



RETOUR D'EXPÉRIENCE ET FACTEURS D'INFLUENCE DE DONNÉES DE BIOACCESSIBILITÉ ORALE DE MÉTAUX DANS LES SOLS

Corinne HULOT, INERIS

07 novembre 2019



C. HULOT



Contexte dans la gestion des sites pollués

Pour les métaux et métalloïdes

- l'ingestion de terre et de poussières
- une des voies d'exposition majeure au niveau des risques, notamment pour les cibles sensibles, les enfants (comportement main – bouche)

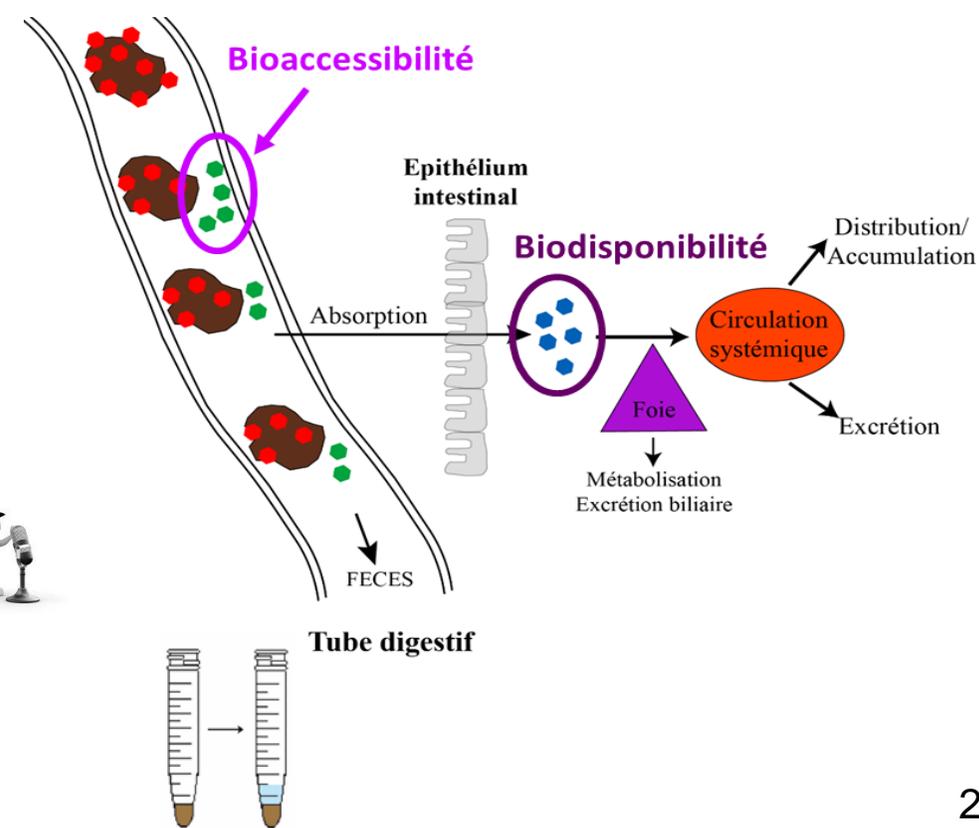


En évaluation des risques sanitaires

- le calcul des doses d'exposition avec la concentration totale de l'élément dans le sol
- or seule la fraction extraite de la matrice ingérée et absorbée par l'organisme (fraction biodisponible) de cet élément, à même d'induire un effet toxique
- Une surestimation potentielle de l'exposition et des risques

Pour une estimation plus réaliste de l'exposition

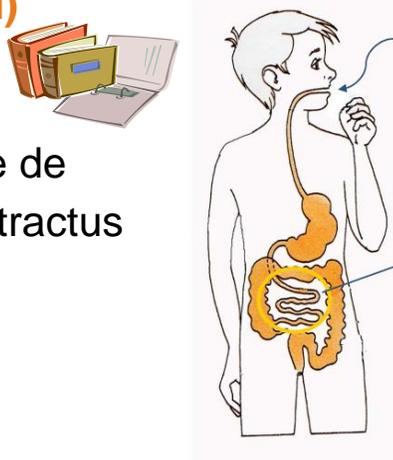
- la biodisponibilité
 - la fraction ayant passé les barrières biologiques
 - par le biais d'expérimentations *in vivo*
- la bioaccessibilité *in vitro*
 - un estimateur de la biodisponibilité, mesuré par des protocoles
 - non physiologiques : extraction simple de l'élément à partir du sol, ne simulant pas toutes les conditions physiologiques de la digestion
 - physiologiques pour s'approcher au mieux des mécanismes physiologiques de la digestion



Contexte : utilisation du test in vitro UBM

Test UBM (Unified BARGE Method)

NF ISO 17924 (2019)



Caractérisation de la fraction digérée de métaux et métalloïdes au niveau du tractus gastro-intestinal d'un enfant à jeun

Trois phases

- buccale, stomacale, intestinale
- mise en suspension des particules dans des fluides aux propriétés physico-chimiques comparables

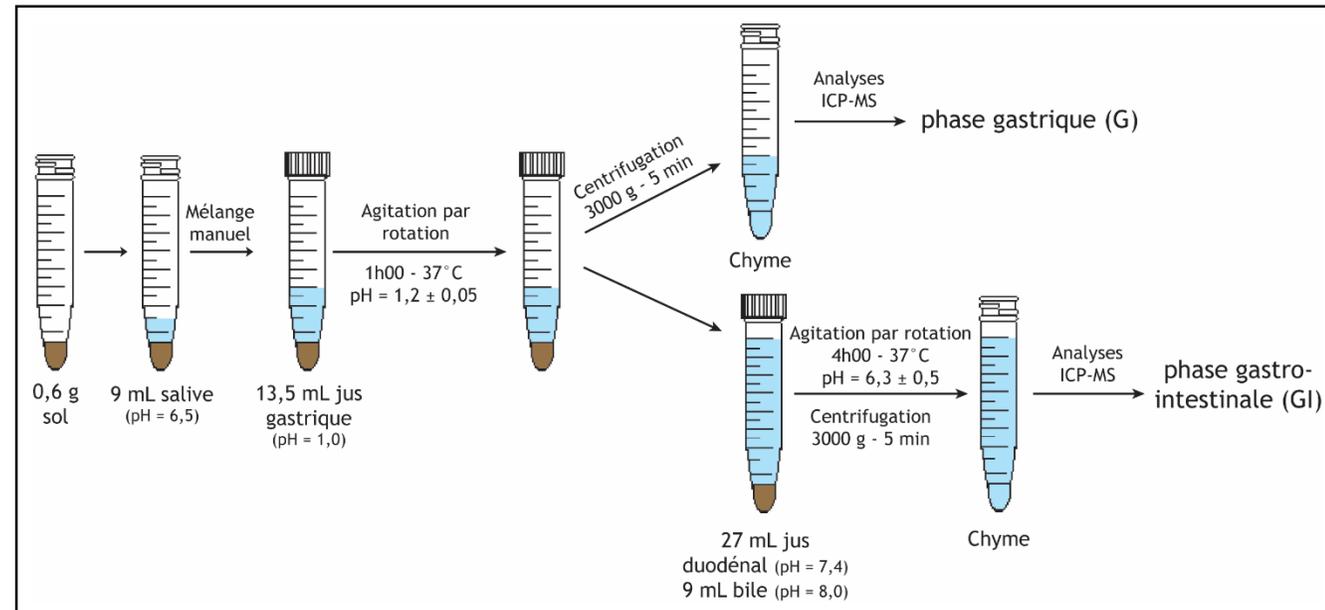
Détermination de

- la bioaccessibilité gastrique
- la bioaccessibilité gastro-intestinale

En pratique, en évaluation quantitative des risques sanitaires



SCHÉMA DU TEST IN VITRO UBM



Contexte : modalités d'utilisation

Dans la démarche IEM et la démarche Plan de gestion

Pour les substances ingérées, la dose journalière d'exposition

$$DJE = \frac{C \times Q \times F}{P} \times \frac{T}{T_m} \times BD$$



avec BD : biodisponibilité de l'élément issu du sol

Proposition d'ajustement de la dose pour l'As, le Cd, et le Pb [Caboche (2009), InVS et INERIS (2012)]

- des hypothèses et simplifications valables si mesure de la bioaccessibilité avec le test UBM
- fonction des caractéristiques des substances et des valeurs toxicologiques de référence

- pour l'arsenic et le cadmium : $DJE_{ajustée} = DJE \times BA_{Terre}$

- pour le plomb : $DJE_{ajustée} = DJE \times 2 \times BA_{Terre}$

avec BA_{Terre} : bioaccessibilité absolue de substance avec la matrice terre

- parmi les valeurs de bioaccessibilités gastriques et intestinales
 - prise en compte de la valeur de bioaccessibilité la plus élevée



As et Cd :
égalité d'absorption dans le sol et l'eau de boisson.

Pb : VTR tenant compte de toutes les voies d'exposition ; biodisponibilité de 40% dans la matrice de référence, l'alimentation (RIVM) ; absorption maximale de 80% chez l'enfant dans l'alimentation.

Objectifs

Un retour d'expérience sur

- gammes de bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales de l'arsenic, du cadmium, du plomb (*et de l'antimoine*) dans les sols
- facteurs d'influence de la bioaccessibilité identifiés, caractéristiques d'après la littérature, notamment
 - l'historique de la contamination
 - la spéciation chimique de la substance
 - la composition chimique du sol (teneurs en matière organique, oxydes, carbonates, sulfures, chlorures...)
 - le pH et le potentiel d'oxydo-réduction du sol
 - la texture du sol (argile...)

Approches mises en œuvre pour l'étude des facteurs

- paramètres statistiques
- corrélations
- régressions
- *analyses en composantes principales – ACP*
- *équations de prédiction*



CARACTÉRISTIQUES DES SOLS ET DES SUBSTANCES CHIMIQUES AVEC IMPACT SUR LA BIODISPONIBILITÉ ORALE DES MÉTAUX

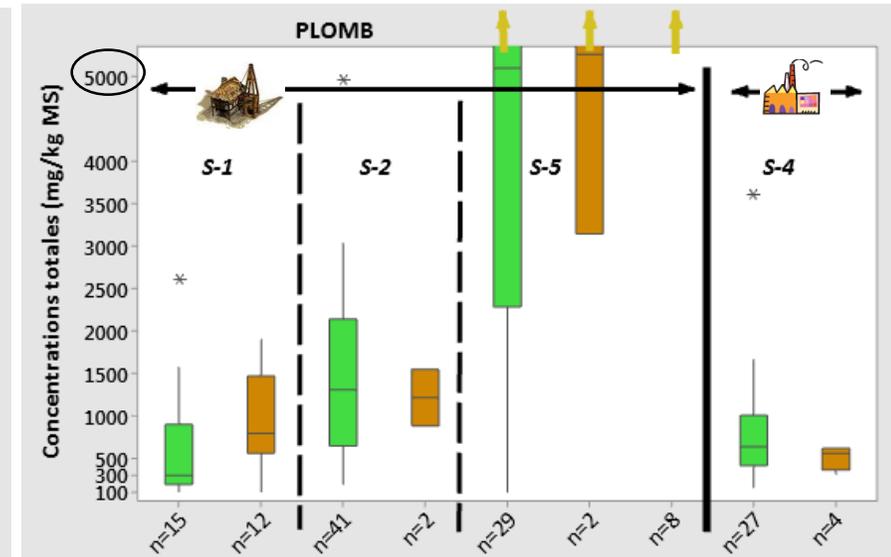
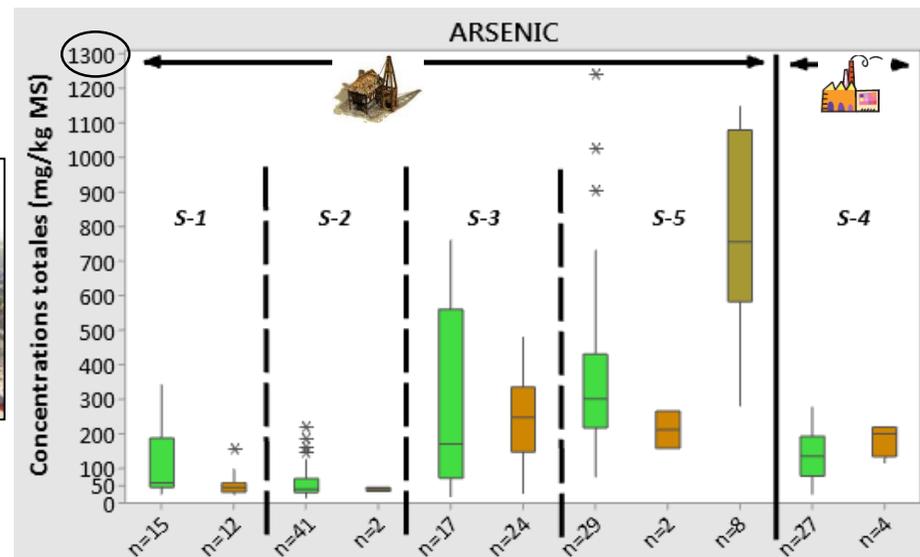
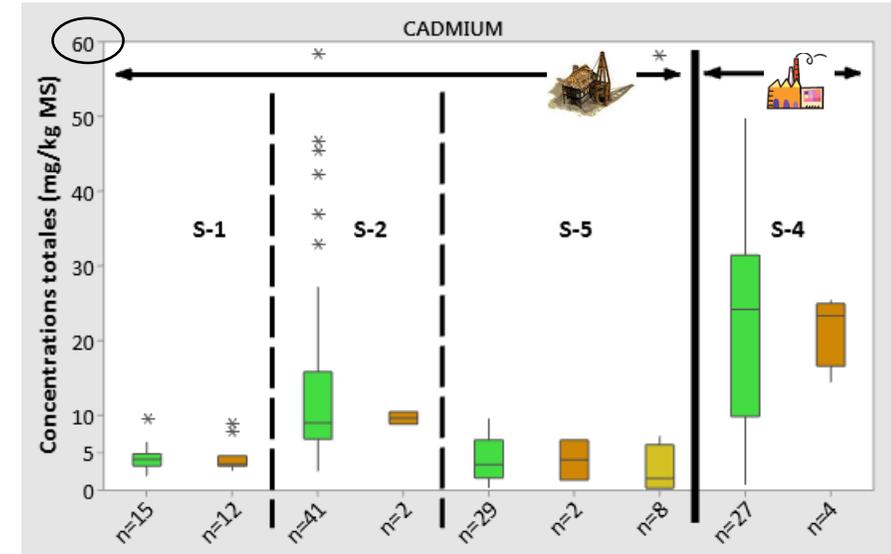
	Faible	Moyenne	Forte
Forme géochimique			
Sulfures	x		
Élémentaire (métal)	x		
Sulfates		x	
Carbonates			x
Oxydes	x (Cr, Ni, Hg)		x (As, Pb)
Taille des particules			
Petite			x
Grande	x		
Age de contamination			
Sulfures	x →	x	
Élémentaire (métal)	x →	x	
Carbonates		x ←	x
Oxydes		x ←	x
Chimie des sols			
pH acide		x	
pH basique			x (Cd, Hg, Pb, Ni)
Forte teneur en matière organique			x (Hg, Pb)
Forte teneur en agents complexant (Fe, Mn, Si)		x (As)	
Sol producteur de sulfures		x (Cd, Hg, Pb, Ni)	

[adapté de Caboche (2009), US DoD (2003), Santé Canada (2017)]

Données : sites et concentrations

- 5 sites avec des anciennes activités
 - industrielles (production et transformation de métaux)
 - minières (minerais concentrés en As, en Pb, Zn avec As et Cd)
- Parcelles avec des usages variés
 - pelouses, aires de jeux, chemins de randonnée
 - jardins potagers
- Sols superficiels (0-3 cm), des horizons cultivés de jardins potagers (0-30 cm), des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais (échantillons composites n issus de plusieurs prises unitaires)
- **Larges gammes de concentrations dans les sols**

COMPARAISON STATISTIQUE DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS TOTAUX DES SITES



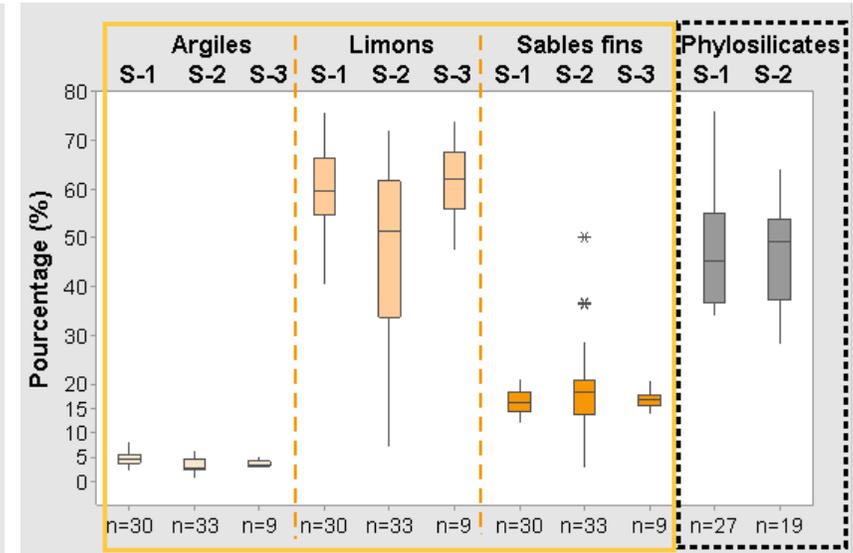
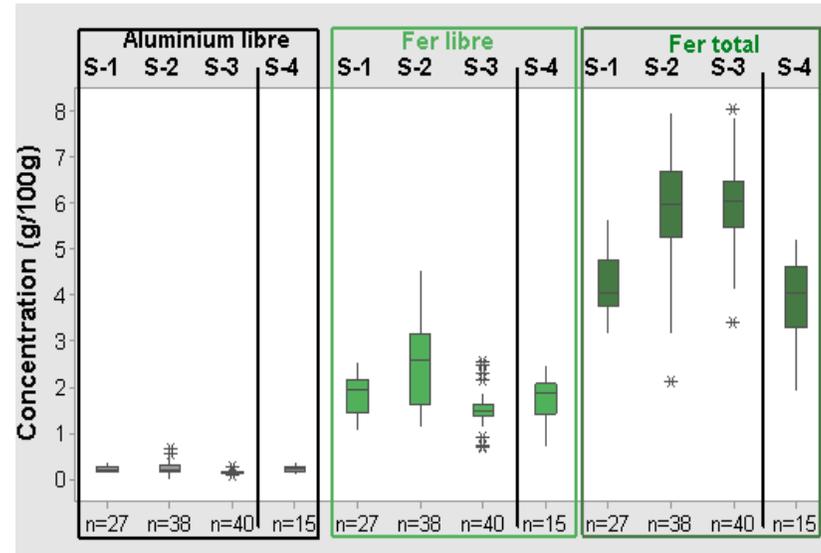
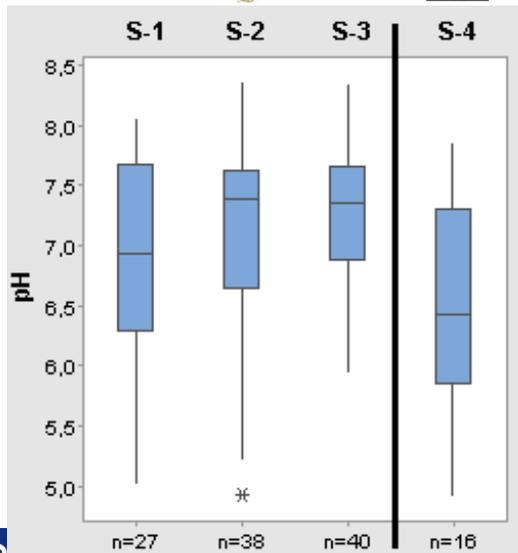
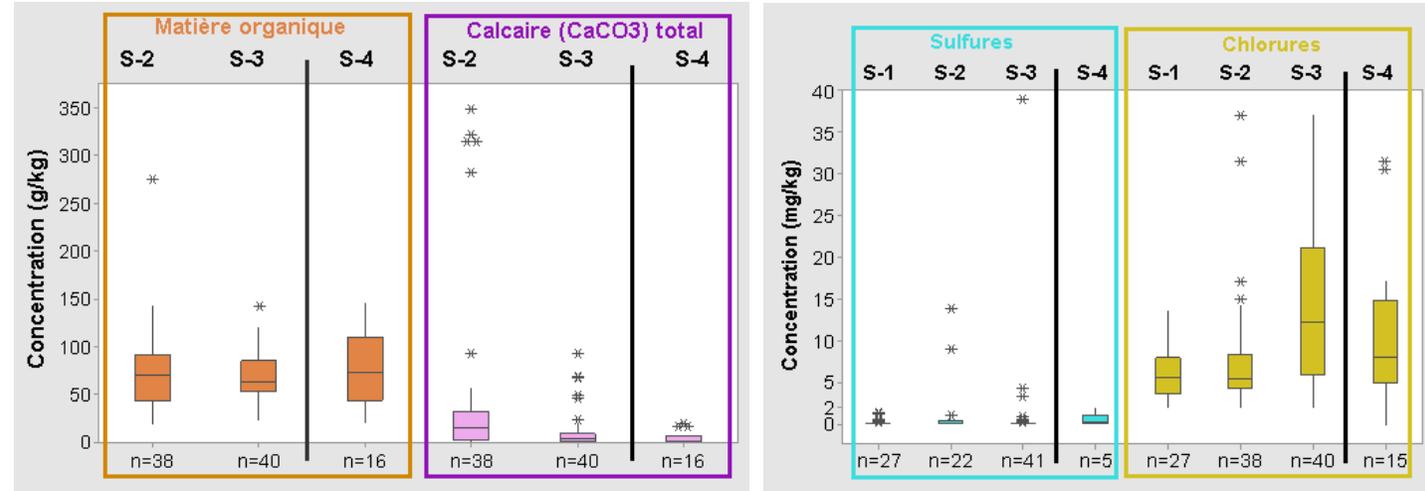
Données : paramètres physico-chimiques

- métaux totaux
- granulométrie
- pH, matière organique, calcaire, oxydes et hydroxydes, chlorures, sulfures, etc., (100^{taine} d'éch.)
- fractions argileuses, minéraux (diffraction X) (100^{taine} d'éch.)



➤ Large gamme de valeurs

QUELQUES PARAMÈTRES STATISTIQUES



Données : bioaccessibilités de l'As

Gammes variées

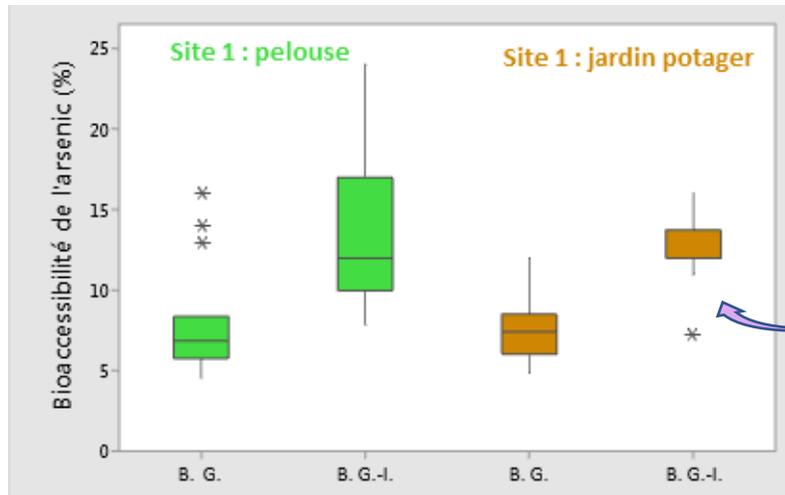
- variabilité pour des sols d'un même site
- variabilité en fonction du site

Gammes de bioaccessibilités

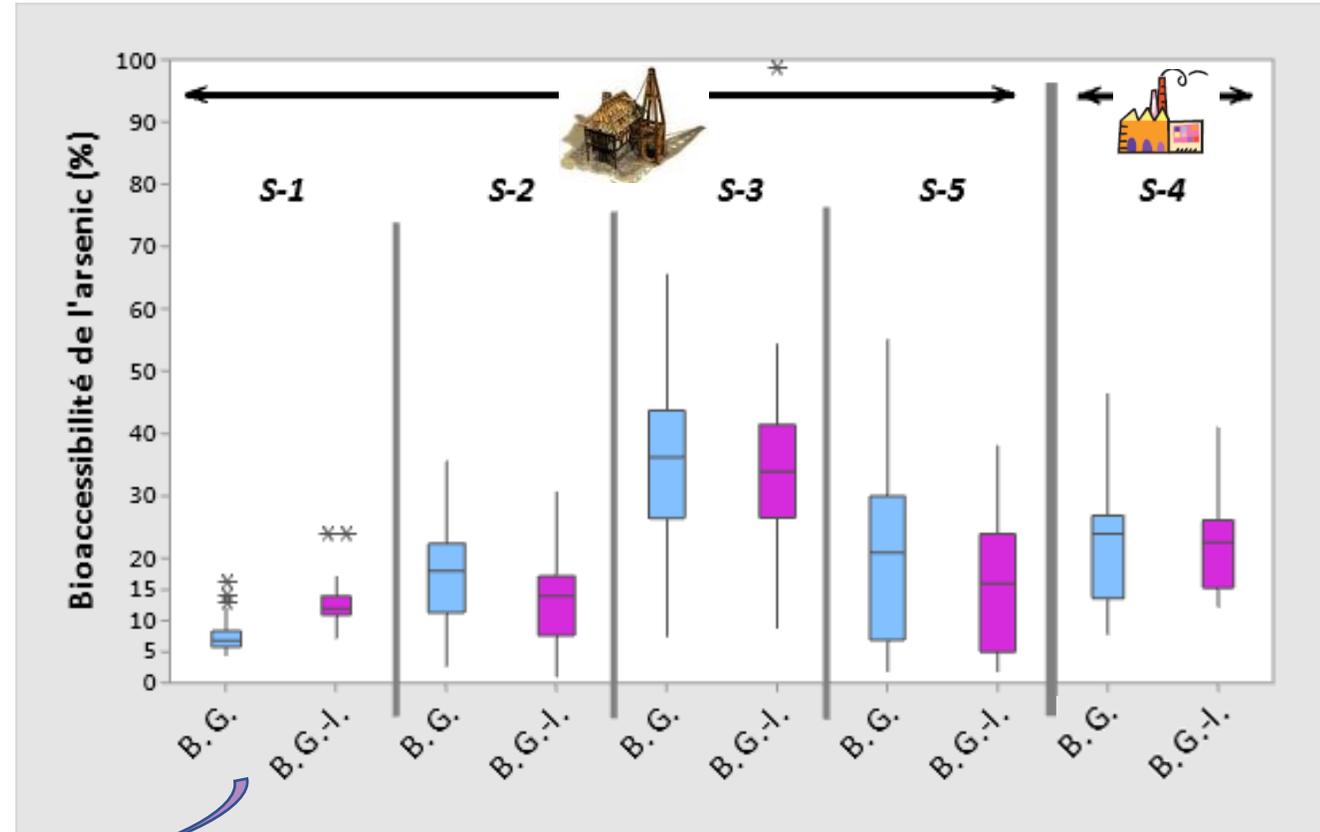
- gastriques de 2 à 65,5%
- gastro-intestinales de 1,2 à 54 % (1 cas à 99%)

Globalement les bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales du même ordre de grandeur

Quelques cas avec des bioaccessibilités
G. > G.-I. ou G.-I. > G.



COMPARAISONS STATISTIQUES DES BIOACCESSIBILITÉS GASTRIQUES ET GASTRO-INTESTINALES DES SITES 1, 2, 3, 5, 4



Légende : **B.G.** : bioaccessibilité gastrique
B.G.-I. : bioaccessibilité gastro-intestinale

Rem. : $n_{S-1} = 27$, $n_{S-2} = 38$, $n_{S-3} = 43$, $n_{S-5} = 39$, $n_{S-4} = 32$

Données : bioaccessibilités du Cd

Gammes variées

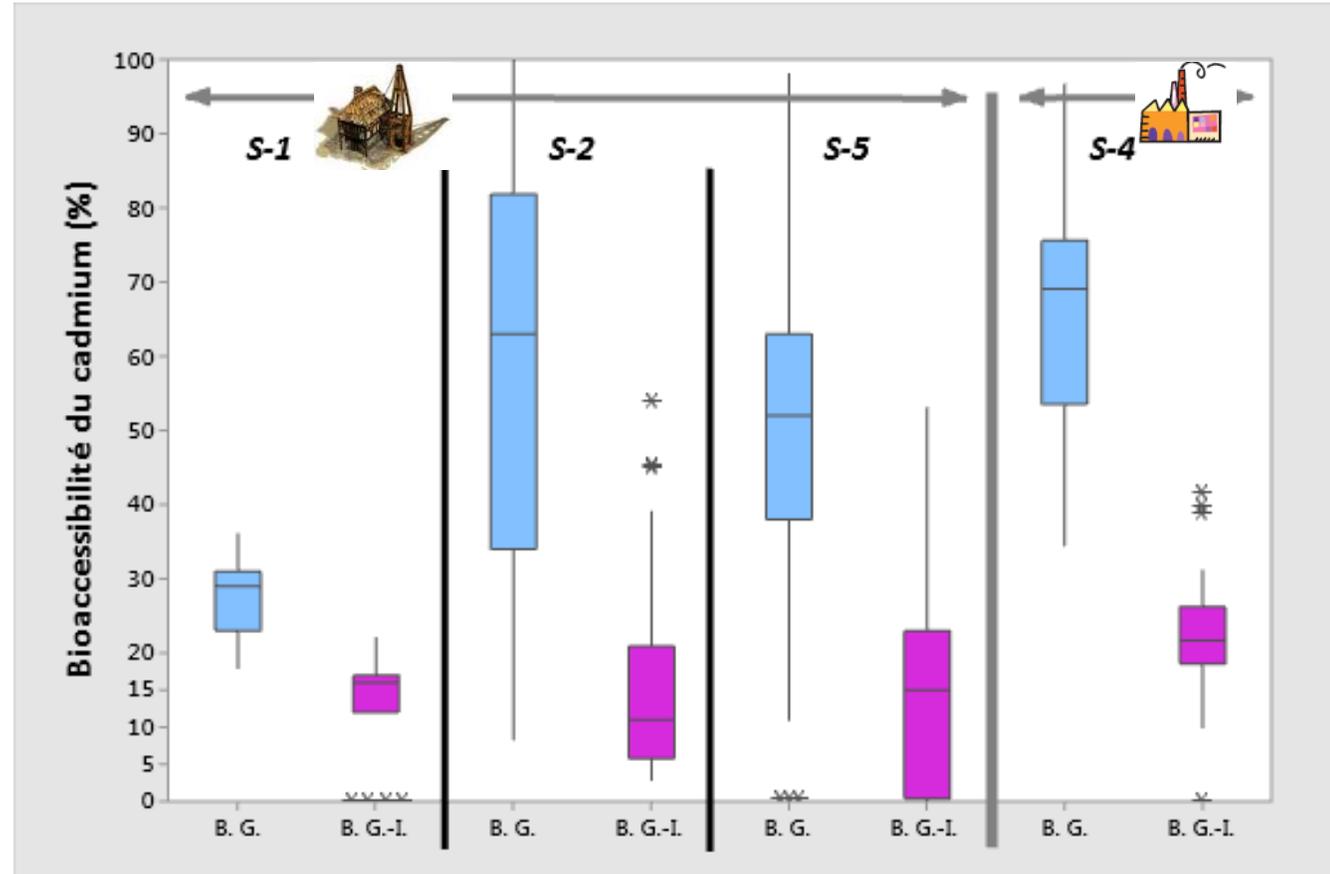
- variabilité pour des sols d'un même site
- variabilité en fonction du site

Gammes de bioaccessibilités

- gastriques de 8,4 à 99% (3 cas)
- gastro-intestinales de 0,5 à 54 %

Dans tous les cas les bioaccessibilités gastriques > gastro-intestinales

COMPARAISONS STATISTIQUES DES BIOACCESSIBILITÉS GASTRIQUES ET GASTRO-INTESTINALES DES SITES 1, 2, 5, 4



Légende : B.G. : bioaccessibilité gastrique
B.G.-I. : bioaccessibilité gastro-intestinale

Rem. : $n_{S-1} = 27$, $n_{S-2} = 38$, $n_{S-5} = 39$, $n_{S-4} = 32$

Données : bioaccessibilités du Pb

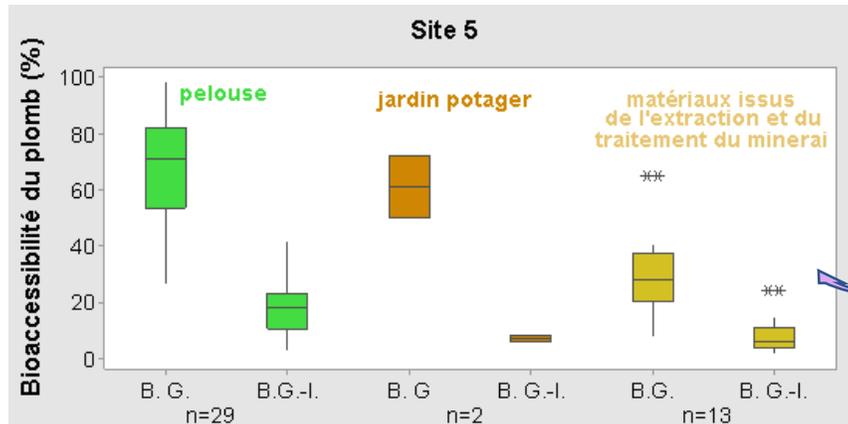
Gammes variées

- variabilité pour des sols d'un même site
- variabilité en fonction du site

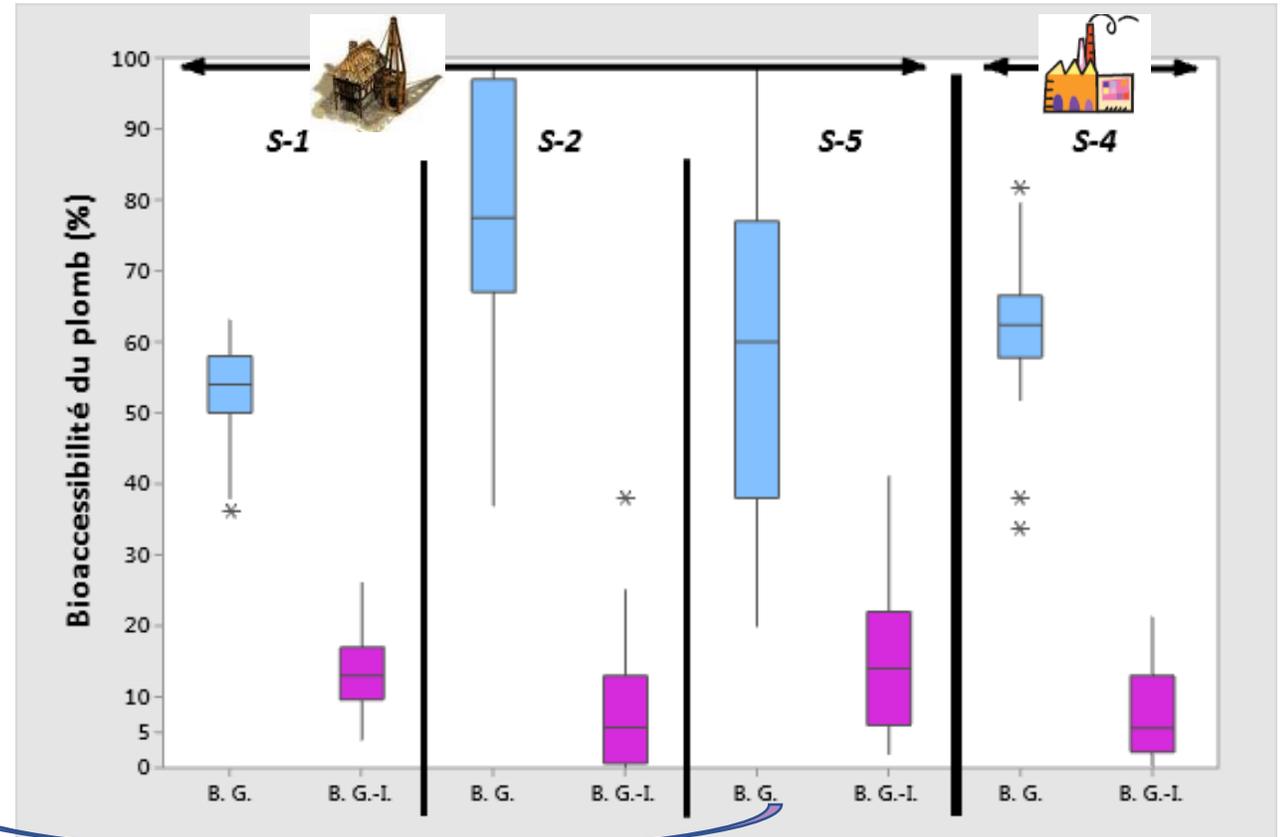
Gammes de bioaccessibilités

- gastriques de 20 à 99% (8 cas)
- gastro-intestinales de 0,4 à 41 %

Dans tous les cas les bioaccessibilités gastriques >> gastro-intestinales



COMPARAISONS STATISTIQUES DES BIOACCESSIBILITÉS GASTRIQUES ET GASTRO-INTESTINALES DES SITES 1, 2, 5, 4



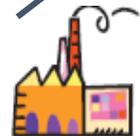
Légende : B.G. : bioaccessibilité gastrique
B.G.-I. : bioaccessibilité gastro-intestinale

Rem. : $n_{S-1} = 27$, $n_{S-2} = 38$, $n_{S-3} = 43$, $n_{S-5} = 39$, $n_{S-4} = 32$

Facteurs d'influence pour l'As

Corrélations de Pearson et de Spearman

- Des corrélations positives
 - concentration en élément total
 - matière organique 
 - Si libre, Fe libre, Al 
 - pH acide 
 - sulfures 
- Des corrélations négatives
 - taille des particules (argiles, limons, silt, sables) 
 - pH basique
 - Al libre  , K, Mg 
- Des corrélations négatives ou positives en fonction du site
 - P₂O₅
- Des corrélations variables pour un même paramètre en fonction de l'historique de la contamination du site 



SYNTHÈSE DES CORRÉLATIONS ENTRE BIOACCESSIBILITÉS ET PARAMÈTRES PHYSICO-CIMIQUES

	SITE 1 		SITE 2 		SITE 3 		SITE 4 	
	B. G.	B. G.-I.						
Arsenic total								
Argile (0,02 à 2 µm)								
limons fins (2 à 20 µm)								
limons grossier (20 à 50 µm)								
Limon (2 à 50 µm)								
Sables fins (50 à 200 µm)								
silt (20 et 63 µm)								
sable fin à grossier (63 à 200 µm)								
Fraction argileuse (phyllosilicates)								
Matière organique								
Calcaire (CaCO ₃) total								
pH acide								
pH basique								
Silicium (Si) libre								
Aluminium (Al) libre								
Fer (Fe) libre								
Aluminium (Al)								
Calcium (Ca)								
Fer (Fe)								
Potassium (K)								
Magnésium (Mg)								
Manganèse (Mn)								
Sodium (Na)								
Silicium (Si)								
Phosphore (P ₂ O ₅)								
Chlorures								
Sulfures								

Légende	X < 0,3 ou < -0,3	+ 0,3 ≤ X < + 0,5	X = ou ≥ + 0,5
	attente résultats	- 0,3 ≤ X < - 0,5	X = ou ≥ - 0,5

Facteurs d'influence pour le Cd

Corrélations de Pearson et de Spearman

- Des corrélations positives
 - concentration en élément total
 - pH acide  , pH basique 
 - matière organique 
 - calcaire 
 - Al et Fe libres  , Mn
 - P₂O₅ 
- Des corrélations négatives
 - taille des particules (argiles, limons, silt)
 - sulfures
- Des corrélations négatives ou positives en fonction du site
 - Al total
 - sulfures 
- Des corrélations variables pour un même paramètre en fonction de l'historique de la contamination du site



SYNTHÈSE DES CORRÉLATIONS ENTRE BIOACCESSIBILITÉS ET PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES

	SITE 1 		SITE 2 		SITE 4 	
	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.
Cadmium total						
Argiles (0,02 à 2 µm)						
limons fins (2 à 20 µm)						
limons grossier (20 à 50 µm)						
Limons (2 à 50 µm)						
silt (20 et 63 µm)						
sables fins à grossiers (63 à 200 µm)						
Sables fins (50 à 200 µm)						
Fraction argileuse (phyllosilicates)						
Matière organique						
Calcaire (CaCO ₃) total						
pH acide						
pH basique						
Silicium (Si) libre						
Aluminium (Al) libre						
Fer (Fe) libre						
Aluminium (Al)						
Calcium (Ca)						
Fer (Fe)						
Potassium (K)						
Magnésium (Mg)						
Manganèse (Mn)						
Sodium (Na)						
Silicium (Si)						
Phosphore (P ₂ O ₅)						
Chlorures						
Sulfures						

Légende	X < 0,3 ou < -0,3	+ 0,3 ≤ X < + 0,5	X = ou ≥ + 0,5
	attente résultats	- 0,3 ≤ X < - 0,5	X = ou ≥ - 0,5

Facteurs d'influence pour le Pb

Corrélations de Pearson et de Spearman

- Des corrélations positives
 - concentration en élément total
 - tailles des particules (silt, sables) 
 - matière organique 
 - Al et Fe libres 
- Des corrélations négatives
 - taille des particules (argiles, limons) 
 - pH acide, pH basique
 - Al , Ca 
 - sulfures 
- Des corrélations négatives ou positives en fonction du site
 - *limons grossiers, calcaire, P₂O₅*
- Des corrélations variables pour un même paramètre en fonction de l'historique de la contamination des sites 

SYNTHÈSE DES CORRÉLATIONS ENTRE BIOACCESSIBILITÉS ET PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES

	SITE 1 		SITE 2 		SITE 4 	
	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.
Plomb total						
Argiles (0,02 à 2 µm)						
<i>limons fins (2 à 20 µm)</i>						
<i>limons grossier (20 à 50 µm)</i>						
Limons (2 à 50 µm)						
<i>silt (20 et 63 µm)</i>						
<i>sables fins à grossiers (63 à 200 µm)</i>						
Sables fins (50 à 200 µm)						
Fraction argileuse (phyllosilicates)						
Matière organique						
Calcaire (CaCO₃) total						
pH acide						
pH basique						
Silicium (Si) libre						
Aluminium (Al) libre						
Fer (Fe) libre						
Aluminium (Al)						
Calcium (Ca)						
Fer (Fe)						
Potassium (K)						
Magnésium (Mg)						
Manganèse (Mn)						
Sodium (Na)						
Silicium (Si)						
Phosphore (P₂O₅)						
Chlorures						
Sulfures						

Légende	X < 0,3 ou < -0,3	+ 0,3 ≤ X < + 0,5	X = ou ≥ + 0,5
	attente résultats	- 0,3 ≤ X < - 0,5	X = ou ≥ - 0,5

Facteurs d'influence

Conclusions

Des corrélations positives ou négatives et d'importance différente

- entre sites de même type d'historique de contamination
- entre sites aux historiques de contaminations différentes



REX au regard de la littérature

- des caractéristiques prépondérantes pour l'As, Cd, Pb

Légende

données de la littérature	
données de l'étude avec corrélation $\geq +0,5$	$+0,3 \leq X < +0,5$
données de l'étude avec corrélation $\geq -0,5$	$-0,3 \leq X < -0,5$

IMPACT SUR LA BIODISPONIBILITÉ ORALE DES MÉTAUX

	Faible	Moyenne	Forte
Forme géochimique			
Sulfures	x	Cd, Pb	As, Cd, Pb
Elémentaire (métal)	x		As, Cd, Pb
Sulfates		x	
Carbonates		As, Pb, Pb	Cd x
Oxydes	x (Cr, Ni, Hg)	Cd	As, Cd, x Pb As (As, Pb)
Taille des particules			
Petite		Pb	As, Cd, x Pb
Grande	x	Cd, Pb	As, Cd, Pb
Age de contamination			
Sulfures	x →	x	
Elémentaire (métal)	x →	x	
Carbonates		x ←	x
Oxydes		x ←	x
Chimie des sols			
pH acide		Cd, Pb x	As, Cd, Pb
pH basique		Cd, Pb	As, Cd, x Pb (Cd, Hg, Pb, Ni)
Forte teneur en matière organique		As	As, Cd, x Pb (Hg, Pb)
Forte teneur en agents complexant (Fe, Mn, Si)		Cd, Pb x (As)	As, Cd, Pb As
Sol producteur de sulfures		x (Cd, Hg, Pb, Ni)	
P ₂ O ₅		As, Cd, Pb, Pb	As, As, Cd
Chlorures		As, Cd, Pb	

Exemple d'utilisation de mesures de B. G et B. G.-I. dans une IEM

Scénario d'exposition et données

- Ingestion de sol par un enfant lors d'activités de jeux en extérieur

	Cas 1		Cas 2		
	Sb	As	As	Cd	Pb
Concentrations sols ELT (mg/kg MS)	3	89	30	5	84
Concentrations sols des zones d'exposition (mg/kg MS)	17	246	43	7,6	301
Bioaccessibilité G (%)	2	29	14	62	88
Bioaccessibilité G.I. (%)	6	27	15	9,5	1,5

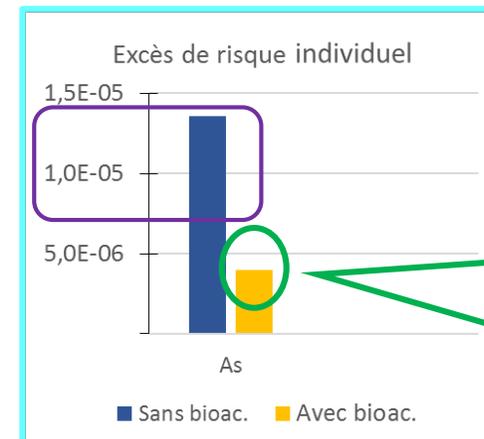
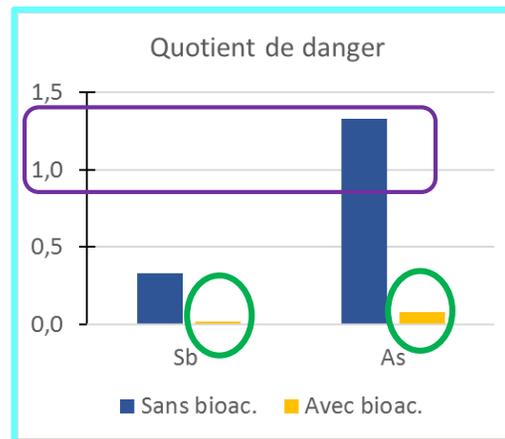
Calculs des expositions et des risques

- Ajustement des doses d'exposition

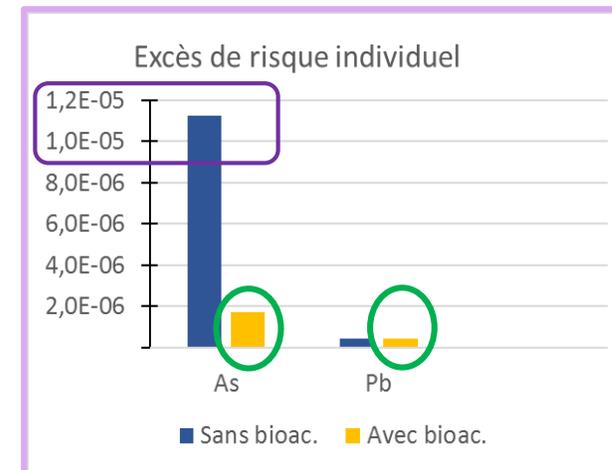
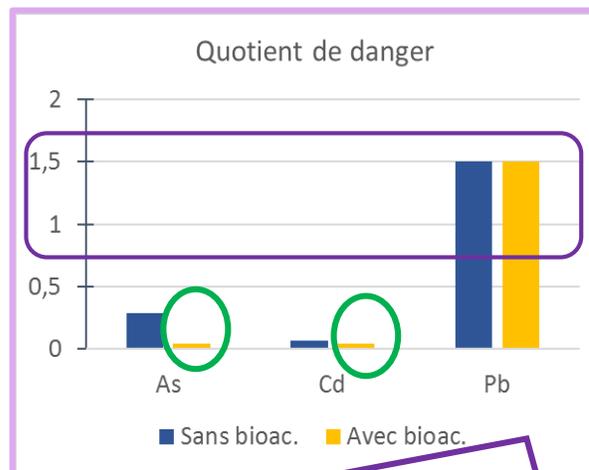
Résultats

- Des impacts variables de la prise en compte de la bioaccessibilité
 - sur les niveaux de risques
 - en termes
 - de compatibilité du milieu
 - de mesures de gestion

RESULTATS DES CALCULS DE RISQUES



CAS 1 :
compatibilité du milieu avec la prise en compte de la bioaccessibilité de l'As



CAS 2 : incompatibilité du milieu malgré la prise en compte des bioaccessibilités, en l'absence de diminution du QD du Pb (diminution du QD de l'As et du Cd, et de l'ERI de l'As)

Conclusions et retour d'expérience

Larges gammes de valeurs de bioaccessibilités orales pour l'As, le Cd, le Pb, avec généralement

- des valeurs de bioaccessibilités gastriques > bioaccessibilités gastro-intestinales (très significativement pour le Pb)
- des valeurs de bioaccessibilités du Pb > à celles de l'As et du Cd

Large gamme de valeurs de bioaccessibilités dans les sols pour une même substance

- Influence sur la bioaccessibilité de l'historique de la contamination, des caractéristiques des sols et des substances
- Des paramètres d'influence ... 
- Réalisation de mesures de bioaccessibilités spécifiques au site étudié

Diagnostics des sols

- des analyses en concentrations totales, le cas échéant d'autres paramètres physico-chimiques de sols, la spéciation

Pertinence d'ajuster la dose journalière d'exposition tenant compte des voies d'exposition, des substances

- choix d'échantillons pour des mesures de la bioaccessibilité avec
 - méthode avec un extractant chimique pour première évaluation de la bioaccessibilité gastrique (screening)
 - test UBM (bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales) et leur intégration dans les EQRS

Apport en termes de gestion des sites et sols pollués

- Estimations plus réalistes des expositions et des risques, plus particulièrement pour l'As et le Cd (cf. cas du Pb, des valeurs de bioaccessibilités, *a minima* << à 50 % nécessaires)
- Propositions d'actions mieux proportionnées

Besoin de valorisation opérationnelle des mesures de bioaccessibilités, car actuellement

- rarement mises en œuvre dans les études
- protocole UBM rarement réalisé en routine (temps, technicité), seulement quelques laboratoires





Avec la collaboration de : **GEODERIS**

NOUS VOUS REMERCIONS POUR VOTRE ATTENTION

RAPPORT A PARAÎTRE DÉBUT 2020

