GUZMAN R., STAROST M.F. et al. Bioavailability of lead in soil samples from the Kennecott NPL site, Salt lake City, Utah. US EPA Region 8. Denver, Colorado, May 1997.
- (17) CASTEEL S.W., BROWN L.D., DUNSMORE M.E. et al. Bioavailability of lead in unweathered galena-enriched soil. Phase II swine bioavailability investigations. US EPA Region 8. Denver, Colorado, June 1998.
- (18) CASTEEL S.W., WEIS C.P., HENNINGSEN G.M., et al. Bioavailability of lead in soil samples from the Butte NPL site, Butte, Montana. Phase II swine bioavailability investigations. US EPA Region 8. Denver, Colorado, June 1998.
- (19) CASTEEL S.W., BROWN L.D., DUNSMORE M.E. et al. Bioavailability of lead soil and mine waste from the California Gulch NPL site, Leadville, Colorado. Phase II swine bioavailability investigations. US EPA Region 8. Denver, Colorado. June (1998).

- (20) CASTEEL S.W., WEIS C.P., HENNINGSEN G.M. et al. Bioavailability of lead in a slag sample from the Midvale slag NPL site, Midvale, Utah. Phase II swine bioavailability investigations. US EPA Region 8. Denver, Colorado, June 1998.
- (21) HENNINGSEN G.; WEIS C.; CASTEEL S. et al. Differential bioavailability of Pb mixtures from twenty different soil matrices at Superfund mining sites. *Toxicological Sciences*, 42 (1998)
- (22) CASTEEL S.W., WEIS C.P., HENNINGSEN G.M. et al. Estimation of relative bioavailability of lead in soil and soil-like materials using young swine. *Environmental Health Perspectives*, August 2006, vol. 114, n°8, pp. 1162-1171.
- (23) MADDALONI M., LOIACONO N., MANTON W. et al. Bioavailability of Soilborne Lead in Adults, by Stable Isotope Dilution. *Environmental Health Perspectives*, 6 Décembre 1998, vol. 106, Supplément.
- (24) SIPS A., EIJKEREN J. Oral bioavailability of heavy metals and organic compounds from soil ; too complicated to absorb ? An inventorisation of factors affecting bioavailability of environmental contaminants from soil. RIVM. Report no 711701 002, April 1996.
- (25) OOMEN A.G., A. HACK M. MINEKUS E. et al. Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environmental Science & Technology*, 2002, vol. 36, pp. 3326-3334.
- (26) BGS. In vitro methods for the measurement of the oral bioaccessibility of selected metals and metalloids in soils: a critical review. R&D Technical Report P5-062/TR/01, 2002.
- (27). HAMEL S.C., ELLICKSON K.M AND LIOY P.J. The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. *The Science of the total Environment*, 15 Décembre 1999, vol. 243-244, pp. 273-283.
- (28) OOMEN, A.G., ROMPELBERG C.J.M., BRUIL M.A., et al. Development of an in vitro digestion model for estimation of bioaccessibility of soil contaminants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, vol. 44, pp. 281-287.
- (29) SIPS A.J.A.M, BRUIL M.A., DOBBE C.J.G. Bioaccessibility of contaminants from ingested soil in humans. Method development and research in the bioaccessibility of lead and benzo[a]pyrene. RIVM report 711701012/2001, 2001, pp. 22-40.
- (30) OOMEN A., BRANDON E.F.A, SWARTJES F.A. How can information on oral bioavailability improve human health risk assessment for lead-contaminated soils? RIVM Report 711701042/2006, 2006.
- (31) RODRIGUEZ R. R. AND BASTA N.T. An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. *Environmental Science & Technology*, 1999, vol. 33, n°4, pp. 642-649.
- (32) SCHRODER J.L., BASTA N.T., CASTEEL S.W., et al. Validation of the In Vitro Gastrointestinal (IVG) Method to Estimate Relative Bioavailable Lead in Contaminated Soils. *J. Environ. Qual.*, 2004, vol. 33, pp 513-521.
- (33) HAMEL S.C., BUCKLEY B., LIOY P.J. Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to soil ratios in synthetic gastric fluid. *Environmental Science & Technology*; 1998, vol. 32, n°3, pp. 358-362.
- (34) GE Y., MURRAY P., HENDERSHOT W.H. Trace Metal Speciation and Bioavailability in Urban Soils. *Environmental Pollution*, 2000, vol. 107, n° 1, pp. 137-144. (2000).
- (35) RYAN J., BERTI W., BROWN S. et al. Reducing Children's Risk from Soil Lead. *Environmental Science and Technology*, 2004, vol. 1, pp.19-24.
- (36) STROSNIDER H. Whole-cell bacterial biosensors and the detection of bioavailable arsenic. US EPA, 2003.
- (37) US EPA. Risk assessment guidance for Superfund. Vol..1, Human Health Evaluation manual (Part A). EPA/540/1-89/002. Washington DC, USA, 1989.
- (38) US EPA. Guidance for evaluating the bioavailability of metals in soils for use in human health risk assessment. OSWER 9282.7-80, 2007.
Disponible sur internet: http://epa.gov/superfund/bioavailability/bio_guidance.pdf

- (39) DENIS S. Biodisponibilité et bioaccessibilité en évaluation du risque. Définition, prise en compte en évaluation du risque et retour d'expérience international. Document de travail INERIS préparé pour la réunion du GT plomb du 12/09/06, 2006.
- (40) RUBY M.V., SCHOOF R., BRATIN W. ET AL. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, n°21, pp 3697-705.
- (41) RUBY M.V., DAVIS A., LINK T.E., Schoof et al. Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environmental Science and Technology*, 1993, vol. 27, pp. 2870-2877.
- (42) RUBY M. V., DAVIS A., HOUSTON KEMPTON J. et al. Lead bioavailability: Dissolution kinetics under simulated gastric conditions. *Environmental Science and Technology*, 1992, vol. 26, pp. 1242–48.
- (43) YU C.H., YIIN L.M., LIOY P.J. The Bioaccessibility of Lead (Pb) from Vacuumed House Dust on Carpets in Urban Residences. *Risk Analysis*, 2006, vol. 26, n°1.
- (44) CANADY R.A., HANLEY J.E., SUSTEN A.S. ATSDR science panel on the bioavailability of mercury in soils: lessons learned. *Risk Analysis*, Octobre 1997, vol. 17, n°5, pp. 527-32.
- (45) SARKAR D, MAKRIS K.C., PARRA-NOONAN M.T. et al. Effect of soil properties on arsenic fractionation and bioaccessibility in cattle and sheep dipping vat sites. *Environment International*, 2006.
- (46) CAVE M., WRAGG J., PALUMBO B, et al. Measurement of the bioaccessibility of arsenic in UK soils. BGS R&D Technical Report P5-062/TR02, 2002.
- (47) US EPA. Guidance Manual for the Integrated Exposure Uptake Biokinetic Model for Lead in Children. EPA/540/R-93/081, PB93-963510, 1994.
Disponible sur Internet : www.epa.gov/superfund/programs/lead/ieubk.htm
- (48) STEWART M.A., JARDINE P.M., BARNETT M.O. Influence of soil geochemical and physical properties on the sorption and bioaccessibility of chromium (III). *J. Environ. Qual.*, 2003, vol. 32, pp.129-137.
- (49) STEWART M.A., JARDINE P.M., BARNETT M.O. et al. Effects of contaminant concentration, aging, and soil properties on the bioaccessibility of Cr(III) and Cr(VI) contaminated soil. *Soil Sediment Contam.*, 2003, vol. 12, n°1, pp. 1-21.
- (50) PAUSTENBACH D.J., BRUCE G.M., CHROSTOWSKI P. Current views on the oral bioavailability of inorganic mercury in soil: implications for health risk assessments. *Risk Anal.*, Octobre 1997, vol.17, n°5, pp. 533-44.
- (51) GUYONNET D., BLANCHARD F., HARPET C., et al. Projet IREA – traitement des incertitudes en évaluation des risques d'exposition. Rapport BRGM/RP-54099-FR, 2005.
- (52) LAPERCHE V., BODÉLAN F., DICTOR M.C. et al. Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52066-FR, 2003.
- (53) DARMENDRAIL D., BAIZE D., BARBIER J. et al. Fond géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP-50158-FR, 2000.
- (54) KARG F. L'arsenic sur les sites pollués: la spéciation est primordiale. *Environnement & Technique*, Mai 2000, n°196.
- (55) MCLEAN J.E., BLEDSOE B.E. Behaviour of metals in soils. Ground water issue. EPA/540/S-92/018, 1992.
- (56) BOWELL, R.J. Sorption of arsenic by iron-oxides and oxyhydroxides in soils. *Appl. Geochem.*, 1994, vol. 9, pp. 279-286.
- (57) LAPERCHE V., DICTOR M.C., CLOZEL LELOUP B. et al. Guide méthodologique du plomb appliqué aux sites et sols pollués. BRGM RP-52881-FR, 2004.

- (58) GLORENNEC P., LAPERCHE V., GUYONNET D. Plomb et santé : importance de la spéciation. *Géosciences*, 2007, n°5.
- (59) INERIS Eléments traces métalliques. Guide méthodologique. Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. Rapport INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a., 2006.
- (60) THOMASSIN J.F., TOUZE S. Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols; les eaux et les boues de sédiments. Rapport BRGM/RP-51890-FR, 2003.
- (61) GABRIEL M.C, WILLIAMSON D.G. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health*, Décembre 2004, vol. 26 , n°4, pp 421-34.
- (62) DAVIS A., RUBY M.V., BERGSTROM P.D. Bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana, mining district. *Environmental Science and Technology*, 1992, vol. 26, pp. 461–468.
- (63) LORENZANA, R. M., DUNCAN, B., KETTERER, M., Lowry, J., Simon, J., Dawson, M., and Poppenga, R. Bioavailability of arsenic and lead in environmental substrates. 1. Results of an oral dosing study of immature swine. EPA 910/R-96-002. U.S. EPA, Region 10, Seattle, WA., 1996.
- (64) DAVIS A., RUBY M.V., BLOOM M., et al. Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. *Environmental Science & Technology*, 1996, vol. 30, n°2, pp 392–399.
- (65) Ng J.C., Kratzmann S.M., Qi L. Speciation and absolute bioavailability: risk assessment of arsenic-contaminated sites in a residential suburb in Canberra. *Analyst.*, Mai 1998, vol. 123, n°5, pp. 889-92.
- (66) WILLIAMS T.M., RAWLINS B.G., SMITH B. et al. In-vitro determination of arsenic bioavailability in contaminated soil and mineral beneficiation waste from Ron Phibun, southern Thailand: A basis for improved human risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 1998, vol. 20, pp. 169-177.
- (67) DREXLER J.W. Bioavailability/bioaccessability of metals. ITRC Fall 2000 Conf.: New Environ. Technol. and Market Opportunities, San Antonio, TX. 16–20 Octobre, 2000.
- (68) ELLICKSON K.M., MEEKER R.J., GALLO M.A., et al. Oral bioavailability of lead and arsenic from a NIST standard reference soil material. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2001, vol. 40, pp. 128-135.
- (69) NAVARRO M.C., PEREZ-SIRVENT C., MARTINEZ-SANCHEZ M.J. et al. Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain). *Chemosphere*, Avril 2006, vol. 63, n°3, pp. 484-489.
- (70) DAVIS A., RUBY M.V., GOAD P. et al. Massbalance on surface bound, mineralogic, and total lead concentrations as related to industrial aggregate bioaccessibility. *Environ Sci Technol.*, 1997, vol. 31, n°1, pp. 37–44.
- (71) RIEUWERTS J.S., FARAGO M.E., CIRKT M. et al. Differences in lead bioavailability between a smelting and a mining area. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, vol. 122, pp. 203-229.
- (72) Marschner B., Welge P., Hack A. et al. Comparison of soil Pb in vitro bioaccessibility and in vivo bioavailability with Pb pools from a sequential soil extraction. *Environ Sci Technol.*, 15 Avril 2006, vol. 40, n°8, pp. 2812-2818.
- (73) PAUSTENBACH D.J., MEYER D.M., SHEEHAN P.J. et al. An assessment and quantitative uncertainty analysis of the health risks to workers exposed to chromium contaminated soils. *Toxicol. Ind. Health*, Mai 1991, vol. 7, n°3, pp.159-196.
- (74) SHEEHAN P.J., MEYER D.M., SAUER M.M. et al. Assessment of the human health risks posed by exposure to chromium contaminated soils. *J. Toxicol. Environ. Health*, 1991, vol. 32, pp. 161–201.
- (75) SKOWRONSKI G.A., SEIDE M., ABDEL-RAHMAN M.S. Oral bioaccessibility of trivalent and hexavalent chromium in soil by simulated gastric fluid. *J. Toxicol. Environ. Health*, 2001, Part A, vol. 63, pp. 351–362.

(76) DAVIS A., BLOOM N.S., QUE HEE S.S. The environmental geochemistry and bioaccessibility of mercury in soils and sediments: a review. *Risk Anal.*, Octobre 1997, vol. 17, n°5, pp. 557-569.

(77) SCHOOF R.A, NIELSEN J.B. Evaluation of methods for assessing the oral bioavailability of inorganic mercury in soil. *Risk Anal.*, Octobre 1997, vol. 17, n°5, pp. 545-55.

Sites internet consultés:

Téléchargement du modèle HyRisk
<http://www.brgm.fr/hyrisk>

Base de données BASOL
<http://basol.environnement.gouv.fr/>

GLOSSAIRE

Fond géochimique: teneur naturelle ou originelle en élément trace dans un sol en absence de tout processus d'apport ou d'exportation vers ou hors d'un site considéré.

Haldes: tas constitué de déchets d'exploitation minière. Synonymes : terril, crassier.

Pinocytose: ingestion de macromolécules par une cellule au moyen de vésicules de diamètre inférieur ou égal à 150 nm.

Scorie : résidus de l'industrie métallurgique obtenus lors de l'élaboration du métal de première ou de seconde fusion à partir de minerais, de cuivre, de zinc, de plomb... De nature vitreuse, ils contiennent principalement des silicates de calcium ou de magnésium, de l'alumine, des oxydes ferriques et des hydroxydes de calcium.

Spéciation minéralogique: répartition d'un métal sous ses différentes formes solides.

Stériles : produits des procédés de concentration qui ont été séparé des minerais métalliques et qui sont déposés comme déchets dans des bassins ou pompé dans les vieux travaux de mine. Leur minéralogie est dominée par le quartz, mais ils contiennent également des minéraux sulfurés comme la galène, l'arsénopyrite, ou la pyrite.

Tailings : synonyme de stériles.

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : SYNTHÈSE DES CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES DES TESTS D'EXTRACTION PAR ANALOGUES GASTRO-INTESTINAUX (2).....	11
TABLEAU 2 : CONDITIONS D'EXTRACTION DE LA MÉTHODE PBASE (26).....	12
TABLEAU 3 : AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES MÉTHODES DE MESURES DE BIODISPONIBILITÉ/BIOACCESSIBILITÉ DES MÉTAUX DANS LE SOL.....	13
TABLEAU 4 : SYNTHÈSE DES ÉTUDES CONCERNANT L'ARSENIC PRISES EN COMPTE DANS CE MÉMOIRE	17
TABLEAU 5 : EXTRAIT DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ÉTUDES VISANT À ÉVALUER OU ESTIMER LA BIODISPONIBILITÉ DES MÉTAUX RÉALISÉE DANS CE MÉMOIRE POUR L'ARSENIC (LA TOTALITÉ DE LA SYNTHÈSE EST PRÉSENTÉE DANS LES ANNEXES 2 À 6)	19
TABLEAU 6 : ÉVALUATION SEMI-QUANTITATIVE DE LA BIODISPONIBILITÉ RELATIVE DE L'ARSENIC EN FONCTION DE SA SPÉCIATION MINÉRALOGIQUE (7)	23
TABLEAU 7 : ÉVALUATION SEMI-QUANTITATIVE DE LA BIODISPONIBILITÉ RELATIVE DU PLOMB EN FONCTION DE SA SPÉCIATION MINÉRALOGIQUE (3)	24
TABLEAU 8 : ESTIMATION QUALITATIVE DE LA BIOACCESSIBILITÉ DU CHROME III EN FONCTION DU TYPE DE SOL (47).....	24
TABLEAU 9 : TABLEAU SYNTHÉTISANT LES PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES ÉTUDES REÉVALUÉES DANS CE MÉMOIRE	35
TABLEAU 10 : DISTRIBUTIONS POSSIBILISTES UTILISÉES DANS LA REÉVALUATION D'EDR.....	37
TABLEAU 11 : CHOIX DE LA MÉTHODE D'INTÉGRATION DE LA BIODISPONIBILITÉ DANS LES CALCULS DE RISQUE	38
TABLEAU 12 : RÉSULTATS DE L'INTÉGRATION DE LA BIODISPONIBILITÉ DANS LES CALCULS DE RISQUE DES ÉTUDES RÉGLEMENTAIRES SÉLECTIONNÉES	42

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : DIAGRAMME ILLUSTRANT LES CONCEPTS DE BIODISPONIBILITE (BIOAVAILABILITY) ET BIOACCESSIBILITE (BIOACCESSIBILITY) (3).....	4
FIGURE 2 : EXEMPLE DE COURBE DE REPONSE POUR UNE ETUDE SUR L'INGESTION DE SOL CONTAMINE AU PLOMB	7
FIGURE 3 : SCHEMA DU TEST DE DIGESTION IN VITRO DU RIVM (2).....	10
FIGURE 4 : SCHEMA DU TEST DE DIGESTION IVG (2).....	10
FIGURE 5 : SCHEMA DES DIFFERENTES PHASES D'UN SOL	15
FIGURE 6 : SCHEMA DE SYNTHESE PRESENTANT LES FACTEURS AFFECTANT LA BIODISPONIBILITE DE L'ARSENIC (49).....	20
FIGURE 7 : SCHEMA SYNTHETISANT LES PARAMETRES AFFECTANT LA BIODISPONIBILITE DU PLOMB DANS LE SOL (49)	21
FIGURE 8 : DISTRIBUTION DE LA BIODISPONIBILITE RELATIVE DU MERCURE CONSEILLEE PAR PAUSTENBACH ET AL (50).....	25
FIGURE 9 : DISTRIBUTION DE POSSIBILITE RELATIVE AUX VALEURS DE PH D'UN SOL.....	27
FIGURE 10 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU CALCUL HYBRIDE (51)	28
FIGURE 11 : RESULTAT DU CALCUL HYBRIDE APRES TRAITEMENT (49).....	29
FIGURE 12 : METHODE D'INTEGRATION DE LA BIODISPONIBILITE DES METAUX DANS LES SOLS DANS LES EVALUATIONS DE RISQUE	47

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : TECHNIQUES DE MESURE DE LA SPECIATION DES METAUX DANS LE SOL.....	VII
ANNEXE 2: FACTEURS CONTROLANT LA BIODISPONIBILITE DE L'ARSENIC DANS LES SOLS.....	XI
ANNEXE 3 : FACTEURS CONTROLANT LA BIODISPONIBILITE DU PLOMB DANS LES SOLS.....	XIX
ANNEXE 4: FACTEURS CONTROLANT LA BIODISPONIBILITE DU CHROME DANS LES SOLS.....	XXV
ANNEXE 5: FACTEURS CONTROLANT LA BIODISPONIBILITE DU MERCURE DANS LES SOLS.....	XXIX
ANNEXE 6: TABLEAU DE SYNTHESE DE LA REVUE BIBLIOGRAPHIQUE CONCERNANT LA BIODISPONIBILITE ORALE DE L'ARSENIC.....	XXXV
ANNEXE 7: TABLEAU DE SYNTHESE DE LA REVUE BIBLIOGRAPHIQUE CONCERNANT LA BIODISPONIBILITE ORALE DU PLOMB.....	XXXVII
ANNEXE 8: TABLEAU DE SYNTHESE DE LA REVUE BIBLIOGRAPHIQUE CONCERNANT LA BIODISPONIBILITE ORALE DU CHROME.....	XXXIX
ANNEXE 9: TABLEAU DE SYNTHESE DE LA REVUE BIBLIOGRAPHIQUE CONCERNANT LA BIODISPONIBILITE ORALE DU MERCURE.....	XLI

ANNEXE 1 : Techniques de mesure de la spéciation des métaux dans le sol

Deux méthodes sont couramment utilisées en laboratoire pour évaluer la spéciation des métaux dans des échantillons de sol ou de poussières. Une méthode qualitative, qui met en jeu des procédures chimique d'extraction séquentielle, et une méthode quantitative, qui comprend des analyses chimique et physique.

1. PROCEDURES D'EXTRACTION SEQUENTIELLE: TECHNIQUE QUALITATIVE

Ces techniques permettent d'évaluer la répartition des métaux et métalloïdes dans les différentes phases géochimiques composant les solides. Elles sont présentées dans le paragraphe 1.2.2 du corps du présent mémoire.

2. TECHNIQUES QUANTITATIVES : ANALYSES CHIMIQUE ET PHYSIQUE

L'objectif de ces techniques est d'identifier et de caractériser les porteurs de métaux lourds.

- **Diffractométrie des rayons X (60)**

Un tube produit des rayons X par collision entre les électrons émis par un filament et une cible (anode de cuivre) (voir Figure 1). Lorsque les conditions de la loi de Bragg ($n\lambda = 2.d.\sin\theta$) sont réunies, les rayons X diffractés par l'échantillon sont détectés par un compteur proportionnel à gaz. Un diffractogramme est donc représenté par un nombre de coups par seconde en fonction de l'angle 2θ et est caractéristique d'une structure cristalline donnée. Cette technique permet donc l'identification de phases cristallines dans un mélange complexe. La DRX est la seule méthode à disposition capable dans certains cas de permettre de déterminer la spéciation des métaux lourds ou des métalloïdes présents dans les phases solides cristallines. Pour cela, on analyse environ 1 g de poudre sèche et de fine granulométrie. L'analyse s'effectue à un balayage très lent, durant 16 heures, afin d'acquérir un diffractogramme avec rapport signal/bruit optimal.

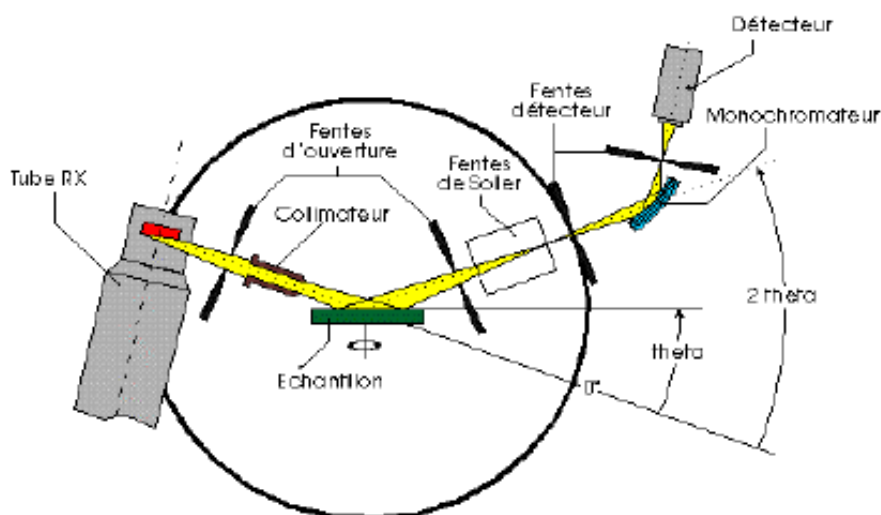


Figure 1 : Schéma de principe de la diffractométrie de rayons X

- **MEB couplée à la microanalyse X (60)**

Le canon à électrons (voir Figure 2), se trouve en tête de la colonne du microscope et est constitué principalement d'un wehnelt polarisé positivement et d'un filament de tungstène. Lorsque le filament est chauffé, il émet des électrons qui sont ensuite accélérés par la haute tension créée entre le filament et l'anode. Le faisceau d'électrons est focalisé en une fine sonde par un ensemble de lentilles électromagnétiques. Le balayage de la surface de l'échantillon suivant une trame rectangulaire est assuré par des bobines de déflexion. Il y a synchronisation entre le balayage de l'échantillon et celui de l'écran. Lorsque le faisceau d'électrons primaires rentre en contact avec l'échantillon, il se produit un phénomène d'interaction électrons / matière. Les électrons secondaires ou rétrodiffusés qui sont générés à la surface de l'échantillon, sont collectés par des détecteurs spécifiques, convertis en un signal électrique qui est amplifié et utilisé pour moduler la brillance de l'écran de l'ordinateur. Il y a donc une relation entre la brillance d'un pixel de l'image sur l'écran et le nombre d'électrons secondaires ou rétrodiffusés émis en un point de l'échantillon. Les électrons secondaires générés à faible profondeur (1 à 10 nm) sont utilisés pour créer des images topographiques, les électrons rétrodiffusés provenant d'une plus « grande » profondeur servent à créer des images chimiques très utilisées dans la recherche de métaux lourds ou de métalloïdes dans les sols. Les particules contenant notamment des métaux lourds sont détectées par imagerie chimique puis analysées par microanalyse X afin de déterminer leur composition chimique élémentaire qualitative ($B < Z < U$). Ce « screening minéral particulière » permet de visualiser plus finement les associations de métaux lourds ou de métalloïdes, mais ne permet pas réellement d'obtenir de véritables informations sur la spéciation de tel ou tel élément chimique. Bien que de type environnemental (Environmental Scanning Electron Microscopy), les analyses de sols peuvent être effectuées en mode semi-environnemental simplement pour éviter de métalliser les échantillons à l'or ou au carbone.

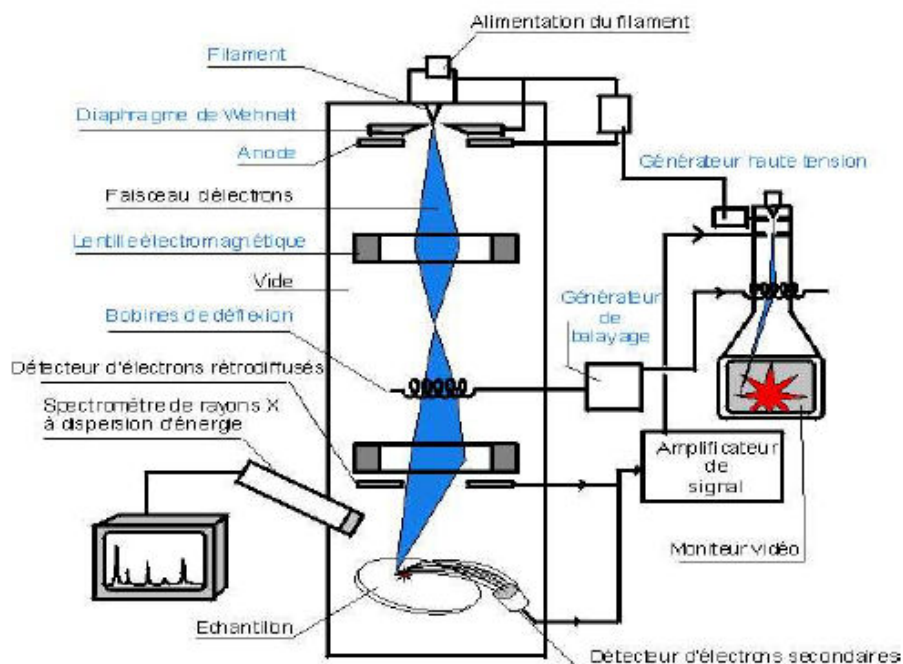


Figure 2 : Schéma de principe du Microscope Electronique à Balayage

- **Spectrométrie Infrarouge (60)**

Cette technique de spectroscopie moléculaire apporte de précieuses informations sur les fonctions chimiques de composés organiques, inorganiques ou minéraux.

- **Spectrométrie d'Emission Atomique ICP-AES : mesure de la concentration en métal totale**

L'outil utilisé est un **spectromètre** dont la source est constituée par un plasma d'argon produit par couplage inductif (ICP-AES). Elle s'effectue sur des solutions ce qui impose le prélèvement d'un échantillon qu'il faudra dissoudre : dix milligrammes de copeaux métalliques sont recueillis par un forage de un millimètre de diamètre dans l'objet à analyser. Le métal est mis en solution par attaque à l'eau régale (mélange d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés). La solution obtenue est ensuite pulvérisée au sein même du plasma d'argon dont la température avoisine 7000° C. Cette température très élevée dissocie tout d'abord la matière en atomes et ions libres et excite ensuite ces derniers. Leur retour à un état stable s'accompagne d'une émission de photons dans l'ultraviolet et le visible. La détection et le comptage de ces photons par un système approprié conduisent à une quantification, en comparant le signal mesuré pour un échantillon à celui obtenu pour des solutions de composition connue. L'ensemble de la procédure analytique est validé par des tests sur des matériaux de référence certifiés.

ANNEXE 2: Facteurs contrôlant la biodisponibilité de l'arsenic dans les sols

1. LES FORMES D'ARSENIC

L'arsenic n'est pas un métal mais un métalloïde. Les métalloïdes sont des éléments chimiques dont les propriétés sont intermédiaires entre les métaux et les non-métaux. Il s'agit de semi-conducteurs dont les oxydes sont amphotères. Cependant, par soucis de simplification, le terme « métal » sera employé pour désigner l'arsenic dans la suite de ce document.

L'arsenic est un oligo-élément essentiel à la vie. Les besoins en arsenic pour l'homme ont été évalués entre 10 et 20 $\mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$ (52). Un apport trop important peut s'avérer néfaste pour les végétaux, les animaux et l'homme.

Chez l'homme, une dose de 1 à 2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ d'As est potentiellement toxique ; l'exposition au gaz d'hydrogène arsénié (AsH_3) à des concentrations supérieures à 250 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ provoque la mort quasi-instantanément et l'inhalation même brève de 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ entraîne le décès dans les 30 mn (52). L'absorption de l'arsenic est possible par toutes les voies (inhalation, ingestion et pénétration cutanée). La voie principale d'absorption est la voie orale suivie de la voie par inhalation, la voie cutanée étant une voie mineure d'exposition (Fiche toxicologique de l'INERIS, 2000).

La concentration totale en arsenic ne suffit pas pour évaluer le risque lié à cet élément. La toxicité aiguë et chronique de l'arsenic dépendent de sa spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle il se trouve, mais aussi de la voie d'absorption.

Il est généralement admis qu'à la différence de la plupart des métaux, la majorité des composés arséniés organiques sont moins toxiques que les composés arséniés inorganiques. La biométhylation, c'est-à-dire la transformation biologique d'arsenic inorganique en un composé organique avec un ou plusieurs groupements méthyles, est souvent considérée comme un processus de détoxication des organismes. La toxicité de l'arsenic varierait comme suit :



La configuration électronique de l'arsenic induit quatre degrés d'oxydation possibles : (-III), (0), (+III), (+V). Les composés de l'arsenic rencontrés dans l'environnement correspondent principalement à des espèces inorganiques, présentant les deux degrés d'oxydation As(V) et As(III) : arsénates et arsénites. Ils sont solides, liquides voire gazeux. Il existe plus de 200 minéraux contenant de l'arsenic qui correspondent à des arsénates, des sulfures et sulfosels, des arsénites, des arséniures ou encore des oxydes. Les principales phases consolidées sous les formes desquelles l'arsenic peut se retrouver dans le sol sont présentées dans le Tableau 1:

Phases		Description
Phosphate d'As		Phosphate arsénifère : bien que les formes naturelles soient rares (Arsenocrandallite $\text{CaAl}_3\text{AsPO}_4\text{-OH}_6$), il s'agit de formes de phosphates métastables dont l'arsenic adsorbé est formé par le sol secondaire.
As_2O_3		Trioxyde d'arsenic : phase classique issue de la pyrométallurgie que l'on retrouve dans les fonderies de cuivre ou les chambres d'arsenic. Cette phase est également un produit de formules anciennes d'herbicides, de pesticides et de rodenticides.
Oxyde d'AsFe		Oxyde de fer (FeOOH) sur lequel sont adsorbés de l'arsenic et du plomb en provenance du sol.
Sulfates de Fe et Zn	Sulfate d'AsFe	Sulfates riches en fer : probablement liés à la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) ou à la plombojarosite ($\text{PbFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$). Ils peuvent se former dans les zones oxydantes de dépôts thermaux, mais sont également fréquemment associés aux fonderies de cuivre et de zinc.
	ZnSO_4	Sulfates de zinc : En général, trouvés en inclusions dans des scories.
FeAsO		Oxyde de fer (FeOOH) enrichi fortement en arsenic ; probablement issue des poussières de gaz.
Oxyde de MnAs		Arsenic adsorbé à la surface de particules de sol contenant de l'oxyde de manganèse. Formé par le relargage d'arsenic à partir de formes solubles.
Oxyde de PbAs		Produit rejeté par les cheminées de fonderies et utilisé parfois dans les produits commerciaux.
Arsénopyrite ou mispickel		AsFeS : métal associé à des dépôts de minerais de métaux de base.
Sulfosels	AgAsS	Sulfures d'arsenic et d'argent : forme minérale issue d'activités minières. Ces minerais d'argent peuvent se présenter sous forme de Proustite (Ag_3AsS_3), de Xanthoconite (Ag_3AsS_3), de Pearceite ($(\text{AgCu})_2\text{As}_2\text{S}_{11}$, ou de Polybasite ($(\text{AgCu})_{16}(\text{Sb, As})_2\text{S}_{11}$).
	Sulfosels	Groupe comprenant plus de 100 formes de minéraux non-oxydés composés de métaux ou semi-métaux et de soufre, différent d'un sulfure. Ceux-ci incluent de nombreuses phases arsénifères dont la Tennantite ($\text{Cu}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$) et l'Enargite (Cu_3AsS_4) sont les plus communes.
Constituants mineurs	AsMO	Oxydes d'arsenic mixte : oxydes riches en arsenic formés par des procédés de pyrométallurgie. M : Pb, Sb, Cu, Zn, et/ou Cd.
	Argiles	L'arsenic peut être adsorbé à la surface d'argiles du sol (hydraté, silicates d'argent et de magnésium).
	PbMSO_4	Sulfates de plomb mixte : sulfates riches en plomb formés par des procédés de pyrométallurgie. M : As, Sb, Cu, Zn, et/ou Cd.
	Scories	Déchet produit par l'activité pyrométallurgique composé principalement de silice, de calcium, de fer et d'oxygène avec des quantités variables de Pb, As, Cu, et/ou Zn.

Tableau 1 : Principales phases consolidées d'arsenic (spéciations d'arsenic) (52)

Ainsi, les formes d'arsenic dépendent de leurs origines, qui peuvent être multiples.

2. LES SOURCES D'ARSENIC DANS L'ENVIRONNEMENT

➤ Sources naturelles : fond géochimique

L'arsenic est un élément ubiquiste que l'on trouve dans l'atmosphère, dans les milieux aquatiques, les sols, les sédiments et les organismes vivants. Dans les sols la concentration en arsenic est généralement comprise entre 0,1 et 50 mg.kg^{-1} , avec une moyenne de 6 mg.kg^{-1} (53). C'est le 51^{ème} élément en terme d'abondance dans la couche terrestre.

Le principal apport naturel d'arsenic dans l'environnement est le volcanisme qui a été estimé entre 2 800 et 8 000 t.an^{-1} (52). L'altération des roches constitue un autre apport.

Outre les minéraux principaux cités auparavant, on trouve l'arsenic en substitution sous forme de traces ou en petites quantités dans les sulfures et dans une grande variété de minéraux secondaires, plus particulièrement dans les sulfates comme l'étringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}, 26\text{H}_2\text{O}$), la barite (BaSO_4), la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), les phosphates, les vanadates, etc. Les hydrocarbures, plus particulièrement le charbon, contiennent de l'arsenic ; celui-ci y est principalement associé à la pyrite mais aussi à d'autres sulfures tels que l'arsénopyrite, la marcasite (FeS_2) et la galène (PbS).

Les zones très enrichies en As correspondent à quatre environnements géologiques distincts (52) :

- les franges externes de certains granites intrusifs,
- certaines grandes structures tectoniques de plusieurs dizaines de kilomètres d'extension,
- les niveaux sédimentaires du début du Paléozoïque,
- les marges sédimentaires de certains massifs cristallins.

Plusieurs études menées par le BRGM ont permis d'identifier des zones naturellement riches en arsenic. Dans le Limousin, l'arsenic est principalement lié aux zones aurifères, alors qu'en Ardèche l'arsenic est clairement lié aux zones riches en étain et tungstène (zones à migmatites et granites).

Dans la Loire, l'arsenic est bien corrélé avec les zones riches en tungstène ; dans le sud du département, l'arsenic est corrélé avec l'antimoine (secteur de Saint Chamond) alors que dans le Nord-Est, il est lié à la formation de volcanites. En Haute-Corse, quatre secteurs riches en arsenic ont été identifiés : les trois premiers sont intragranitiques et sont liés au cuivre et au plomb.

➤ Sources anthropiques

Tous les types d'industries sont représentés dans les sites actuellement répertoriés dans BASOL:

- Sidérurgies fonderies,
- Décharges crassiers,
- Industries chimiques et explosifs,
- Usines à gaz cokeries,
- Industries du bois,
- Papeteries- teintureries,
- Produits phytosanitaires et engrais,
- Sites miniers (métaux divers et or),
- Cristalleries- verreries,
- Tanneries,
- Industries diverses (peinture, pneumatique, céramique, batterie, automobile, solvant, agropharmaceutique).

Les activités humaines constituent la majorité des apports d'arsenic à l'environnement. Loebenstein (52) a estimé que les émissions globales d'arsenic étaient comprises entre 24 000 t.an⁻¹ et 124 000 t.an⁻¹.

• Activités industrielles

L'arsenic et ses composés ont de nombreuses applications dans l'industrie (Tableau 2). L'arsenic est principalement employé pour traiter le bois (conservation) avec des produits

comme As_2O_3 , As_2O_5 , des arsénates de plomb, de calcium et de sodium et surtout le CCA, un arséniate de cuivre chromé.

De la fin du XIX^e jusqu'au milieu du XX^e siècle, l'utilisation intensive de l'arsenic dans les pratiques agricoles a largement participé à son accumulation dans les sols. En effet, les arsénates de Pb, Ca, Mg, Zn ont longtemps été utilisés en temps que fongicides, herbicides et insecticides. Des arsénates de plomb ($PbHAsO_4$) étaient notamment utilisés pour traiter les vignes et les arbres fruitiers.

Secteurs	Utilisation
Agriculture	Pesticides, herbicides, fongicides (ou phytosanitaires), insecticides, raticides, défoliants, conservation du bois.
Bétail	Alimentations additives, prévention de maladies (dysenterie porcine...).
Médecine	Produits pharmaceutiques antisyphilitiques, traitement de trypanosomiase, amibiase.
Electronique	Cellules solaires, semi-conducteur.
Industrie	Electrophotographie, catalyse, pyrotechniques, céramiques, substances pharmaceutiques, épilage de peaux en tannerie et mégisserie.
Métallurgie	Durcissement du cuivre, du plomb.

Tableau 2 : Utilisation moderne des composés de l'arsenic (52)

- Activités minières

En France, les plus grandes pollutions à l'arsenic concernent des sites miniers et des sites de fonderies de non ferreux. Les principaux types de déchets miniers de l'arsenic sont l'arsénopyrite, les arsénates de chaux, le gypse arsénié et l'anhydrite arsénieux, ou trioxyde d'arsenic (As_2O_3). Leur origine et leur devenir sont présentés dans le Tableau .

Les processus de grillage et raffinage des minerais contribuent à la pollution atmosphérique avec un flux de $12\,080\text{ t.an}^{-1}$ et un rejet de $28\,405\text{ t.an}^{-1}$ dans les eaux superficielles. Le grillage des minerais de plomb et de zinc apporte également une contribution à la pollution atmosphérique non négligeable $2\,210\text{ t.an}^{-1}$ totale (52).

Le charbon est également une source de contamination en arsenic avec $37\,109\text{ t.an}^{-1}$ (15 g.t^{-1} teneur moyenne). Après combustion, la teneur moyenne en arsenic dans les cendres de charbon est de 500 g.t^{-1} (52).

Type de déchet	Formes d'arsenic	Origine	Devenir
Arsénopyrite	AsFeS	Haldes* ² et terrils des exploitations minières de gisements d'arsénopyrite (mines d'or, d'antimoine, d'arsenic...)	Modifications du minéral par des phénomènes physico-chimiques et microbiologiques lors de sa mise en milieu aérobie
Arséniates de chaux	(CaHAsO ₄ , Ca ₃ (AsO ₄) ₂), Ca ₃ (AsO ₃) ₂	Sous-produits du traitement des minerais à la chaux	Réduction de l'arsenic (V) vers l'arsenic élémentaire et l'arsine (AsH ₃) en cas de potentiel redox très négatif lié à l'absence d'oxygène Migration potentielle par lixiviation des polluants par la pluie et les eaux souterraines
Gypse arsénié	Arsénites et arséniates divers	Sous-produit du traitement des gaz de la transformation des minerais d'arsenic	En milieu anaérobie, réduction possible des sulfates en sulfites qui peut entraîner la formation d'AsS ou HAsS ₂ . Les sulfites étant peu solubles, ce cas de figure a pour conséquence de freiner la migration des polluants
Anhydrite arsénieux	As ₂ O ₃	Produit d'un traitement thermique des minerais d'arsenic	Possible formation d'ortho-(hydrogène) arsénites de cuivre, de fer ou de calcium

Tableau 3: Origine et devenir des principaux types de déchets miniers de l'arsenic (54)

3. COMPORTEMENT DE L'ARSENIC DANS LES SOLS

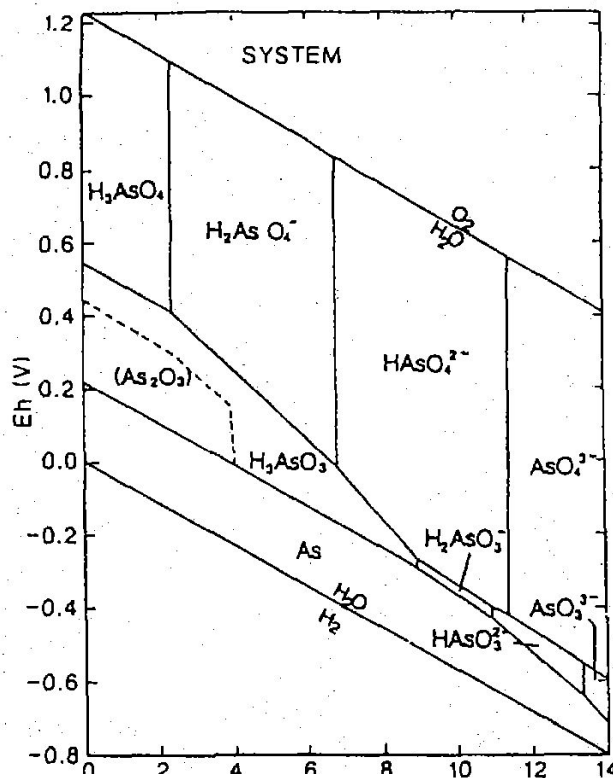
La mobilité de l'arsenic est contrôlée par de nombreux processus, notamment par les réactions d'adsorption/désorption, les réactions de dissolution/précipitation, les mécanismes micro-biologiques et la volatilisation. Le piégeage de l'arsenic va être fortement influencé par la chimie de la phase aqueuse (pH, état redox, force ionique, présence d'anions compétiteurs) et par les caractéristiques des phases adsorbantes présentes dans le milieu : surface spécifique, charge de surface ou encore changements structuraux du solide (cristallisation,...).

L'adsorption représente un mécanisme majeur dans le piégeage de l'arsenic. Les oxyhydroxydes métalliques s'avèrent pour la plupart de bons pièges. L'adsorption de l'arsenic sur ces phases minérales est décrite par des phénomènes de complexation de surface. Dans ce type de réaction, l'arsenic va se fixer à la surface du minéral sur les groupements acido-basiques de type «S –OH ». A l'image des espèces anioniques, l'adsorption de l'As(V) est le plus souvent faible pour des pH élevés (pH > 8). Certains éléments chimiques tels que les phosphates représentent des ions compétiteurs importants vis-à-vis de l'adsorption de l'arsenic.

² Les astérisques renvoient à des définitions dans le glossaire en fin de mémoire.

La mobilité de l'arsenic est également étroitement liée aux conditions rédox du milieu ou à la présence de minéraux tels que les oxydes de manganèse qui vont induire, à leur surface, des transformations rédox de l'arsenic. Pour des valeurs de pH proches de celles que l'on rencontre généralement dans le milieu naturel, l'As(V) a tendance à être piégé en plus grande quantité sur les phases de type oxyhydroxyde de fer que l'As(III). Lorsque le pH augmente ou que le potentiel redox diminue, l'As(III) prédomine (Figure 1). Ainsi, en milieu réducteur, les teneurs en arsenic dissous sont souvent plus élevées qu'en milieu oxydant du fait de la plus grande solubilité de l'As(III) (4 à 10 fois plus importante que la solubilité de As(V)) (55). De plus, le milieu réducteur va entraîner la dissolution des oxyhydroxydes de fer au sein desquels est piégé l'arsenic, ce qui, là encore, se traduit par une libération d'arsenic dans la phase aqueuse.

L'analyse de la spéciation de l'arsenic est alors essentielle si l'on veut prévoir le transfert de cet élément dans les systèmes environnementaux (Figure 2).



Eh-pH diagram for arsenic (after data from WAGMAN *et al.*, 1982) $[As] = 10^{-6}M$; $[S] = 10^{-3}M$; 298 K 1 bar.

Figure 1 : Diagramme Eh/pH des phases solides d'arsenic (56)

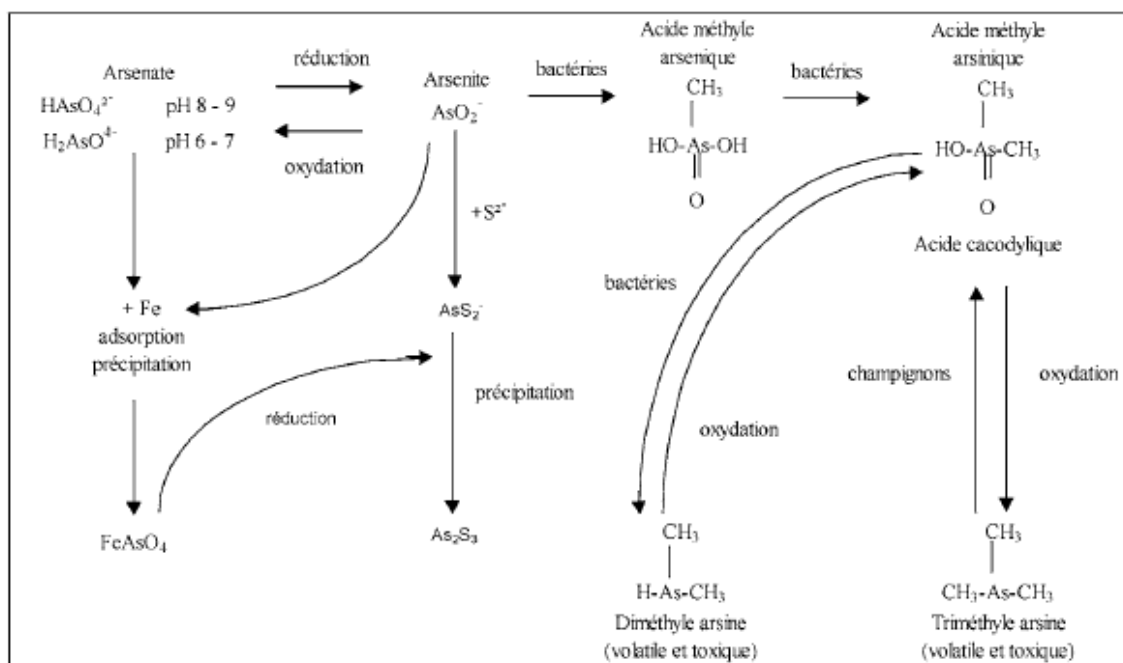


Figure 2 : Formes chimiques de l'arsenic et leur transformation dans les sols (52)

ANNEXE 3 : Facteurs contrôlant la biodisponibilité du plomb dans les sols

1. LES FORMES DU PLOMB

Le plomb est un élément présent naturellement dans l'environnement. Sa configuration électronique autorise les degrés d'oxydation (+II), (+IV), en plus de la forme métal (0). Dans le milieu naturel, les espèces inorganiques du plomb incorporent cet élément sous le degré d'oxydation (+II). Le degré d'oxydation (+IV) n'est représenté que dans des conditions très oxydantes, non rencontrées dans les sols. Il se retrouve majoritairement dans les composés inorganiques dont la source est principalement anthropique. La forme d'oxydation 0 n'est quant à elle que rarement représentée car elle nécessite des conditions très réductrices peu courantes dans les sols.

Dans le milieu naturel, le plomb peut être rencontré sous la forme de 4 isotopes stables : ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , et ^{208}Pb . La forme de masse 204 est l'isotope non radiogénique. Ces isotopes peuvent être utilisés comme outils de datation.

Le plomb entre dans la composition de près de 240 minéraux naturels identifiés dont les principaux sont des sulfates (anglésite), des carbonates (cérusite), des oxydes (oxyde, dioxyde, tétraoxyde), des hydroxydes ($\text{Pb}(\text{OH})_2$), des sulfures (galène) et des phosphates (Tableau 1).

Minéraux	Formule chimique	Minéraux	Formule chimique
Anglésite	PbSO_4	Minium	$\text{Pb}^{2+}_2\text{Pb}^{4+}\text{O}_4$
Galène	PbS	Pyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Boulangérite	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	Hydroxypyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Franckéite	$\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$	Fluoropyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Cérusite	PbCO_3	Arséniate de plomb	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$
Crocoïte	PbCrO_4	Plumbogummite	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$
Chlorure de plomb	PbCl_2	Raspite	PbWO_4
Bromure de plomb	PbBr_2	Wulfénite	PbMoO_4
Hydroxyde de plomb	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	Vanadinite	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$
Litharge	PbO		

Tableau 1 : Liste des principaux minéraux et composés du plomb (57)

La prédominance de ces différentes formes de plomb dépend des conditions oxydo-réductrice et du pH du milieu, comme l'illustre le diagramme de la Figure 1.

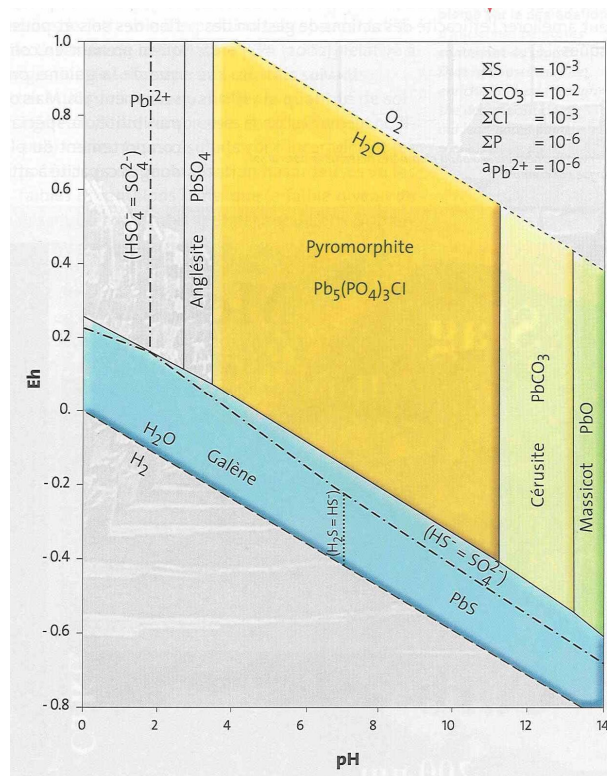


Figure 1 : Diagramme Eh-pH du plomb d'après Nriagu, 1974 (58)

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies : par inhalation, par voie cutanée et par ingestion, cette dernière étant prépondérante. Selon l'INERIS, le taux d'absorption du plomb par voie digestive serait de 20 % chez l'enfant d'une dizaine d'année et de 50 % chez l'enfant de moins de deux ans. Ces taux d'absorption sont beaucoup plus élevés que chez les adultes où 5 à 10 % du plomb ingéré est absorbé pour des consommations journalières de 0,1 à 0,4 mg.

Le plomb se diffuse ensuite rapidement via la circulation sanguine dans les organes comme le cerveau et les tissus fortement calcifiés.

La plombémie, ou dosage du plomb dans le sang, est un bon indicateur du plomb biologiquement actif, reflet de l'exposition du mois précédent. En France, les valeurs de référence dans la population générale (données de l'INRS, 1998) sont :

- < 12 µg de plomb pour 100 ml de sang de sang chez l'homme,
- < 10 µg de plomb pour 100 ml de sang chez l'enfant.

Ainsi, les formes de plomb dépendent de leurs origines, qui peuvent être multiples.

2. LES SOURCES DE PLOMB DANS L'ENVIRONNEMENT

➤ Sources naturelles

Le plomb est par importance le 36^{ème} élément constitutif de l'écorce terrestre, qui en contient 14,8 mg.kg⁻¹. Les teneurs moyennes en plomb dans les roches sont relativement faibles, de l'ordre de quelques mg.kg⁻¹. Dans les sols, la teneur en plomb est naturellement comprise entre 10 et 30 mg.kg⁻¹, avec une moyenne de 17 mg.kg⁻¹ (57). Cependant, certains sols développés sur des anomalies géochimiques naturelles peuvent présenter des concentrations plus importantes, de l'ordre de 2000 mg.kg⁻¹ (bordure sud-est du Massif central).

Selon leur formation, on distingue trois types de gisement de plomb : les amas, les filons et les couches. Les amas sont des gisements qui se présentent généralement sous forme de lentilles ou de sphères, tandis que les filons sont des gisements constitués par le remplissage de fractures préexistantes de l'écorce terrestre par des minerais divers. Le minerai de plomb est généralement associé à celui du zinc, mais il peut être aussi associé à d'autres métaux comme l'argent, le cuivre, ou le cadmium.

➤ Sources anthropiques

L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie. Celle-ci a connu son apogée sous l'empire romain, lorsque le plomb était utilisé pour la production de la monnaie, les canalisations, la vaisselle... La révolution industrielle a entraîné de nouvelles utilisations massives et une augmentation exponentielle depuis un siècle tout en se transformant radicalement. Pendant la première moitié du siècle, le plomb a été utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures. Dans la seconde moitié du siècle, l'utilisation dominante était liée aux carburants automobiles, le plomb étant ajouté à l'essence comme antidétonant. Cette utilisation est aujourd'hui prohibée.

Les principales utilisations du plomb sont résumées dans le tableau suivant :

Secteurs	Utilisation	Formes du plomb
Activités métallurgiques	Métallurgie de première fusion : grillage, réduction, raffinage, pyrométallurgie, électrométallurgie Recyclage : métallurgie de deuxième fusion	Deux assemblages majeurs : <ul style="list-style-type: none"> - sulfure/sulfates : grains de PbS altérés par oxydation en PbSO₄ ou entouré d'une matrice de pyrite (FeS₂) ou de silicate(SiO₂). - phosphates/oxydes : phosphates de plomb de compositions variées, assemblages d'oxydes de ferromanganèse de plomb, de sulfates de plomb ferrique de composition similaire à la plombojarosite et d'oxydes de plomb (PbO, Pb(OH)₂).
Activités industrielles	Production d'essence au plomb (3%) Protection contre les radiations Recouvrement de toit Matière d'apport de soudure et canalisation (7%) Batteries et piles (64%) Munitions et lests de pêche (3%) Peintures : pigments et céruse (10%) Verre cristal (4%)	Tétraéthyle de plomb (Pb(C ₂ H ₅) ₄) Alliage de plomb et d'étain PbO ₂ , PbSO ₄ Céruse : 2(PbCO ₃).Pb(OH) ₂ Pigments de compositions variées PbO, PbO ₂

Tableau 2 : Principales sources anthropiques de plomb dans l'environnement (57)

3. COMPORTEMENT DU PLOMB DANS LES SOLS

Les minéraux de plomb présentent une solubilité à l'eau très faible; le plomb est donc considéré comme un élément peu mobile dans le milieu naturel, ce qui provoque son accumulation dans les horizons superficiels du sol. Comme la plupart des éléments chimiques, la mobilité du plomb est principalement contrôlée par sa spéciation en phase aqueuse et par des processus d'adsorption/désorption et de dissolution/précipitation. Le rôle de certains paramètres tels le pH, le potentiel redox, la composition minéralogique du sol et la présence de ligands et de colloïdes va être déterminant dans la capacité du plomb à être mobile dans le sol.

D'après le diagramme de stabilité du métal (Figure 1), la zone où le plomb se trouve sous la forme d'ion libre Pb^{2+} susceptible de migrer dans le sous-sol ou vers les eaux souterraines est extrêmement restreinte (faible pH et conditions oxydantes). En effet, le pH du sol est un des facteurs qui influe le plus sur la mobilité du plomb : les risques de mobilité sont plus grands dans les milieux acides ($pH < 6$). Ainsi, la mobilité du plomb est importante dans les horizons superficiels acides de *tailings** miniers.

Bien que le plomb garde globalement le même état d'oxydation dans le milieu naturel, sa mobilité est affectée par les changements de conditions redox du milieu car ceux-ci modifient la chimie de la phase aqueuse et peuvent entraîner la précipitation de minéraux contenant du plomb ou au contraire la dissolution de phases porteuses de plomb (oxyhydroxydes métalliques ayant piégé du plomb). En milieu oxydé, ce sont les carbonates et les phosphates qui sont considérés comme responsables de la rétention du plomb, tandis qu'en milieu réducteur, c'est surtout la galène (PbS) qui limite sa mobilité.

Enfin, la teneur et le type de ligands présents dans la phase aqueuse du sol sont susceptibles de complexer le plomb, augmentant ainsi sa mobilité. Dans les milieux naturels, la présence de matière organique dissoute a tendance à favoriser la mobilité du plomb vers les horizons inférieurs du fait de la formation de complexes organo-minéraux (57).

ANNEXE 4: Facteurs contrôlant la biodisponibilité du chrome dans les sols

1. LES FORMES DU CHROME

Le chrome existe sous deux états de valence dans les sols, le chrome trivalent, Cr(III) et le chrome hexavalent, Cr(VI). Le chrome se trouve rarement sous sa forme élémentaire à l'état naturel. Il est rencontré dans les roches magmatiques où il se substitue facilement au fer, qui possède un rayon ionique proche de celui du Cr(III). Les roches ultrabasiques (dunites, serpentinites, péridotites) sont les plus riches en chrome, dans lesquelles cet élément provient principalement de la chromite ($\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$) et partiellement de la crocoïte (PbCrO_4).

Le chrome hexavalent peut être rencontré dans les sols en tant que :

- ion chromate, HCrO_4^- , prédominant à des pH inférieurs à 6,5 ou CrO_4^{2-} , prédominant à des pH supérieurs à 6,5 ;
- ion dichromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, prédominant à des concentrations supérieures à 10 mmol et pour un pH compris entre 2 et 6.

Le chrome hexavalent est plus toxique que le chrome trivalent. Il s'agit du seul métal dont la spéciation chimique est prise en compte dans la définition des VTR. Ainsi, l'US EPA a évalué la DJT du chrome VI pour la voie ingestion à 0,003 mg/kg/j et celle du chrome III à 1,5 mg/kg/j, soit une valeur 500 fois plus élevée.

2. LES SOURCES DE CHROME DANS L'ENVIRONNEMENT

➤ Sources naturelles

La teneur moyenne du chrome dans la croûte terrestre serait comprise entre 100 et 200 mg/kg (59). D'après les études menées par l'INRA sur le fond géochimique naturel français (53), la teneur moyenne de chrome dans le sol est de 75 mg/kg, la teneur maximale hors anomalie naturelle est de 691 mg/kg, et dans les zones d'anomalie naturelle, elle peut s'élever à 3180 mg/kg.

➤ Sources anthropiques

L'origine des pollutions de chrome dans les sols provient surtout des installations de traitement de surface pour la chromation des métaux et plastiques et leurs évacuations des eaux usées non conformes.

3. COMPORTEMENT DU CHROME DANS LES SOLS

Une revue des processus contrôlant le comportement du chrome dans les sols ainsi que les effets que ces processus ont sur la remédiation a été réalisée par Bartlett et al. en 1991 (55). Le chrome hexavalent est très mobile dans les sols. Du fait de sa nature anionique, son association avec des surfaces du sol est limitée aux sites d'échanges chargés positivement, le nombre de ces sites diminuant avec une augmentation de pH. CrO_4^{2-} s'adsorbe sur des surfaces d'oxydes de fer et d'aluminium à des pH acides et neutres. Il a été montré que les sulfates et le carbone inorganique dissous inhibaient l'adsorption de Cr(VI) sur les oxyhydroxydes amorphes de fer. Par contre, la présence de sulfates augmente l'adsorption de Cr(VI) sur le kaolin. Rai *et al.*, 1987 ont montré que du chromate de baryum (BaCrO_4) pouvait se former dans des sols contaminés par du chrome. Aucun autre précipité de chrome hexavalent n'a été observé dans un domaine de pH compris entre 1 à 9 (55).

Le chrome (III) est très stable et moins mobile. Les espèces hydroxylées peuvent précipiter à des pH compris entre 4 et 5, une précipitation totale peut se produire pour un pH de 5,5. Dans un environnement réducteur, le chrome hexavalent peut être réduit en Cr(III). La matière organique du sol joue un rôle important dans cette réaction : elle est le donneur d'électron. La réaction de réduction en présence de matière organique peut être extrêmement lente, de plusieurs années. La vitesse de la réaction augmente néanmoins lorsque le pH des sols décroît. Dans les sols où la matière organique est présente en faible teneur, des minéraux contenant du Fe(II) peuvent réduire le chrome VI. D'autre part, le chrome (III) peut être oxydé en Cr(VI) par des oxydes de Mn (III/IV).

ANNEXE 5: Facteurs contrôlant la biodisponibilité du mercure dans les sols

1. LES FORMES DU MERCURE

Le mercure est présent sous deux formes dans l'environnement :

- inorganique avec les degrés d'oxydation (0), (I) ou (II) ;
- organique avec les degrés d'oxydation (I) ou (II).

Le tableau suivant recense les principaux composés du mercure.

Composé du mercure	Définition	Symbole/Formule	Exemples
Mercure élémentaire	Mercure de valence 0	Hg^0 ou $\text{Hg}(0)$	
Mercure divalent	Mercure de valence 2	Hg^{2+} ou $\text{Hg}(\text{II})$	
Composé mercurieux	Composé mercuriel de valence 1	$\text{Hg}(\text{I})$	HgCl ou Hg_2Cl_2 calomel
Composé mercurique	Composé mercuriel de valence 2	$\text{Hg}(\text{II})$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgCl^+ , HgCl_2 , $(\text{CH}_3)\text{Hg}$
Composé organique du mercure	Le composé possède au moins du mercure et un élément organique	$\text{Hg}(\text{II})$	CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, CH_3HgCl , complexes humiques
Dérivé mercuriel méthylé	Le composé possède au moins du mercure et un groupe méthyle (CH_3)	$\text{Hg}(\text{II})$	CH_3Hg^+ , (MMHg), CH_3HgCl , CH_3HgOH
Dérivé mercuriel diméthylé	Le composé possède au moins du mercure et un groupe diméthyle (CH_3) ₂	$\text{Hg}(\text{II})$	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, (MDHg)
Méthylmercure	Monométhylmercure MMHg	$\text{Hg}(\text{II})$	CH_3Hg
Composé inorganique du mercure	Le composé possède au moins du mercure et un élément inorganique	$\text{Hg}(\text{II})$	HgS , HgCl^+ , HgCl_2 , HgOH^+ , HgO , $\text{Hg}(\text{OH})_2$

Tableau 1 : Le mercure et les principaux composés mercuriels (60)

Le diagramme Eh-pH suivant permet de préciser les conditions d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction des processus de précipitation et de solubilisation en solution aqueuse, c'est-à-dire les zones de stabilité des composés solides et des espèces solubles en fonction des paramètres d'acidité et de degré d'oxydation.

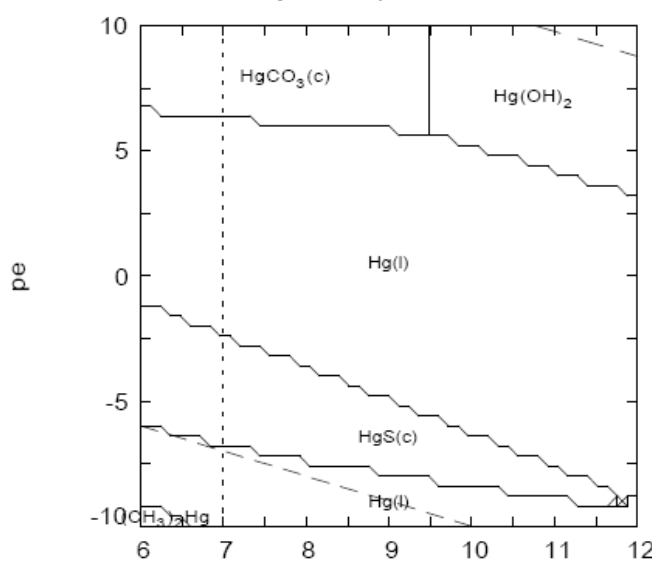


Figure 1 : Diagramme de prédominance pe/pH des phases solides de mercure (59)

Ainsi, les formes du mercure dépendent de leurs origines, qui peuvent être multiples.

2. LES SOURCES DE MERCURE DANS L'ENVIRONNEMENT

➤ Sources naturelles

Le mercure est un élément constitutif de la croûte terrestre. Il est naturellement présent dans l'environnement, que ce soit dans l'eau, l'air ou le sol sous ses différentes formes, élémentaire, inorganique et organique.

Naturellement, le sol contient du mercure issu de la roche-mère sur laquelle il s'est formé. La teneur moyenne du mercure dans les sols français est comprise entre 0,04 (roches calcaires et sableuses) et 0,7 mg/kg (roches argileuses et ultra-basiques) (59). Les roches ignées, métamorphiques et sédimentaires renferment du mercure, mais ce sont les roches basiques et ultrabasiques qui présentent les teneurs les plus importantes. Parmi les roches sédimentaires, les schistes bitumineux sont les plus riches en mercure. Les minerais de plomb et de zinc contiennent des traces de mercure. Enfin, le mercure contenu dans les sols peut également provenir des dépôts sédimentaires, atmosphériques et des eaux de surface.

Le cinabre, HgS(s), est le minéral commun du mercure. Il contient 86,2% de mercure. Il est communément associé avec la pyrite et la marcassite (FeS₂), les sulfures de cuivre, la stibine (Sb₂S₃) et le réalgar (AsS). L'association du cinabre avec ces sulfures est une preuve indirecte de sa stabilité dans des solutions qui sont légèrement à fortement réductrices et faiblement acides à modérément alcalines.

Le métacinabre est la forme-β de Hg-S, il est beaucoup moins commun que le cinabre. Il est souvent rencontré dans les zones supérieures des gisements de soufre, où il est le plus souvent associé à la marcassite (FeS₂), ce qui semble indiquer qu'il ait comme origine une minéralisation secondaire. La température de transition du cinabre au métacinabre est approximativement de 345 °C. Cependant, le métacinabre est habituellement la phase solide précipitant en solution aqueuse à des températures basses.

Le mercure forme également des oxydes naturels (montroydite HgO), minéraux iodés (coccinite HgI₂) et chlorés (calomel Hg₂Cl₂).

Le mercure peut être émis dans l'environnement par les processus naturels de dégazage de la croûte terrestre (par les failles géologiques profondes et les volcans) et d'évaporation des eaux. Ces émissions naturelles se produisent principalement sous la forme de vapeurs de mercure élémentaire Hg⁰.

➤ Sources anthropiques

Le mercure est utilisé dans diverses activités industrielles qui le rejettent dans le milieu naturel à travers leurs rejets gazeux, liquides et solides (cf Tableau 2). Ainsi l'apport anthropique en mercure peut se faire sous la forme de retombées atmosphériques ou d'apports directs.

Sources diffuses		
Ruptures des lampes- thermomètres Travaux des laboratoires Amalgames Sites d'enfouissement sanitaire		
Sources ponctuelles		
Sources de combustion	Fabrication (manufacture)	Autres sources
Incinérateurs de déchets Chaudières commerciales et industrielles Incinérateurs des hôpitaux Incinérateurs de boues Crématoriums	Industrie du chlore Orpillage Industrie du ciment Industrie de pâtes et de papier Manufactures d'instruments Production secondaire du mercure Appareils électriques Fabrication de chaux Noir de charbon Production primaire du plomb Production primaire du cuivre Recyclage du cuivre Piles	Energie géothermique

Tableau 2 : Principales sources d'émissions anthropiques de mercure (60)

3. COMPORTEMENT DU MERCURE DANS LES SOLS

Hg^0 et Hg^{2+} sont les états d'oxydation du mercure les plus fréquents dans le sol. Les principaux facteurs influençant les spéciations et le comportement du mercure dans les sols sont le pH, la concentration en matière organique, le potentiel redox, la capacité d'échange cationique, l'aération, la composition minéralogique du sol et sa texture.

Les procédés qui déterminent la mobilité et la distribution du mercure dans l'environnement terrestre sont la méthylation, l'adsorption, les réactions d'oxydo-réduction, la lixiviation, la volatilisation et la biodégradation.

Le mercure se concentre principalement dans la fraction solide fine du sol, une très faible proportion se répartissant dans les phases aqueuses et gazeuses du sol.

Parmi les phénomènes de rétention du mercure dans le sol, l'adsorption est le plus important. Les composés inorganiques du mercure sont principalement adsorbés sur les constituants du sol. Toutefois, lorsque le pH est proche de la neutralité, des composés organiques du mercure peuvent être aussi fortement adsorbés. La rétention du mercure peut se produire également suite à la précipitation de minéraux peu solubles, principalement du mercure sulfuré (HgS) et parfois des précipités carbonatés et phosphatés. Les composés organiques du mercure s'associent plus facilement aux particules d'origine biologique alors que les composés inorganiques s'associent de préférence avec les particules minérales.

L'adsorption du mercure à la surface des matières minérale et organique est dictée principalement par deux facteurs : le pH et les ions dissous. Cette adsorption est maximale pour des pH compris entre 3 et 5 (60). Dans cette gamme de pH, la matière organique (MO) est la principale responsable de cette sorption. Le mercure forme avec la MO des complexes organo-mercuriels très stables. Dans un sol très pauvre en MO, le mercure lié aux particules minérales peut être désorbé par une baisse du pH.

En milieu neutre ou basique, la MO se dissout et le mercure (formes organiques) devient mobile et s'adsorbe sur les matériaux argileux, les oxydes de fer ou de manganèse.

En milieu réducteur, le mercure se présente communément sous les formes suivantes : HgSH^+ , HgOHSH , HgClSH . En milieu oxydant, dans le sol, les formes les plus communes de mercure inorganique sont $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgCl_2 , HgOH^+ , HgS et Hg (61). La plupart de ces formes de mercure sont liées aux molécules organiques et minérales du sol.

Dans la plupart des sols, le mercure présente une aptitude à la méthylation sous l'action des bactéries ou par réaction avec les acides fulviques issus de la MO du sol.

Enfin, la volatilisation est le principal flux de sortie du mercure du sol. Le taux de volatilisation est fonction du type de sol. Il augmente avec la température, l'humidité du sol et le pH, il diminue lorsque le contenu en MO augmente.

La Figure 2 illustre le comportement du mercure dans les sols décrit ci-dessus.

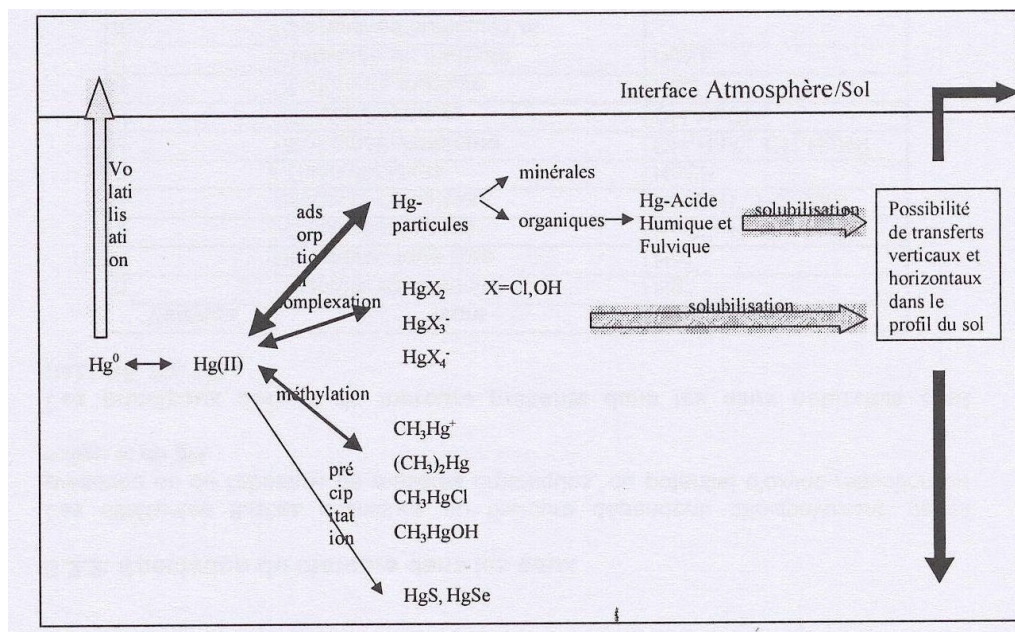


Figure 2 : Comportement du mercure dans les sols (60)

**ANNEXE 6: Tableau de synthèse de la revue bibliographique
concernant la biodisponibilité orale de l'arsenic**

ANNEXE 6

Source		Date	Lieu de prélèvement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro			
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[As] mg/kg	Type							
(62) Davis, A., Ruby, M. V. and Bergstrom, P. D.: 1992. Bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana, mining district. Environmental Science and Technology 26, 461-8.	Publi	1992	Site minier de Butte, Montana	-	-	< 250µm	1380	sol	85% Cu ₃ As ₄ S ₄ + 10% tennantite + 5% AsFeS	0,056	lapins blancs de Nouvelle Zélande				
(63) Lorenzana, R. M., Duncan, B., Ketterer, M., Lowry, J., Simon, J., Dawson, M., and Poppenga, R. Bioavailability of arsenic and lead in environmental substrates. Results of an oral dosing study of immature swine. EPA 910/R-96-002. U.S. Environmental Protection Agency, Region 10, Seattle, WA	Rapport US EPA	1996	Asarco smelter in Tacoma, Washington				1600+-31	sol résidentiel		0.78 (0.56-1.11)	porcs				
			Fonderies de plomb et de cuivre				10100+-407	scories (matériel de voirie)		0.42 (0.27-0.63)	porcs				
			Ancien site minier de Triumph, Idaho						11100+-379	stériles de surface					
									1810+-34	stériles de sub-surface					
									713+-43	poussières domestiques					
									1540+-23	sol de surface					
(1) Ruby M., et al. Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability using a Physiologically-Based Extraction Test. Environ Sci Technol 30: 422-430	Publi	1996	Site d'une ancienne fonderie de cuivre Anaconda	6,6	7,4	19+-23	3900	sol	Cu, Zn, Al - As-oxides + Fe-As-oxide	0,48	lapins	0,31	PBET		
				7,8	12	25+-4	410	sol	Cu, Zn, Al - As-oxides+ Fe, Al-As-silicates	0,2	singes	0,32	PBET		
				7,6	0,42	31+-3	170	poussière domestique	Cu, Zn, Al - As-oxides + Cu ₃ As ₄ S ₄ , FeAsS	0,28	singes	0,34	PBET		
(64) A.Davis, M. V. Ruby, M. Bloom, R. Schoof, G. Freeman & P. D. Bergstrom. Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. Environmental Science & Technology, 30(2), pp 392-399	Publi	1996	Site d'une ancienne fonderie de cuivre Anaconda	6-7.4		<30µm	375+-170	sol	Cu, Pb, - As-oxides+Fe-As-oxides + As phosphate+scories+Cu, Pb-As silicates+ Cu, Pb-As-sulfures+ Fe-As sulfate	0,2	singes				
				7,6		<30µm	225	poussière domestique	Cu, Pb, - As-oxides+Fe-As-oxides + As phosphate+scories+Cu, Pb-As silicates+ Cu, Pb-As-sulfures+ Fe-As sulfate	0,28	singes				

ANNEXE 6

Source		Date	Lieu de prélèvement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[As] mg/kg	Type					
(8) Casteel, S. W., Brown, L. D., Dunsmore, M. E., Weis, C. P., Henningsen, G. M., Hoffman, E., Brattin, W. J., and Hammon, T. L. Relative bioavailability of arsenic in mining wastes. U.S. Environmental Protection Agency, Region 8, Denver, CO.	Rapport US EPA	1997	California Gulch AV				203	scories AV	84.2% Pb-As oxide	0,15	porcs		
			Grant Kohrs					tailings	53.5%Fe-As oxide + 16.7%Fe-As sulfate	0,49	porcs		
			Midvale slag				591	scories Midvale	87.2% Pb-As oxide + 11.3% scories	0,18	porcs		
			Murray smelter				695	scorie de fonderie	48.8% Pb-As oxide + 26.6 % Fe-As oxide + 13.9% scories	0,63	porcs		
			Murray smelter				310	sol fonderie	86.8% Pb-As oxide+ 5.8% Fe-As sulfate	0,37	porcs		
(65) Ng JC, Kratzmann SM, Qi L, Crawley H, Chiswell B, Moore MR. Speciation and absolute bioavailability: risk assessment of arsenic-contaminated sites in a residential suburb in Canberra. Analyst.123(5):889-92	Publi	1998	bains antiparasitaires pour moutons utilisant produits contenant As	-	-	<50µm	32-1597	sols résidentiels	As 3+ et As5+	As5+: 0.0055-0.0298 As3+: 0.0102-0.0987	rats	-	-
(66) Williams, T.M., Rawlins, B.G., Smith, B. & Breward, N. In-vitro determination of arsenic bioavailability in contaminated soil and mineral beneficiation waste from Ron Phibun, southern Thailand: A basis for improved human risk assessment. Environmental Geochemistry and Health 20, 169-177.	Publi	1998	Site minier Thaïlande				1406-2123	Alluvions	80% AsFeS + (FeAsO4, H2O) + As2O3			0.16-0.25	PBET (Ruby, 1996)
							20000	Déchets miniers	AsFeS + (FeAsO4,H2O)			0,36	
(27) Stephanie C. Hamel, Kristie M. Ellickson and Paul J. Lioy . The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. The Science of the total Environment, Volumes 243-244, 15 , 273-283	Publi	1999	Paturage; sol de référence	4,5		< 74 µm	5532+-80	Montana SRM 2710				0.66+-0.08	PBET
			Usine de traitement du bois (CCA)	6		< 125 µm	68+-3	Sol résidentiel				0.41+-0.02	

ANNEXE 6

Source		Date	Lieu de prélèvement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[As] mg/kg	Type					
(31) Rodriguez, R. R. and N. T. Basta (1999). An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. Environmental Science & Technology 33(4): 642-649.	Publi	1999	Ancien site minier +fonderie	2.6-5.7	0.22-0.61	<250µm	6250-17500	calcinat	jarosite [KFe3(SO4)2(OH)6]+ Fe, Mn-As-oxides	0,135	porcs	pas de résultat statistiquement comparable	
				7.1-7.7	0.89-3.38	<250µm	405-5020	scories de fer	jarosite + Fe, Mn-As-oxides + Pb-As-oxides	0,254	porcs	0.248 0.227 0.241	IVG sto IVG int IVG-AB
				3.9-7.6	0.23-4.58	<250µm	233-1460	mélange de sols		0,21	porcs	0,167	IVG sto
(40) Ruby M.V., Schoof R., Bratin W., Gologage M. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. Environ Sci Technol;33(21):3697-705	Publi	1999		neutre	élevé (1.58-3.38)		591-5020	scories de fer		0.15-0.51	porcs		
				2.6-5.7	0.22-0.61		6250-17500	calcinat		0.027-0.301	porcs		
			déchets de fonderie ou résidus sédiments de rivière				110-310			0.34-0.52	porcs		
			déchets miniers ou déchets de fonderie+déchets miniers			grosse taille	110-410		Cu, Zn, Al - As-oxides + Cu3AsS4, FeAsS	0.08-0.28	porcs+ singes		
(67) Drexler J.W. Bioavailability/bioaccessability of metals. ITRC Fall 2000 Conf.: New Environ. Technol. and Market Opportunities, San Antonio, TX. 16-20 Oct.	Publi	2000						calcinat	AsFeO + Fe3O4	0.01-0.20			
								scories	AsFeO + Fe3O4 + PbAsO	0.20-0.60			
(67) Ellickson K.M., Meeker R.J., Gallo M.A., Buckley B.T., Liroy P.J. Oral bioavailability of lead and arsenic from a NIST standard reference soil material. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 40, 128-135	Publi	2001	SRM 2710 Butte, Montana NIST standard reference	5,2	5,4	< 74 µm	626+-38			0.378 0.343-0.412	rat	0.659+-0.052	sequential soil extraction in synthetic analogues of human saliva, gastric and intestinal fluids
(9) Casteel S, Evans T, Turk J, Basta N, Weis C, Henningsen G, et al. Refining the risk assessment of metal-contaminated soils. Int J Hyg Environ Health 203(5-6):473-4.	Publi	2001	Sols composites	-	-	< 150µm	-	sol composite	As2O3	0.2-0.5	porcs	-	-

ANNEXE 6

Source		Date	Lieu de prélèvement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[As] mg/kg	Type					
(10) Casteel, S. W., Evans, T., Dunsmore, M. E., Weis, C. P., Lavelle, B., Brattin, W. J., and Hammon, T. L.. Relative bioavailability of arsenic in soils from the VBI170 site.Final Report. U.S. Environmental Protection Agency, Region 8, Denver, CO.	Rapport US EPA	2001	Superfund site	-	-	< 50µm	-	sol résidentiel	As ₂ O ₃ + PbAsO	0,42	porcs	0,31	correlation: r ² =0.64
(11) R. R. Rodriguez, N. T. Basta, S. W. Casteel, F. P. Armstrong, and D. C. Ward. Chemical Extraction Methods to Assess Bioavailable Arsenic in Soil and Solid Media. J. Environ. Qual. 32:876-884	Publi	2003	Ancien site minier +fonderie (minerais de Pb, Fe et arsénopyrite)	3,1	0,41	45.5%< 50µm	11 500	calcinat	AsFeO+Fe ₃ O ₄	0,197	porcs	pas de valeurs	Extraction chimique
				7,4	3,38	45.1%< 50µm	5020	scories	AsFeO+Fe ₃ O ₄ +PbAsO	0,42	pas de valeurs	Extraction chimique	
(50) Casteel, S. W., Evans, T., Morris, S., Griffin, S., Brattin J., Wahlquist A. Relative bioavailability of arsenic in soils from Butte, Montana. U.S. Environmental Protection Agency, Region 8, Denver, CO.	Rapport US EPA	2003	Butte Arsenic Superfund site			89%<100µ	234	sol composite	53% Fe-As sulfate + 16% Mn-As oxide + 20% Fe-As oxide	0.17 (0.14-0.22)	porcs	-	-
						96%<100µ	367	sol résidentiel composite	43% sulfosalts + 39% Fe-As oxide + 18% Fe-As sulfates	0.22 (0.17-0.29)	porcs	-	-
(13) Casteel, S. W., Evans, T., Morris, S., Griffin, S., Brattin J., Wahlquist A. Comparison of relative bioavailability of arsenic in soil estimated using data derived with two alternative analytical methods. U.S. Environmental Protection Agency, Region 8, Denver, CO.	Rapport US EPA	2003	Butte Arsenic Superfund site			89%<100µ	234	sol composite	53% Fe-As sulfate + 16% Mn-As oxide + 20% Fe-As oxide	0.22 (0.17-0.28)	porcs méthode 1	-	-
										0.17 (0.14-0.22)	porcs méthode 2	-	-
						96%<100µ	367	sol résidentiel composite	43% sulfosalts + 39% Fe-As oxide + 18% Fe-As sulfates	0.27 (0.21-0.35)	porcs méthode 1	-	-
										0.22 (0.17-0.29)	porcs méthode 2	-	-

ANNEXE 6

Source		Date	Lieu de prélèvement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[As] mg/kg	Type					
(7) Estimation of relative bioavailability of arsenic in soil and soil-like materials by in vivo and vitro methods. U.S. Environmental Protection Agency, Region 8, Denver, CO	Rapport US EPA	2005	divers						FeAsO	> 0.7	porcs	-	-
									As phosphate	0.3< <0.7	porcs	-	-
									FeAs oxide	0.3< <0.7	porcs	-	-
									Fe & Zn sulfates	0.3< <0.7	porcs	-	-
									PbAs oxide	0.3< <0.7	porcs	-	-
									MnAs oxide	0.3< <0.7	porcs	-	-
									As2O3	< 0.3	porcs	-	-
									Sulfosalts	< 0.3	porcs	-	-
(69) M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, M.J. Martínez-Sánchez, J. Vidal and J. Marimón. Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain). Chemosphere, Volume 63, Issue 3, Pages 484-489	Publi	2006	Ancien site minier +fonderie	3.1-8.4		<250µm	40-824 (moy: 279.9+-9.9)	18 éch provenant de crassiers, stériles et lit de rivière				0.049+-0.07 estomac 0.005+-0.01 intestin	sequential soil extraction in synthetic analogues of human gastric and intestinal fluids
(33) Hamel S.C., Buckley B., Lioy P.J. Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to soil ratios in synthetic gastric fluid. Environ Sci Technol; 32 (3):358-362.	Publi	1998	NIST standard soil Montana SRM 2710			< 74 µm	626					0.48+-0.03	Digestion par fluide gastrique synthétique
			Jersey City sol pollué au chrome			150< <250	1120					0.13+-0.04	

**ANNEXE 7: Tableau de synthèse de la revue bibliographique
concernant la biodisponibilité orale du plomb**

ANNEXE 7

Source		Date	Lieu de prélevement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[Pb] mg/kg	Type					
(62) Davis, A., Ruby, M. V. and Bergstrom, P. D. Bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana, mining district. Environmental Science and Technology 26, 461-8.	Publi	1992	Site minier de Butte, Montana	-	-	< 250µm	3900	sol	53% PbSO ₄ + 24% PbS + barite, Pb phosphates, PbO, plombojarosite	0,11	lapins blancs de Nouvelle Zélande	0,12	
(41) Ruby, M.V., Davis, A., Link, T.E., Schoof, R., Chaney, R.L., Freeman, G.B. & Bergstrom, P. Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. Environmental Science and Technology 27, 2870-2877.	Publi	1993	Site minier de Butte, Montana	3,7		< 250µm	3900	déchets miniers	59% PbSO ₄ + 26% PbS	0,09	lapins blancs de Nouvelle Zélande	0,04	screening-level in vitro test
				2,8		< 250µm	1030	déchets miniers	31% Mn-Pb oxides+ 29% Fe-Pb oxides+ 24% Fe-Pb sulfates		0,005		
				3,8		< 250µm	5820	déchets miniers	39% Fe-Pb sulfates+ 37% Pb phosphates+ 10% PbSO ₄		0,06		
				2,6		< 250µm	1790	déchets miniers	39% Pb phosphates+ 26% Mn-Pb oxides+ 17% PbO, Pb(OH) ₂		0,02		
(1) Ruby M., et al. Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability using a Physiologically-Based Extraction Test. Environ Sci Technol 30: 422-430. 1996.	Publi	1996	Sites variés	3,6	2,6	23+-4	3940	déchets miniers Butte	29% PbSO ₄ + 26% Pb phosphate + 19% PbS	0,09	rats	0.01-0.095	PBET
				3,7	4,1	42+-44	3908	déchets miniers Butte	53% PbSO ₄ + 24% PbS + 8% Pb phosphate + 7% Fe-PbSO ₄	0,225	rats	0.08-0.35	PBET
				7	12,8	23+-4	1388	Sol de Bartlesville	47%Mn-Pb oxide + 11% PbSO ₄ + 11% Fe-Pb oxide + 10% Pb phosphate	0,35	rats	0.29-0.70	PBET
				7,5	-	-	2090	sol de Salt Lake City	30% Pb-phosphate + 17% PbSO ₄ + 15% Pb(M) oxide+ 10% Fe-Pb oxide	0,41	rats	0.18-0.83	PBET
				2,4	0,6	38+-3	7220	tailings de Copperton 1	62% PbS + 32% Fe-Pb SO ₄	0,15	rats	0.006-0.16	PBET
				2,8	1,8	23+-5	6890	tailings de Copperton 2	50% PbS+ 21% Fe-PbSO ₄ + 21% PbCO ₃	0,09	rats	0.01-0.10	PBET
				4,9	2,9	21+-5	10230	Sédiments de Bingham Creek	40% PbS+ 28% PbCO ₃ + 9% PbO	0,36	rats	0.14-0.49	PBET

ANNEXE 7

Source		Date	Lieu de prélevement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[Pb] mg/kg	Type					
(63) Lorenzana, R. M., Duncan, B., Ketterer, M., Lowry, J., Simon, J., Dawson, M., and Poppenga, R. Bioavailability of arsenic and lead in environmental substrates. Results of an oral dosing study of immature swine. EPA 910/R-96-002. U.S. Environmental Protection Agency, Region 10, Seattle, WA	Rapport US EPA	1996	Asarco smelter in Tacoma, Washington Fonderies de plomb et de cuivre						Données non fiables car variance résultats trop élevée ->étude nécessite 1 trop grand nombre d'animaux	porcs			
			Ancien site minier de Triumph, Idaho										
(5) Casteel S.W., Brown L.D., Dunsmore M.E., Weis C.P., Henningsen G.M., Hoffman E. Bioavailability of lead in soil samples from the New Jersey Zinc NPL site Palmerton, Pennsylvania. US EPA Region 8. Denver, Colorado.	Publi	1996	Fonderie Zinc	-	-	< 250µm	3230	sol composite	66.1% Mn-Pb oxide + 24.2% Pb phosphate + 6% PbSO4 + 1.4%Pb-barite + 1.5 % Fe-Pb oxide	0.60-0.74	porcs		
				-	-	< 250µm	2150	sol composite	65.8% Mn-Pb oxide + 17% Pb-vanidate + 7% Pb(métal)O + 4% PbSO4 + 1.4%Pb-SiO4 + 1.6 % Fe-Pb oxide	0.50-0.58	porcs		
(14) Casteel S.W., Weis C.P., Henningsen G.M., Hoffman E. Bioavailability of lead in soil samples from the Jasper County, Missouri Superfund site. US EPA Region 8. Denver, Colorado.	Publi	1996	Fonderie	-	-	< 250µm	10 800	sol composite	32.1% PbCO3 + 22.2% Pb + 21.1 Pb-phosphate + 11.5% Fe-Pb silicate + 4.3% slag	0.56-0.61	porcs		
				-	-	< 250µm	4050	sol composite	81% PbCO3 + 7.6% PbS + 6% Pb-phosphate	0.78-0.82	porcs		
				-	-	< 250µm	6940	sol composite	57% PbCO3 + 8.1% Fe-Pb silicate + 8.7% Mn-Pb oxide + 7.4% Pb-phosphate + 6.5% PbO + 3.4% PbS	0.76-0.82	porcs		
(15) Casteel S.W., Weis C.P., Henningsen G.M., Hoffman E. Bioavailability of lead in soil samples from the Smugler Mountain NPL site, Aspen, Colorado. US EPA Region 8. Denver, Colorado.	Publi	1996		-	-	< 250µm	14200	sol composite	61.7% PbCO3 + 12% PbS + 9.1% Fe-Pb oxide + 6.6% PbSO4 + 4.7% Fe-Pb sulfate + 4.5% Mn-Pb oxide	0.56-0.65	porcs		
				-	-	< 250µm	3870	sol résidentiel composite	64.2% PbCO3 + 17.1% PbS + 7.4% Fe-Pb oxide + 4.6% Fe-Pb sulfate + 5.1% Mn-Pb oxide	0.58-0.65	porcs		

ANNEXE 7

Source		Date	Lieu de prélevement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[Pb] mg/kg	Type					
(70) Davis A, Ruby MV, Goad P, Eberle S, Chrissyoulis S. Massbalance on surface bound, mineralogic, and total lead concentrations as related to industrial aggregate bioaccessibility. Environ Sci Technol 31(1):37-44	Publi	1996	Echantillon fabriqué par un process de scorification	-	-	< 250µm	422	Agrégat primaire	82.7% Pb aggloméré + 10.6% PbO + 5.9% PbCO3	0,015	= bioaces /2	0,03	Méthode Davis et al. 1993
				-	-	< 250µm	6490	Agrégat scorifié	99.4% slag + 0.4% PbSiO4 + 0.1% PbS	0,015		0,03	
				-	-	< 250µm	3850	Agrégat scorifié altéré	60.4% slag + 18.5% Pb sulfosalts + 13.6% PbO	0,135		0,27	
				-	-	< 250µm	4620	Ech de route prof 0-5cm proximité tas scories	95.5% slag + 3.1% PbO + 0.7% PbSb	0,255		0,51	
				-	-	< 250µm	2080	Ech de route prof 0-8cm proximité tas scories	95.6% slag + 4.4% PbS	0,015		0,3	
				-	-	< 250µm	467	Agrégat primaire enterré	64.2% Pb aggloméré+ 15.8% PbSiO4 + 18% PbS	0,015		0,03	
			Cincinnati	-	-	< 250µm	2625	poussière de rue	?	0,385		0,77	
				-	-	< 250µm	2775	sol	?	0,255		0,51	
(16) Casteel S.W., Guzman R., Starost M.F., Weis C.P., Henningsen G.M., Hoffman E. Bioavailability of lead in soil samples from the Kennecott NPL site, Salt lake City, Utah. US EPA Region 8. Denver, Colorado.	Publi	1997		-	-	< 250µm	1590	sol résidentiel composite	50.4% Pb-phosphate + 21.9% Fe-Pb sulfate + 18.1% Mn-Pb oxide + 4.6% Fe-Pb oxide	0.288-0.325	porcs		
				-	-	< 250µm	6330	canal	30.4% Fe-Pb sulfate + 28.4% PbSO4 + 25.8% Pb-phosphate + 8.9% PbS	0.270-0.289	porcs		
(17) Casteel S.W., Brown L.D., Dunsmore M.E., Weis C.P., Henningsen G.M., Hoffman E. Bioavailability of lead in unweathered galena-enriched soil. Phase II swine bioavailability investigations. US EPA Region 8. Denver, Colorado.	Publi	1998	site minier	-	-	< 250µm	11200	crystal de galène broyé mélangé à un éch de sol (conc< 500mg/kg)	100% PbS	0,01	porcs		
(17) Casteel S.W., Weis C.P., Henningsen G.M., Hoffman E. Bioavailability of lead in soil samples from the Butte NPL site, Butte, Montana. Phase II swine bioavailability investigations. US EPA Region 8. Denver, Colorado.	Publi	1998	site minier	-	-	< 250µm	8600	sol composite	36.2% PbSO4 + 20.2% Mn-Pb oxide + 20.1% Fe-Pb sulfate + 12.5% PbS + 7% Fe-Pb oxide	0.17-0.22	porcs		

ANNEXE 7

Source		Date	Lieu de prélèvement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[Pb] mg/kg	Type					
(11) Casteel S.W., Brown L.D., Dunsmore M.E., Weis C.P., Henningsen G.M., Hoffman E. Bioavailability of lead soil and mine waste from the California Gulch NPL site, Leadville, Colorado. Phase II swine bioavailability investigations. US EPA Region 8. Denver, Colorado.	Publi	1998	site minier + fonderie	-	-	< 250µm	7510	sol résidentiel composite	30% Pb-phosphate + 22% Mn-Pb oxide + 20% PbCO ₃ + 10% PbSO ₄	0.71-0.76	porcs		
				-	-	< 250µm	4320	sol de surface	72% Mn-Pb oxide + 15% Pb-phosphate + 8% Fe-Pb oxide	0.87-0.94	porcs		
				-	-	< 250µm	10600	AV scories	52% Fe-Pb oxide + 30% PbAsO + 10% scories	0.16-0.20	porcs		
				-	-	< 250µm	1270	Oregon Gulch tailings	100% PbS	0.05-0.06	porcs		
(20) Casteel S.W., Weis C.P., Henningsen G.M., Hoffman E. Bioavailability of lead in a slag sample from the Midvale slag NPL site, Midvale, Utah. Phase II swine bioavailability investigations. US EPA Region 8. Denver, Colorado.	Publi	1998		-	-	< 250µm	7900	scories	32.6% Pb-As oxide + 25.9% Pb(métal) oxide + 15.4% Pb + 16% scories	0.14-0.20	porcs		
(21) Henningsen G.; Weis C.; Casteel S.; Brown L.; Hoffman, E.; Brattin, W.; Drexler J., Christensen, S. Differential bioavailability of Pb mixtures from twenty different soil matrices at Superfund mining sites. Toxicological Sciences, 42.	Publi	1998							Pb Fe(M) sulfate	< 0.25	porcs		
									PbSO ₄	< 0.25			
									PbS	< 0.25			
									Pb(M) oxide	< 0.25			
									Pb natif	< 0.25			
									scories	0.25-0.75			
									Pb Fe (M) oxides	0.25-0.75			
									Pb phosphate	0.25-0.75			
									Pb O	0.25-0.75			
					PbCO ₃	> 0.75							
								Pb Mn(M) oxide	> 0.75				
(23) Mark Maddaloni, Nancy Lolocono, William Manton, Conrad Blum, John Drexler and Joseph Graziano. Bioavailability of Soilborne Lead in Adults, by Stable Isotope Dilution. Environmental Health Perspectives 106, Supplement 6	Publi	1998	Site minier de Bunker Hill, Idaho			< 250µm	2924	stériles utilisés comme remblais	28% Mn-Pb oxide + 18% PbSO ₄ + 11% PbS + 8% Pb(M)oxide + 8% PbAsO	BIODISPO ABSOLUE 0.26 à jeun 0.025 nourris	hommes		Analyse isotopique 206Pb/207Pb
(27) Stephanie C. Hamel, Kristie M. Ellickson and Paul J. Lioy. The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. The Science of the total Environment, Volumes 243-244, 15, 273-283	Publi	1999	Paturage; sol de référence	4,5		< 74 µm	5532+-80	Montana SRM 2710				0.62+-0.01	PBET
			Mine de chrome	8,2		< 125 µm	1163+-53	scorie provenant du traitement de minerai de chrome				0.39+-0.14	
			Ancienne mine, Bunker Hill	4		< 125 µm	2924+-36	jardin résidentiel				0.7+-0.11	
			Usine de traitement du bois (CCA)	6		< 125 µm	68+-3	Sol résidentiel				0,69	

ANNEXE 7

Source		Date	Lieu de prélèvement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[Pb] mg/kg	Type					
(40) Ruby M.V., Schoof R., Bratin W., Gologage M. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. Environ Sci Technol;33(21):3697-705	Publi	1999		neutre		<250µm	7895-11500	scories de fer		0.17-0.53	porcs	-	-
			déchets de fonderie	neutre	4.8-12.8		1388-3230		Fe-Pb oxides + M-Pb-oxides + PbCO ₃ + Pb-phosphates	0.35-0.71	porcs	-	-
			déchets miniers ou déchets de fonderie+déchets miniers	3.6-3.7	2.61-4.1	grosse taille	3908-8585		PbS+ PbSO ₄	0.01-0.225	porcs+ rats	-	-
			tailings sites	2.4-4.9	0.56-2.86		2150-10230	tailings	PbS+ PbSO ₄	0.087-0.36		-	-
(71) Rieuwerts J.S., Farago M.E., Cirkot M., Bencko V. Differences in lead bioavailability between a smelting and a mining area. Water, Air, and Soil Pollution; (122):203-29. 2000	Publi	2000	Ville minière République tchèque			<64µm		poussières zone de la fonderie				0,95	0.12 M HCl
						> 64µm					0,355		
				7,23	10,6	<64µm	477-5480	sol jardin zone de la fonderie	44.9% Fe, Mn-oxides + 17.1% carbonates + 8% lié à MO		0,88		
						> 64µm					0,52		
						<64µm		poussières zone minière			0,94		
						> 64µm					0,29		
				7,06	13,9	<64µm	117-1140	sol jardin zone minière	40.4% Fe, Mn-oxides + 7.9% carbonates + 10.1% lié à MO		0,745		
						> 64µm					0,31		
(68) Ellickson K.M., Meeker R.J., Gallo M.A., Buckley B.T., Liroy P.J. Oral bioavailability of lead and arsenic from a NIST standard reference soil material. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 40, 128-135	Publi	2001	SRM 2710 Butte, Montana NIST standard reference	5,2	5,4	< 74µm	5532+-80	?	?	0.007 0.004-0.009	rats	0.107+-0.023	sequential soil extraction in synthetic analogues of human saliva, gastric and intestinal fluids
(9) Casteel S, Evans T, Turk J, Basta N, Weis C, Henningsen G, et al. Refining the risk assessment of metal-contaminated soils. Int J Hyg Environ Health ;203(5-6):473-4.	Publi	2001	Sols composites	-	-	< 150µm	-	sol composite	PbS + PbSO ₄ + Pb(Métal)O + PbFe(Métal)O + Pb	0.03-0.25	porcs	-	-
				-	-	< 150µm	-	sol composite	PbO + PbFe(Métal)O + PbPO ₄ + Pb-scories	0.25-0.75	porcs	-	-
				-	-	< 150µm	-	sol composite	PbCO ₃ + PbMn(Métal)O	0.75-0.86	porcs	-	-

ANNEXE 7

Source		Date	Lieu de prélevement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[Pb] mg/kg	Type					
(28) Oomen, A.G., Rompelberg, C.J.M., Bruil, M.A., Dobbe, C.J.G., Pereboom, D.P.K.H. & Sips, A.J.A.M. Development of an in vitro digestion model for estimation of bioaccessibility of soil contaminants. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 44, 281-287.	Publi	2003	Ancienne fabrique de poteries émaillées	7.2-8.2	1.7-4.2	69% <250 µm	50-2400	sol contenant des écaillés de poterie émaillée			0.28-0.73	modèle de digestion in vitro	
(32) Schroder J. L., Basta N. T., Casteel S. W., Evans T. J., Payton M. E. and J. Si. Validation of the In Vitro Gastrointestinal (IVG) Method to Estimate Relative Bioavailable Lead in Contaminated Soils. J. Environ. Qual. 33:513-521	Publi	2004	Sites pollués USA	-	-	< 250µm	1270-14200	variés	PbPO4 + PbSO4 + PbS + PbCO3 + PbO+Mn,Fe_oxides	0.87 (moy 0.51) foie: 0-1.1 (moy 0.55) rein: 0.01-1.24 (moy 0.49) os: 0.04 - 0.94 (moy 0.47)	porcs	GE ac BA: 0.23 GE ss BA: 0.32 IE ac BA: 0.0056 IE ss BA: 0.01	IVG
(6) US EPA. Estimation of relative bioavailability of lead in soil and soil-like materials using in vivo and in vitro methods. OSWER 9285.7-77, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC	Rapport US EPA	2004	Divers						Fe(M) sulfate	< 0.25	porcs		
									PbSO4	< 0.25			
									PbS	< 0.25			
									Pb(M) oxide	< 0.25			
									Fe(M) oxide	< 0.25			
									Pb phosphate	0.25-0.75			
									Pb O	0.25-0.75			
									PbCO3	> 0.75			
					Mn(M) oxide	> 0.75							

ANNEXE 7

Source		Date	Lieu de prélèvement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro				
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[Pb] mg/kg	Type								
(2) INERIS. Mesure de la bioaccessibilité du plomb pour l'homme à l'aide de deux tests (IVG et RIVM) couplés. L'étude de la spéciation. Rapport INERIS DRC 67649 R01a. 38 pp.	Rapport	2005	Divers				4767	jardin 1				PG 0.56 PI 0.25	RIVM			
							2141	jardin 2			PG 0.15 PI 0.05					
							77007	scorie	50% PbS + 20% PbCO3		PG 0.50 PI 0.15					
							2347	fond géochimique			PG 0.21 PI 0.09					
							5532	SMR 2710			PG 0.79 PI 0.25					
							1162	SMR 2711			PG 0.85 PI 0.13					
										4767	jardin 1				PG 0.56 PI 0.08	IVG
										2141	jardin 2			PG 0.59 PI 0.02		
										77007	scorie	50% PbS + 20% PbCO3		PG 0.73 PI 0.03		
										2347	fond géochimique			PG 0.49 PI 0.06		
										5532	SMR 2710			PG 0.67 PI 0.03		
										1162	SMR 2711			PG 0.55 PI 0.08		
(69) M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, M.J. Martínez-Sánchez, J. Vidal and J. Marimón. Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain). Chemosphere, Volume 63, Issue 3, Pages 484-489	Publi	2006	Ancien site minier +fonderie	3.1-8.4		< 250µm	2632+-59 4817-153	18 éch provenant de crassiers, stériles et lit de rivière	?			0.253+-29 estomac 0.115+ 24 intestin	sequential soil extraction in synthetic analogues of human saliva, gastric and intestinal fluids			
(72) Marschner B, Welge P, Hack A, Wittsiepe J, Wilhelm M. Comparison of soil Pb in vitro bioaccessibility and in vivo bioavailability with Pb pools from a sequential soil extraction. Environ Sci Technol. 15;40(8):2812-8.	Publi	2006	Divers Allemagne	7,3	7,8	< 1 mm	237	jardin résidentiel	48% lié à MO + 13% lié à Mn-oxides + 26% autres	0,4	porcs	0.14 -PL 0.52 +PL	IVG extraction			
				6,9	28,2	< 1 mm	786	mine de charbon prof 0 20 cm	32% lié à Mn-oxides + 17% lié à MO + 13%lié à Fe- oxyhydroxides	0,63		0.06-PL 0.26 +PL				
				4,9	6,8	< 1 mm	578	sédiments de rivière	28% lié à MO + 24% lié à Fe- oxyhydroxides+ lié à Mn-oxides	18%		0,36		0.03 -PL 0.30 +PL		
				7,6	24,3	< 1 mm	200	mine de charbon prof 0 20 cm	20% lié à MO + 13% lié à Fe- oxyhydroxides+ 50%autres			0,17		0.20-PL 0.35 +PL		
				5,9	5,1	< 1 mm	6330	aire de jeux dans plaine d'inondation	47% lié à Fe- oxyhydroxides+ 42% lié à MO			0,55		0.20 -PL 0.30 +PL		

ANNEXE 7

Source		Date	Lieu de prélevement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité relative in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[Pb] mg/kg	Type					
(22) Casteel S.W., Weis C. P., Henningsen G.M., Brattin W.J. Estimation of relative bioavailability of lead in soil and soil-like materials using young swine. Environmental health perspectives 114 (8) :1162-1171	Publi	2006	Divers						Pb(M) oxide	0	porcs		
									sulfate de Fe(M)	0			
									PbS	0,04			
									PbSO4	0,06			
									Fe-Pb oxides + Fe-Pb silicate + Zn-Pb silicate	0,24			
									Pb phosphate	0,47			
									PbO	0,52			
									Mn-Pb oxide	0,94			
					PbCO3	0,97							
(43) Chang Ho Yu, Lih-Ming Yiin and Paul J. Liou. The Bioaccessibility of Lead (Pb) from Vacuumed House Dust on Carpets in Urban Residences. Risk Analysis, Vol. 26, No. 1	Publi	2006	Maisons									0.52-0.77 fluide gastrique 0.049-0.32 fluide intestinal	IVG extraction

**ANNEXE 8: Tableau de synthèse de la revue bibliographique
concernant la biodisponibilité orale du chrome**

ANNEXE 8

Source		Date	Lieu de prélevement	Caractéristiques du sol								Spéciation chimique	Biodisponibilité rel in vivo		Bioaccessibilité in vitro		
Titre	Type			pH	COT (%)	CIT (%)	CEC (cmol/kg)	Taille particules (µm)	%argile	[Cr] mg/kg	Type						
(75) Skowronski, G.A., M. Seide, and M.S. Abdel-Rahman. Oral bioaccessibility of trivalent and hexavalent chromium in soil by simulated gastric fluid. J. Toxicol. Environ. Health Part A 63:351-362.	Publi	2001	sol créé en laboratoire	4,2	4,4	-	-	50-250	2 + 90% sable + 8% silt	333	21-25°C	CrCl3 (Cr(III))			0,495	Ruby et al 1999 modifié	
											2-4°C				0,46		
											21-25°C		Na2CrO4 (Cr(VI))				0,177
											2-4°C						0,43
			sol créé en laboratoire	5	1,6	-	-	50-250	22 + 50% sable + 28% silt	333	21-25°C	CrCl3 (Cr(III))			0,366		
											2-4°C				0,715		
											21-25°C	Na2CrO4 (Cr(VI))			0,188		
											2-4°C				0,458		
(48) Stewart, M.A., Jardine P.M., Barnett M.O., Mehlich T.L., Hyder L.K., McKay L.D. Influence of soil geochemical and physical properties on the sorption and bioaccessibility of chromium (III). J. Environ. Qual. 32:129-137.	Publi	2003	Variés	4,85	0,94	0,39	4,4	< 250µm	18,05	940-2334	ultisol	Cr(III)	Bioaccess Cr(III) = 16,02+0.426* %argile - 9.56*TIC				
				5,4	1,32	0,49	5,8		34,94	2587-9408	alfisol				0,08-0,36	PBET (Ruby et al)	
				4,66	2,35	1,01	9,53		16,29	1526-5562	inceptisol				0,12-0,42		
				3,57	2,3	0,4	11,7		2,9	1722	spodosol				0,06-0,26		
				6,01	0,87	0,58	6,75		24	3522-4689	mollisol				0,21		
				7,75	1,21	0,82	9,68		20,04	2508-17460	aridisol				0,14-0,27		
				5,95	0,74	0,13	5,9		22,45	3802-4263	entisol				0,1-0,33		
																	0,21-0,25

ANNEXE 8

Source		Date	Lieu de prélevement	Caractéristiques du sol								Spéciation chimique	Biodisponibilité rel in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT (%)	CIT (%)	CEC (cmol/kg)	Taille particules (µm)	%argile	[Cr] mg/kg	Type					
(49) Stewart, M.A., Jardine P.M., Barnett M.O., McKay L.D., Mehlhorn T.L., S.E. Fendorf, and K. Paul. Effects of contaminant concentration, aging, and soil properties on the bioaccessibility of Cr(III) and Cr(VI) contaminated soil. Soil Sediment Contam., 12 (1):1-21. 2003	Publi	2003	Melton horizon A	7,05	3,55			< 250µm	13.8 + 56.2% sable+ 30% silt	100-1500	inceptisol acide	> 95% Cr(III) < 5% Cr(VI)			0,22	PBET (Ruby et al)
			Melton horizon B	4,55	0,42				18.8+ 30.8% sable+ 50.4% silt	100-1500		> 95% Cr(III) < 5% Cr(VI)			0,24	
			Walker horizon A	6,31	1,89				6.2+ 34.9% sable+ 58.9% silt	100-1500	ultisol acide	> 95% Cr(III) < 5% Cr(VI)			0,21	
			Walker horizon B	4,74	0,1				23.6 + 32.2% sable+ 44.2% silt	100-1500		47% Cr(VI) 53% Cr(III)			0,79	

**ANNEXE 9: Tableau de synthèse de la revue bibliographique
concernant la biodisponibilité orale du mercure**

ANNEXE 9

Source		Date	Lieu de prélevement	Caractéristiques du sol					Spéciation chimique	Biodisponibilité rel in vivo		Bioaccessibilité in vitro	
Titre	Type			pH	COT(%)	Taille particules (µm)	[Hg] mg/kg	Type					
(76) Davis A, Bloom NS, Que Hee SS. The environmental geochemistry and bioaccessibility of mercury in soils and sediments: a review. Risk Anal. 1997 Oct;17(5):557-69.	Publi	1997	Ancien site minier Almaden, Californie				370, 430, 440	Poussières de four	90% HgS + 10% Hg oxyde			0,09	Bioaccessibilité relative Extraction avec HCl NaOH
							560; 1300	Calcinat	98%HgS + 2% HsSO4			0,04	
								HgS	100% HgS			0,003	
			EFPC in Oak Ridge, Tennessee. Site de séparation des isotopes de lithium pour la fabrication d'armes thermonucléaires				15-2100	sols et sédiments	Hg (II) inorganique	0.04-0.16	souris	0.03-0.014	
(77) Schoof RA, Nielsen JB. Evaluation of methods for assessing the oral bioavailability of inorganic mercury in soil. Risk Anal. 1997 Oct;17(5):545-55.	Publi	1997	-						composés de HgS	0.016-0.033	souris		
(50) Paustenbach DJ, Bruce GM, Chrostowski P Current views on the oral bioavailability of inorganic mercury in soil: implications for health risk assessments. Risk Anal. 1997 Oct;17(5):533-44.	Publi	1997					0.59-1800	sol	mélange de formes de mercure inorganique			0,51	HNO3
							0.59-1800	sol	mélange de formes de mercure inorganique			0,0003	benzène
							0.59-1800	sol	mélange de formes de mercure inorganique			0,0006	eau distillée
							15.3-2630	sol	mélange de formes de mercure inorganique			0,053	eau distillée