



MÉTHODE SIMPLIFIÉE POUR LA BIOACCESSIBILITÉ ORALE DES MÉTAUX DANS LES SOLS

Aurélie PELFRÈNE et Hélène ROUSSEL, ADEME

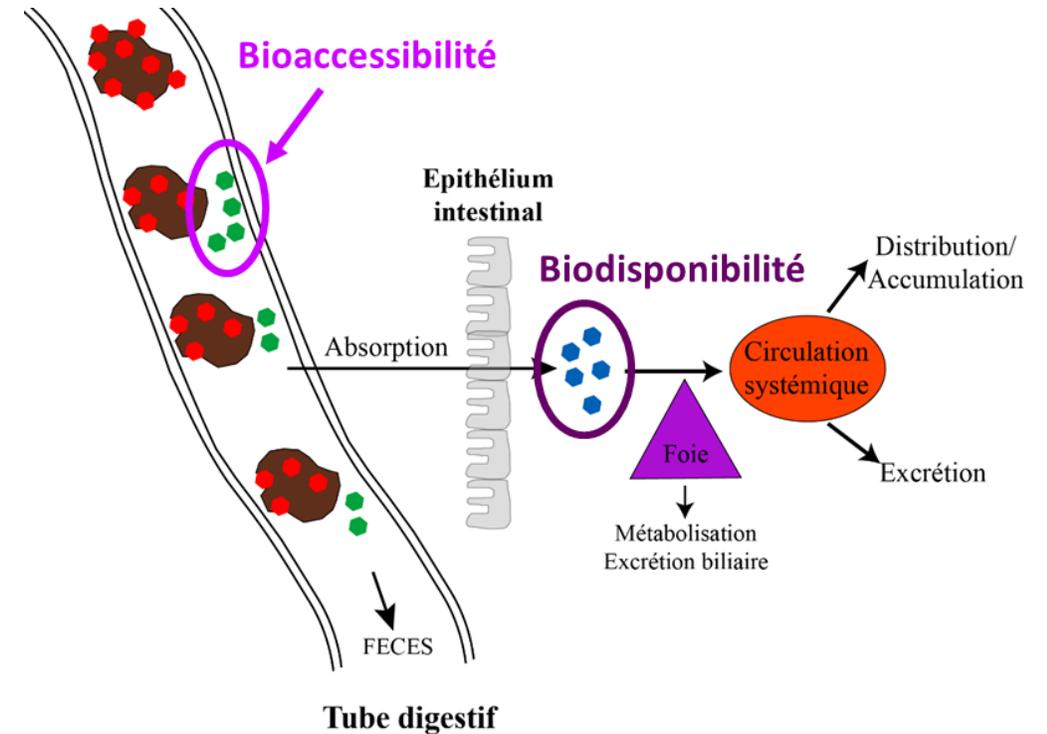
07 novembre 2019



Gestion des SSP

- Evaluation de l'impact des éléments métalliques pour l'Homme
- **Ingestion** de particules de terre et poussières → **voie majeure** d'exposition pour les polluants métalliques non volatils
- Modèles de risque actuels : prise en compte de valeurs par défaut pour estimer le % de polluants ingérés qui passe par l'organisme → sur- ou sous-estimation potentielle des risques et des mesures de gestion
- Evaluation de la biodisponibilité par la mesure de la **bioaccessibilité orale**
 - **Améliore le réalisme** de l'évaluation de l'exposition
 - Accroît la **pertinence des calculs d'exposition**
- **UBM** : méthode de référence en France (ISO 17924; Denys et al., 2012)

DEVENIR DES MÉTAUX APRÈS INGESTION DE PARTICULES DE TERRE



Objectifs

En raison de la complexité des méthodes *in vitro*, leur simplification pourrait présenter un fort intérêt pour les gestionnaires SSP

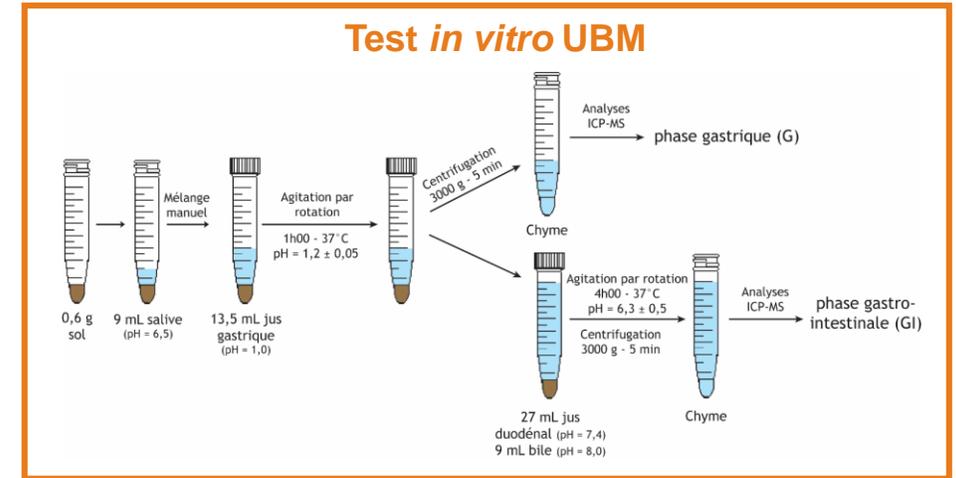


Proposer une méthode en 1^{ère} approche comme un outil d'aide à la décision



Evaluer la pertinence de méthodes d'extractions chimiques simples pour mimer la **fraction bioaccessible** fraction de **As, Cd et Pb** pour une large gamme de sols

Projet **ODESSA** – soutenu par l'ADEME



POUR LES GESTIONNAIRES SSP

Une démarche complexe, longue, coûteuse, nécessite de nombreux réactifs chimiques et biologiques et requiert un « savoir-faire »



Matériel étudié

- 201 échantillons de terre
- 15 localités en France
- 25 sites différents
 - Jardins urbains
 - Friches industrielles et alentours
 - Parcelles agricoles avec épandage de boues de STEP
 - Anciennes stations-services
 - Sites et sources de contamination non identifiés
 - Terres contaminées artificiellement
- Une grande diversité
 - Types de sols
 - Nature des usages
 - Pollutions métalliques et/ou organiques
 - Degrés de contamination

UNE POPULATION D'ÉCHANTILLONS DE TERRE REPRÉSENTATIVE DE LA PROBLÉMATIQUE DES SSP FRANÇAIS



Paramètres physico-chimiques

Argile : 6 à 53%

Limons : 12 à 73%

Sables : 4 à 85%

MO : 1 à 670 g/kg

pH : 4,3 à 9,1

Degrés de contamination

As : 1,9 à 230 mg/kg

Cd : 0,1 à 480 mg/kg

Pb : 9 à 12 330 mg/kg

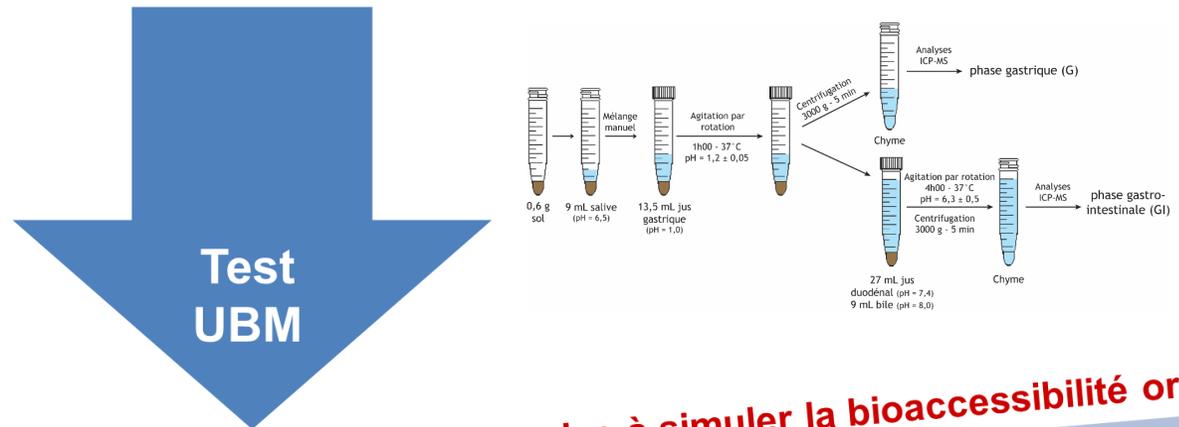
Méthodologie

1

Sélection d'extractants pertinents pour simuler la bioaccessibilité orale de Cd, Pb et As

- ✓ 30 échantillons sélectionnés
- ✓ 8 conditions testées avec différents extractants (acide acétique, acide citrique, EDTA, DTPA, HCl, NaOH)
- ✓ Recherche de corrélations linéaires

2 Expérimentations sur les 201 échantillons de terre



Capacité des extractions simples à simuler la bioaccessibilité orale des métaux/métalloïdes dans les phases G et GI ?

Quatre méthodes

Acide citrique
0,11 M

Acide acétique
0,11 M

EDTA 0,16 M

HCl 0,65%

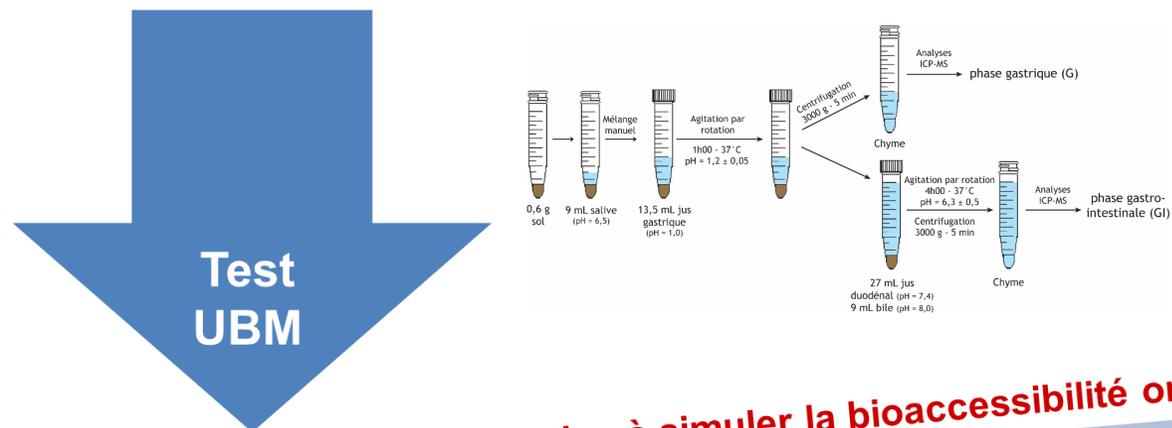
Extractions
simples

Méthodologie

2 Expérimentations sur les 201 échantillons de terre

Traitement statistique

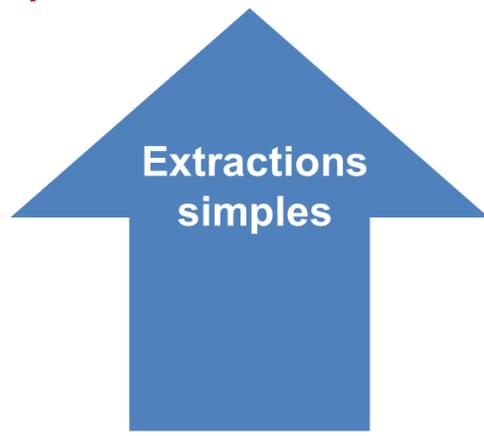
- Set de 140 échantillons pour construire les modèles de régressions linéaires
- Set de 61 échantillons pour la validation
- Indicateurs statistiques



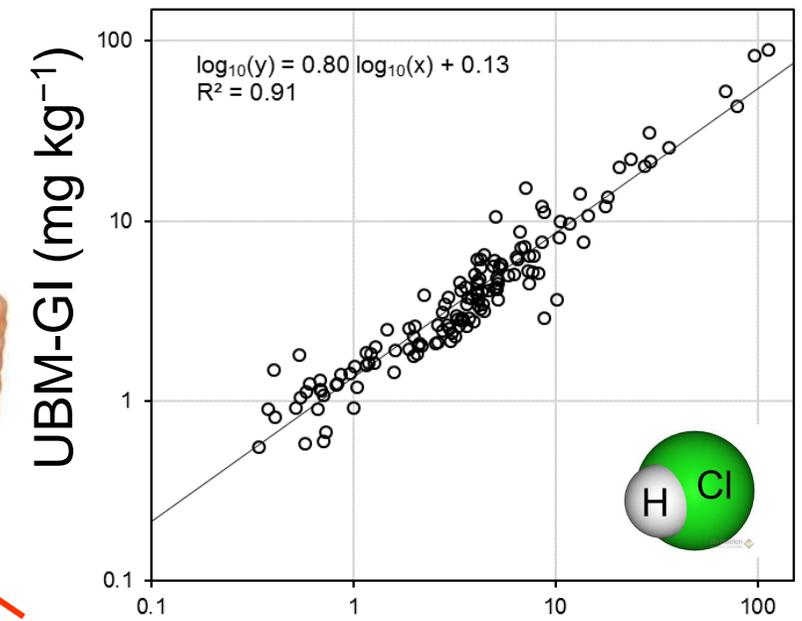
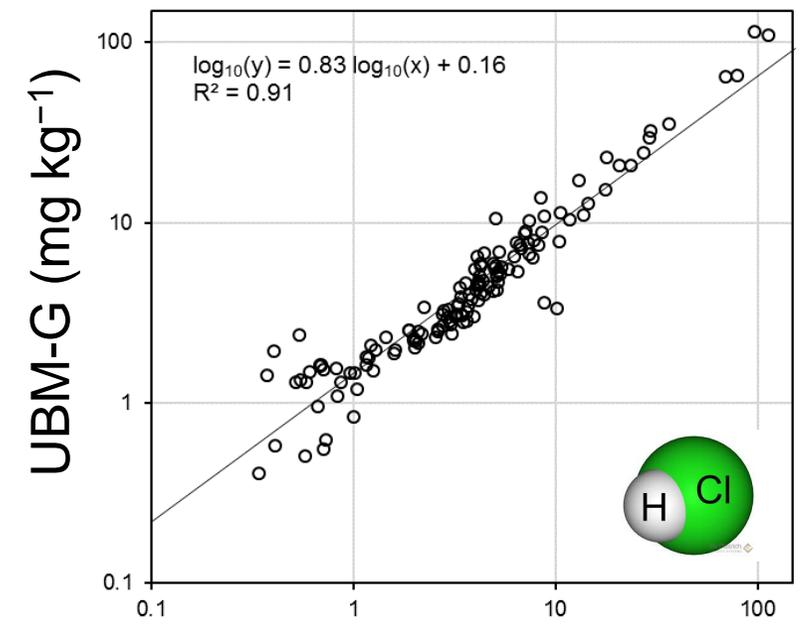
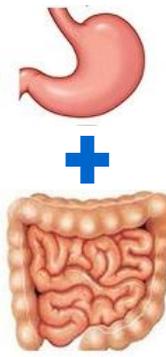
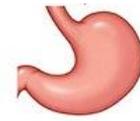
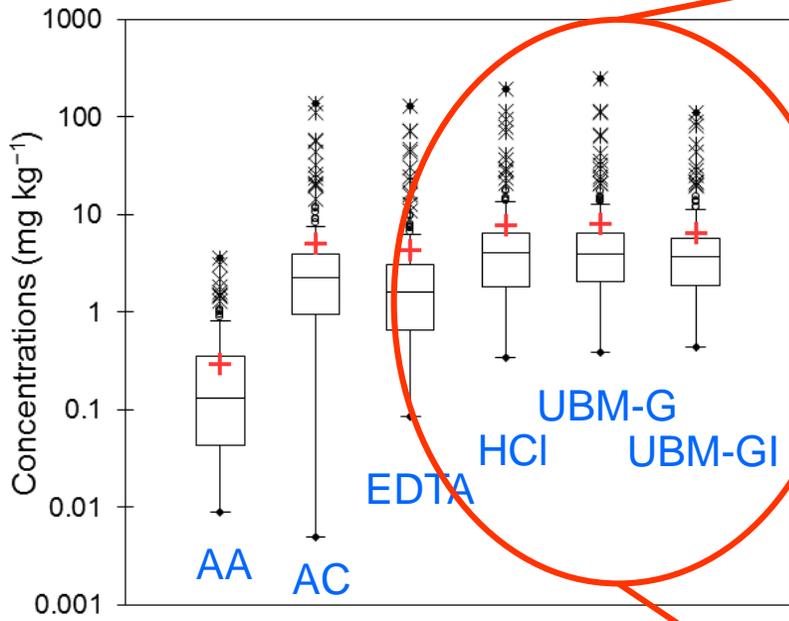
Capacité des extractions simples à simuler la bioaccessibilité orale des métaux/métalloïdes dans les phases G et GI ?

Quatre méthodes

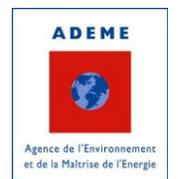
- Acide citrique 0,11 M
- Acide acétique 0,11 M
- EDTA 0,16 M
- HCl 0,65%



Cas de As

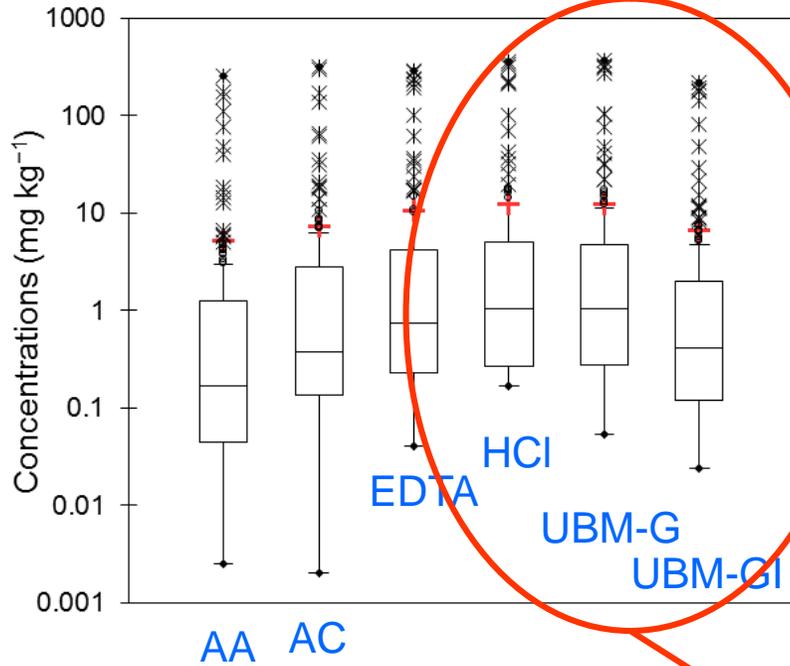


→ Valeurs médianes extraites avec HCl similaires à celles pour UBM-G et UBM-GI
 → Corrélations significatives dans les deux phases R² = 0,91

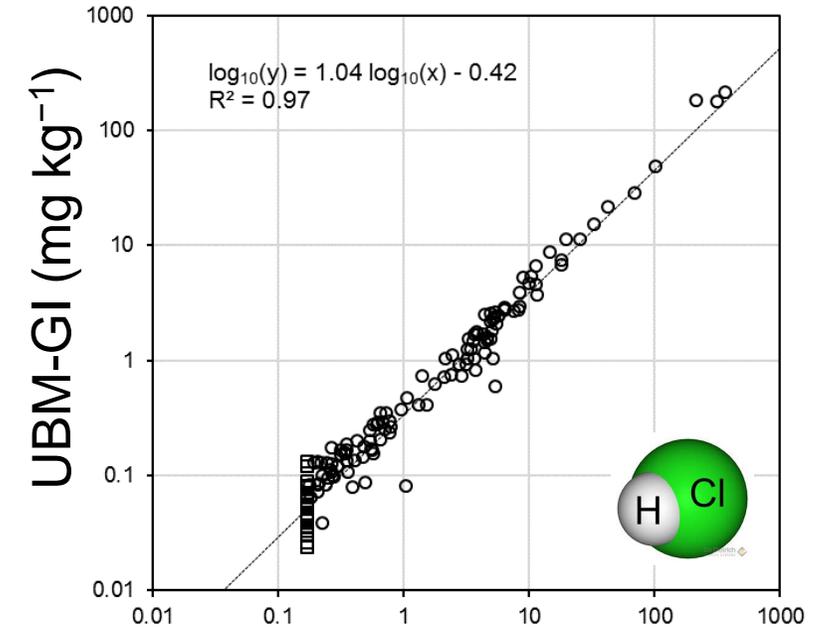
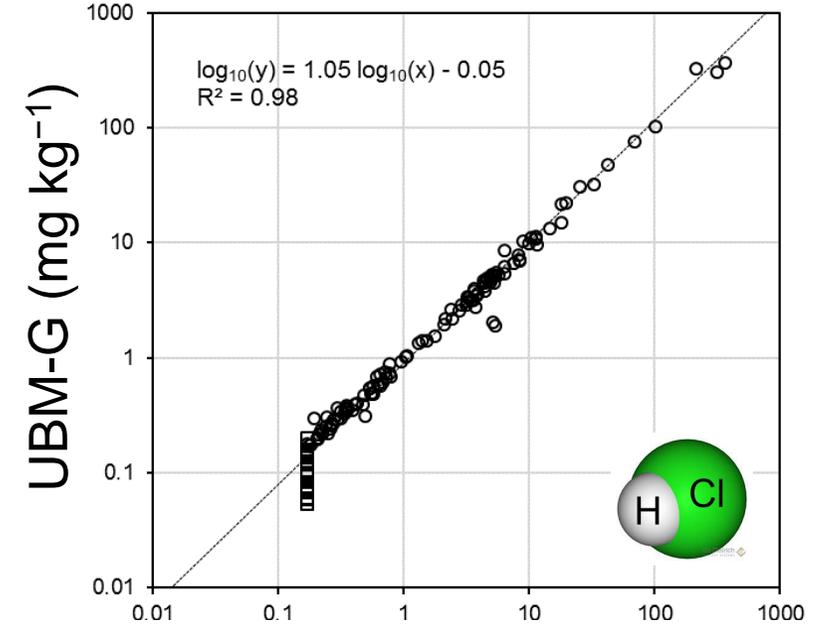
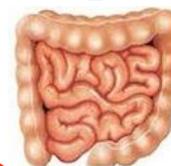
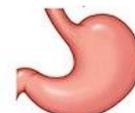
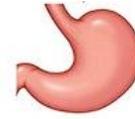


HCl (mg kg⁻¹)

Cas de Cd

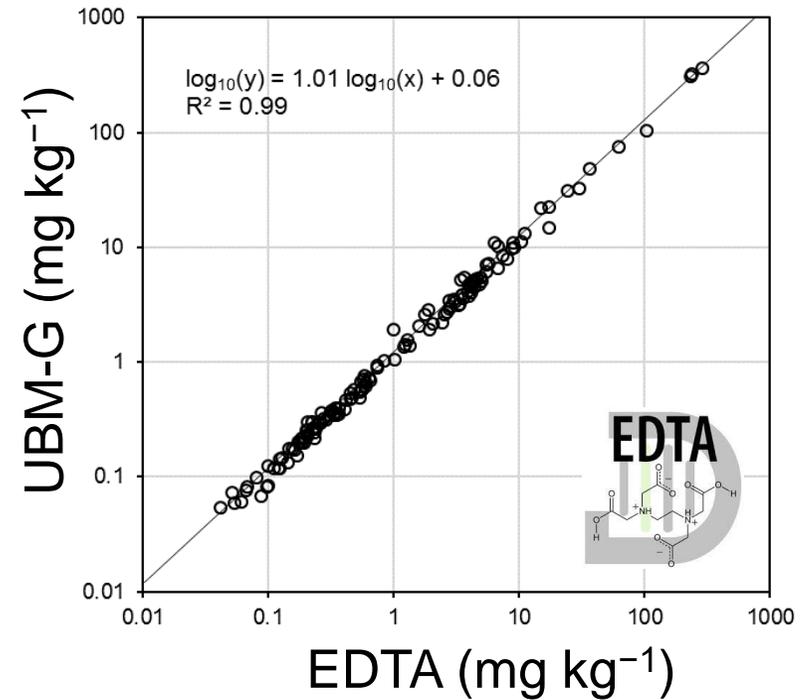
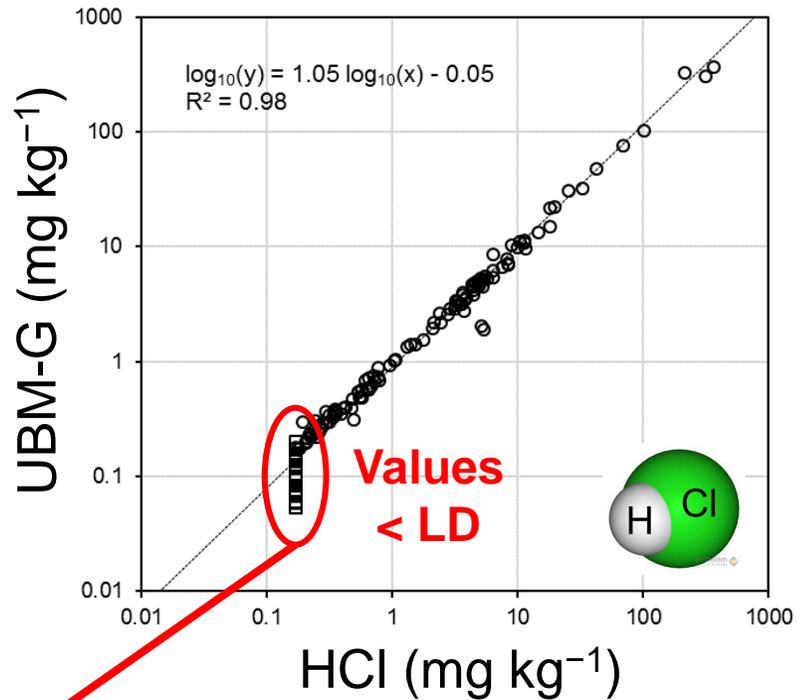


- Valeurs médianes extraites avec HCl et UBM-G très proches
- Corrélations significatives dans la phase G
 $R^2 = 0,98$
- Surestimation avec HCl dans la phase GI



HCl (mg kg⁻¹)

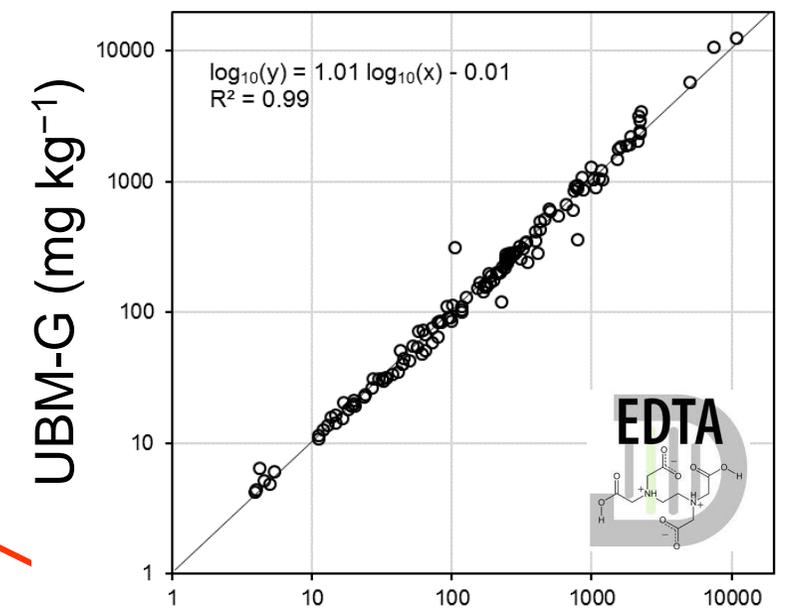
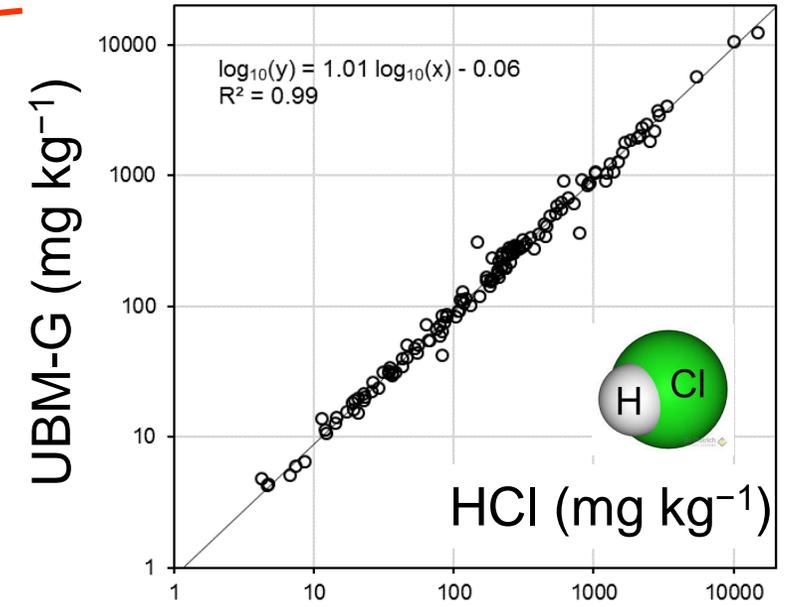
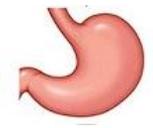
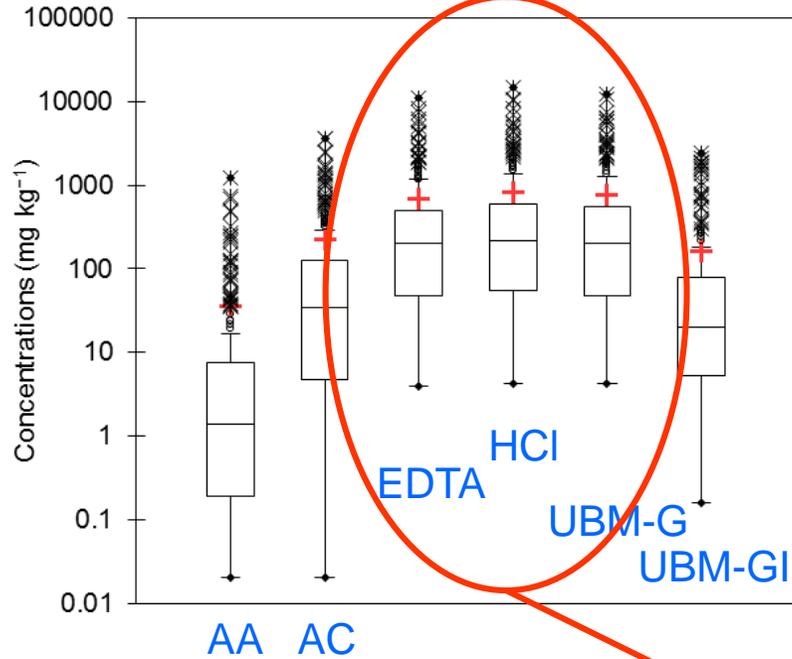
Cas de Cd



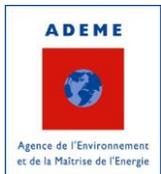
$\equiv [\text{Cd}]_{\text{tot}} < 0,20 \text{ mg/kg}$

→ Corrélations significatives également avec l'EDTA dans la gamme de concentrations étudiée – $R^2 = 0,99$

Cas de Pb

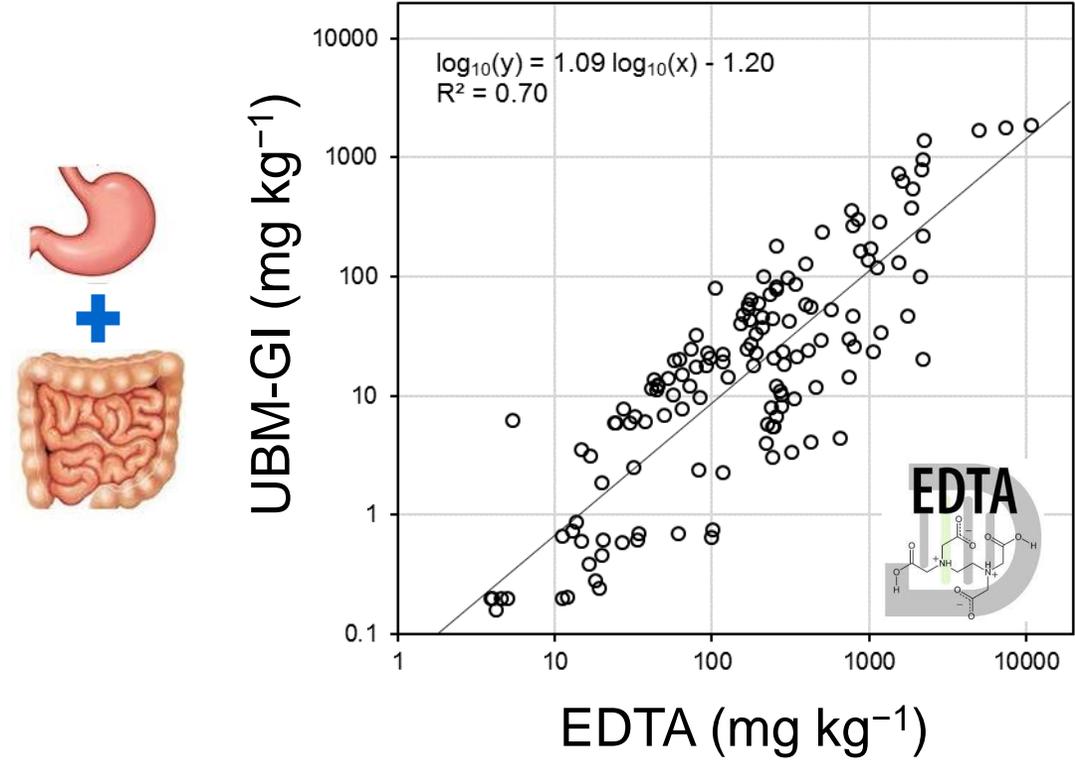
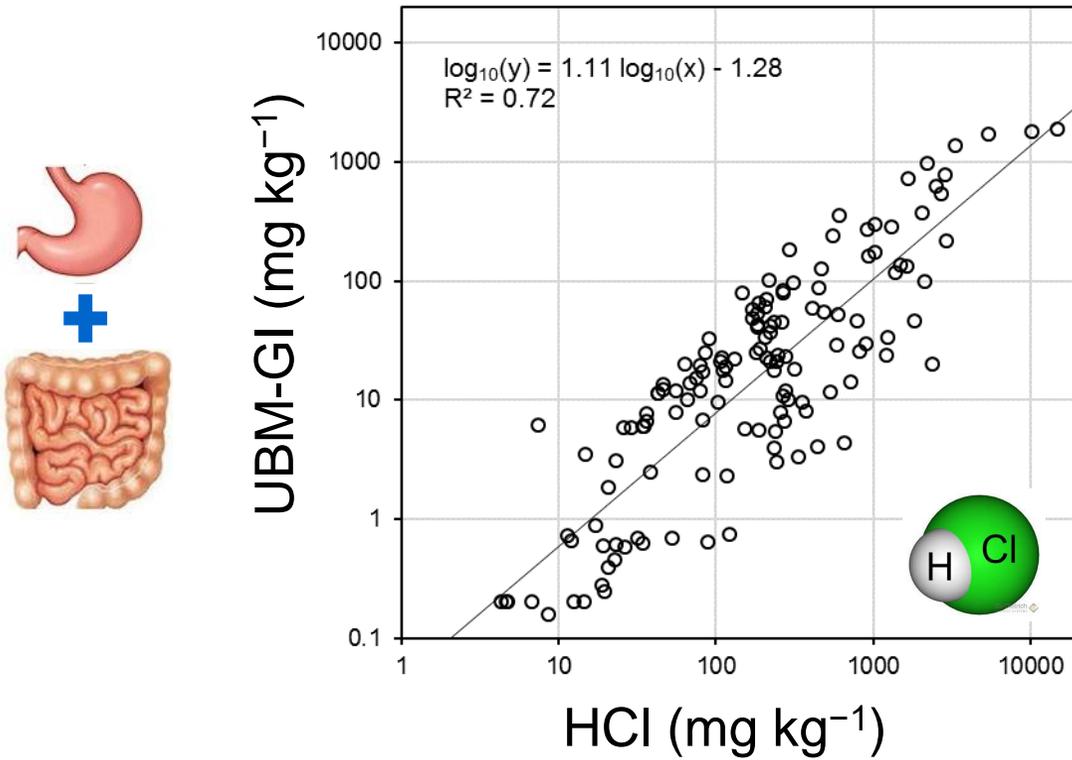


→ Valeurs médianes extraites avec HCl et EDTA similaires à celles avec UBM-G
 → Corrélations significatives dans la phase G
 $R^2 = 0,99$



EDTA (mg kg⁻¹)

Cas de Pb



→ Difficulté à simuler la phase GI

EDTA vs HCl ?

Extraction à l'EDTA

1 g de terre + 10 ml d'EDTA 0,16 M

24 h en agitation circulaire à T° ambiante
Centrifugation et filtration 0,45 µm

Extraction à l'HCl

0,03 g de terre + 25 ml d'eau ultra-pure acidifiée
à 0,65% HCl

Homogénéisation 15' par ultrasons
Digestion en four graphite pendant 1h à 37°C
Filtration 0,45 µm

Test UBM

0,6 g de terre + 9 mL salive + 13,5 mL fluide
gastrique + 27 mL fluide duodéal + 9 mL bile

Ajustement des pH
Digestion 1 h à 37°C – phase gastrique
Digestion 4 h à 37°C – phase intestinale
Centrifugation

ANALYSES

60 échantillons (en triplicats) / semaine

96 échantillons (en triplicats) / semaine

30 échantillons (en triplicats) / semaine

Coût commercial (HT) par échantillon de terre

35 € / élément

70 € / élément

570 € / 1 à 2 éléments
630 € / 3 à 4 éléments
700 € / élément



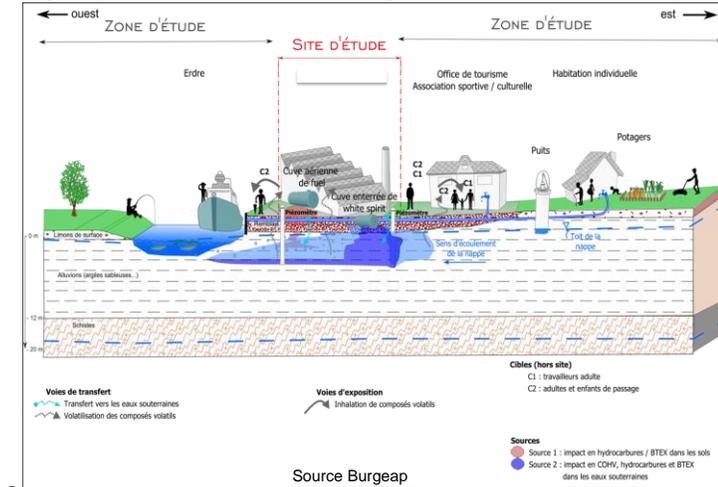
Extraction à l'HCl

- + proche des conditions physiologiques (ratio S/L, réactif, T°C, pH)
- + rapide
- + d'échantillons / semaine

Pour la gestion des SSP

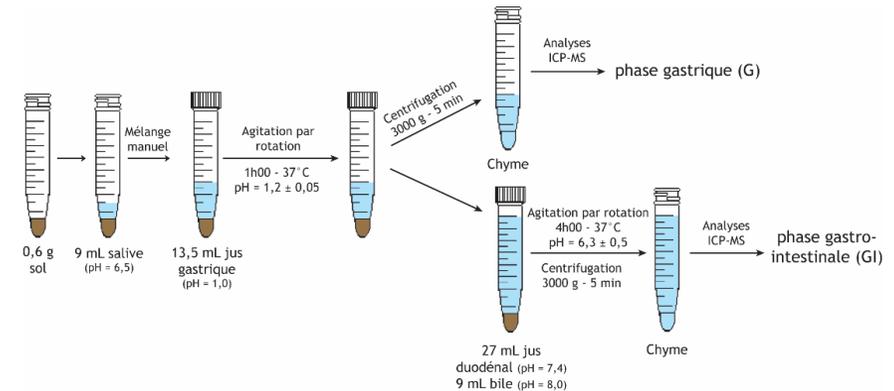
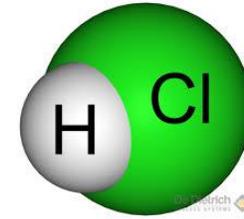
Interprétation des tests de bioaccessibilité pour l'évaluation des risques (tiré de la norme ISO 17924 : 2018)

- Est-ce que le site présente un risque si des méthodes classiques (concentrations totales) sont utilisées ?
- Est-ce que les données disponibles suggèrent que la biodisponibilité des métaux considérés est probablement moindre dans le sol que dans la matrice sur laquelle la VTR est construite ? (information sur le type de source de contamination, le type de sol/matériau de sol)
- Est-ce que l'ingestion de sol est considérée comme une voie d'exposition prépondérante ?
- Est-ce que l'évaluation du risque serait suffisamment sensible à une variation de la biodisponibilité ?
- Est-ce qu'il peut y avoir des répercussions sur les décisions concernant la remédiation ?
- Est-ce que la collecte d'une quantité suffisante de nouvelles données serait-elle trop onéreuse par rapport à une modification des coûts de remédiation ?



Au bilan...

- En **étude exploratoire (screening)** → HCl (0,65%) pourrait être un extractant approprié pour évaluer la **bioaccessibilité gastrique** de As, Cd et Pb
 - Facilité d'utilisation
 - Rapide
 - Méthode reproductible
 - Réduction des coûts analytiques (environ 8 à 10 fois moins cher que UBM)
- Dans **une démarche complémentaire de validation** → utilisation du test UBM pour mieux évaluer l'exposition humaine sur quelques échantillons





EN VOUS REMERCIANT POUR VOTRE ATTENTION

