

LA BIOACCESSIBILITÉ ORALE SIMPLIFIÉE

MÉTHODE D'ANALYSE SIMPLIFIÉE PAR HCL POUR L'ESTIMATION DE LA BIOACCESSIBILITÉ DE L'As, DU Cd ET DU Pb DANS LES SOLS

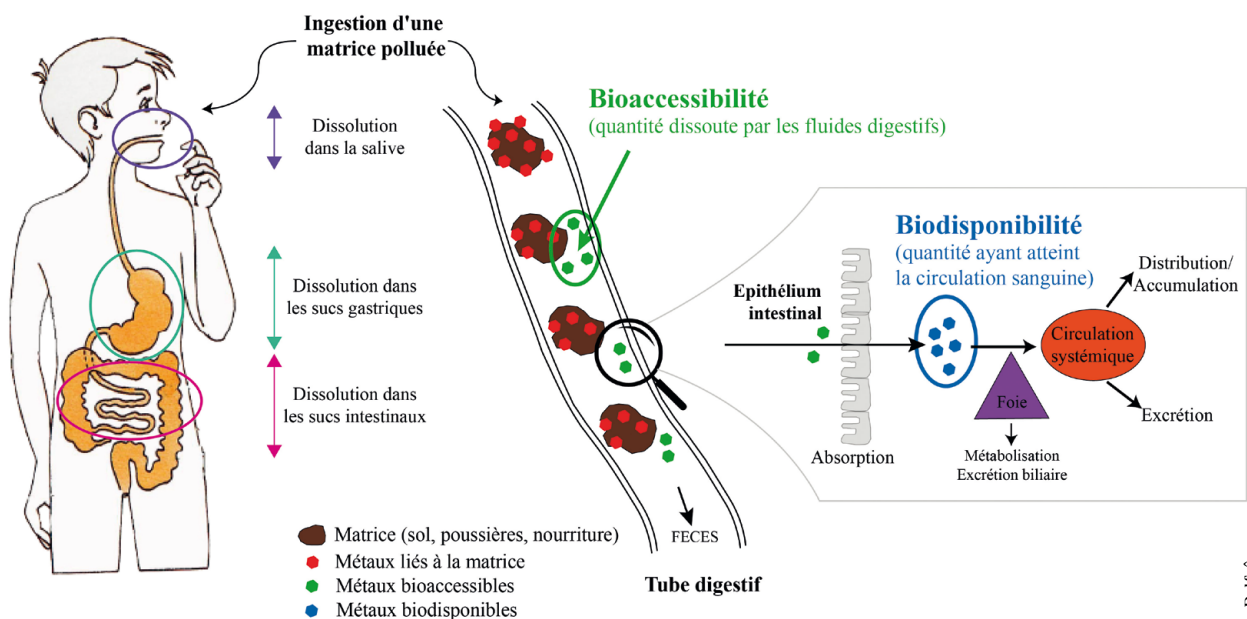
DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

L'estimation de la bioaccessibilité orale est une méthode de mesure en laboratoire de la biodisponibilité des polluants pour l'Homme en cas d'ingestion de particules de terre. Elle permet de quantifier la fraction de polluant capable d'être assimilée par l'organisme pendant la digestion par solubilisation dans le tractus gastro-intestinal. L'évaluation de l'exposition est ainsi plus précise et permet une optimisation de la gestion des sites pollués.

La bioaccessibilité orale repose sur le test normalisé UBM¹ qui est considéré comme la méthode de référence pour

évaluer la bioaccessibilité de l'As, du Cd et du Pb mais qui n'est pas ou peu mis en œuvre pour des raisons de complexité d'analyse, de temps et de coûts (voir fiche associée).

La méthode d'analyse simplifiée au moyen d'acide chlorhydrique dilué (HCl 0,65 %) repose sur une extraction chimique simple. Elle s'inscrit dans une démarche exploratoire à moindre coût. **Elle permet de choisir les échantillons dont les résultats seront validés par la méthode normalisée UBM.**



Schématisation des notions de bioaccessibilité et biodisponibilité en cas d'ingestion d'une matrice contaminée.

CONTEXTE D'UTILISATION

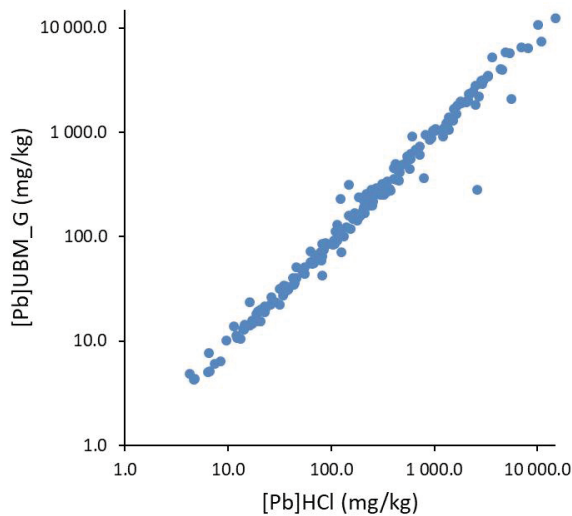
La méthode d'analyse simplifiée par HCl est applicable sur des terres provenant de nombreux sites et dans différents contextes environnementaux c'est-à-dire avec des origines de pollution, des caractéristiques physico-chimiques et des gammes de concentrations en éléments métalliques et/ou organiques variées. Plus spécifiquement, cette technique

d'estimation de la bioaccessibilité orale a été validée pour des gammes de concentrations totales en éléments métalliques variant de 2 à 2 600 mg/kg pour l'As, de 0,2 à 480 mg/kg pour le Cd, et de 4 à 50 000 mg/kg pour le Pb.

La méthode simplifiée à l'HCl permet une approche prospective de la bioaccessibilité orale des polluants au niveau

¹ test UBM normalisé pour Unified Bioaccessibility Method

LA BIOACCESSIBILITÉ ORALE SIMPLIFIÉE



© Projet ODESSA [1]

Comparaison des concentrations en Pb mesurées par la méthode simplifiée par HCl et par le test UBM (phase gastrique).

de l'estomac (phase gastrique) mais aussi en considérant l'ensemble du tube digestif (phase gastro-intestinale). Le test UBM reste ensuite nécessaire sur quelques échantillons d'intérêt, sélectionnés grâce à la méthode simplifiée, afin de valider les résultats obtenus par une méthode normalisée et pour ajuster les doses d'expositions dans les évaluations des risques sanitaires.

À quelle étape ?

La bioaccessibilité orale permet d'ajuster l'exposition humaine suite à l'ingestion de particules de terre polluées. Prendre en compte la bioaccessibilité au lieu des concentrations totales des polluants permet de mieux évaluer les expositions et les risques sanitaires, et donc d'optimiser les mesures de gestion des sites associés.

La mesure de la bioaccessibilité avec la méthode simplifiée par HCl est donc utilisable lors de la caractérisation du site pour la qualité des milieux. Elle permet un screening avant de choisir les échantillons pour caractérisation avec le test UBM afin d'ajuster les doses d'exposition.

POLLUANTS CONCERNÉS

La méthode de mesure de la bioaccessibilité orale simplifiée à l'HCl a été déployée uniquement pour l'As, le Cd et le Pb. Le choix de ces trois éléments est basé sur le fait qu'à ce jour le test UBM a été validé et normé par rapport à un modèle *in vivo* pour ces trois éléments métalliques. Ce sont également des polluants d'intérêt du fait de leur toxicité et de leur occurrence.

Le protocole simplifié peut être utilisé pour d'autres éléments métalliques comme le Co, le Cr, le Ni et le Zn mais les données obtenues ne peuvent être considérées qu'à titre indicatif et doivent être utilisées avec précaution pour l'interprétation des résultats. Les résultats ne peuvent pas être utilisés à l'heure actuelle pour ajuster la dose d'exposition dans les calculs de risques sanitaires.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le conditionnement des échantillons de sols sur le terrain est fait dans un simple flacon en verre ou en plastique car les polluants inorganiques étudiés ne sont pas volatils.

Le matériel nécessaire au laboratoire est composé :

- D'une étuve inférieure à 40 °C pour le séchage des terres ;
- D'une tamiseuse pour la réalisation du tri granulométrique et l'obtention de la fraction fine inférieure à 250 µm ;
- D'une balance de précision à 0,01 mg ;
- D'une cuve à ultrasons ou autre matériel permettant le mélange de l'échantillon avec la solution d'HCl diluée ;

- D'une enceinte thermostatée permettant de réaliser la digestion à une température de 37 °C ;
- De petits matériels courants (tubes en polyéthylène de 50 ml, seringues et filtres à 0,45 µm de porosité).

Les techniques d'analyse des concentrations en polluants sont spécifiques au polluant mais comprennent généralement une analyse par émission couplée à un plasma inductif (ICP-MS ou ICP-OES) ou par spectrométrie d'absorption atomique.

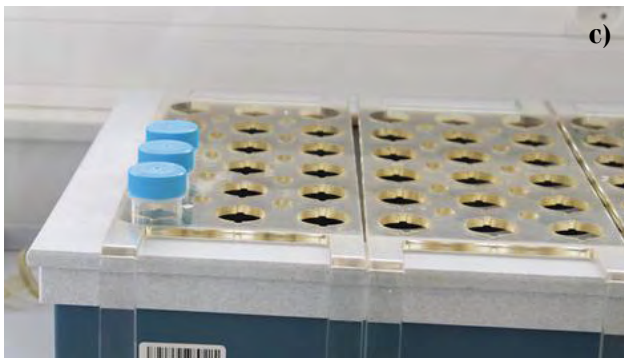
MÉTHODOLOGIE

Échantillonnage des sols

L'échantillonnage des sols tient compte du schéma conceptuel d'exposition. Il consiste à prélever le sol qui sera au contact avec l'individu, principalement l'enfant. Cela correspond à la couche 0-3 ou 0-5 cm du sol de surface non remanié pour une pelouse, un parc, ou une aire de jeux ou à la couche 0-30 cm de l'horizon superficiel de sol remanié pour un jardin potager. L'échantillonnage des sols respectera les pratiques usuelles recommandées.

Préparation des échantillons

Les échantillons collectés sont préparés en laboratoire selon des techniques douces (séchage à l'air puis tamisage à 250 µm). Pour l'évaluation de l'exposition humaine par ingestion de particules de terre, il est indispensable de travailler sur la fraction inférieure à 250 µm obtenue par tamisage sans avoir recours à un broyage mécanique. Le plus souvent, le broyage peut entraîner une sous-estimation des concentrations par rapport à celles mesurées sur les



© Source [5]

Étapes de traitement des échantillons : a) tamisage à 250 µm, b) ajout d'une solution d'HCl, c) agitation par ultrason et chauffage à 37 °C, d) dosage par spectrométrie de masse.

échantillons obtenus par tamisage, la fraction fine étant plus représentative de la fraction adhérent aux mains des enfants et donc susceptibles d'être ingérée du fait des comportements main-bouche.

Protocole de digestion

Le protocole consiste à ajouter dans des tubes en polyéthylène 25 mL d'eau ultra-pure acidifiée à 0,65 % HCl sur une prise d'essai de 30 mg de terre (± 0,5 % au maximum). Le mélange est homogénéisé par ultrasons pendant 15 minutes. La digestion est ensuite réalisée dans un four graphite pendant 1 heure à 37 °C. Après refroidissement, les échantillons sont filtrés puis dilués au demi dans de l'eau acidifiée afin d'être analysés en ICP-MS. Chaque échantillon est réalisé en 3 réplicats.

Traitement et interprétation des données

Le test simplifié permet d'aboutir dans un premier temps à la mesure des concentrations en As, Cd et/ou Pb extraites à l'HCl. Dans une seconde étape, ces valeurs sont corrigées et utilisées dans un jeu d'équations en vue d'obtenir des gammes de concentrations bioaccessibles.

Par exemple, si après la réalisation du test simplifié à l'HCl sur un échantillon de terre, il est mesuré une concentration en As de 35,0 mg/kg [As]_{HCl}, alors la bioaccessibilité prédite [As]_{UBM} sera de 27,6 mg/kg dans la phase gastrique (G) et de 23,2 mg/kg dans la phase gastro-intestinale (GI).

Les concentrations bioaccessibles prédites au moyen du test HCl permettent d'orienter le choix des échantillons destinés à l'analyse par test UBM pour validation et ajustement des expositions. Les échantillons choisis pour validation par test UBM pourront être ceux présentant les risques les plus élevés ou présentant des polluants non usuels.

Points de vigilance :

- Importance de travailler sur une fraction tamisée à 250 µm sans avoir recours à un broyage mécanique.
- Importance de considérer les gammes de concentrations totales en As, Cd et Pb correspondant à la validation de la méthode simplifiée.

Élément	Phase	Équation
As	G	$\log_{10}[\text{As}]_{\text{UBM}} = 0,83 \times \log_{10}[\text{As}]_{\text{HCl}} + 0,16$
	GI	$\log_{10}[\text{As}]_{\text{UBM}} = 0,80 \times \log_{10}[\text{As}]_{\text{HCl}} + 0,13$
Cd	G	$\log_{10}[\text{Cd}]_{\text{UBM}} = 1,00 \times \log_{10}[\text{Cd}]_{\text{HCl}} - 0,01$
	GI	$\log_{10}[\text{Cd}]_{\text{UBM}} = 1,03 \times \log_{10}[\text{Cd}]_{\text{HCl}} - 0,41$
Pb	G	$\log_{10}[\text{Pb}]_{\text{UBM}} = 1,01 \times \log_{10}[\text{Pb}]_{\text{HCl}} - 0,06$
	GI	$\log_{10}[\text{Pb}]_{\text{UBM}} = 1,11 \times \log_{10}[\text{Pb}]_{\text{HCl}} - 1,28$

G : phase gastrique du test UBM ; GI : phase gastro-intestinale du test UBM



AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Laboratoires, matériel d'analyse

- Méthode proche des conditions du test normalisé UBM dans la phase gastrique en termes de ratio solide/liquide, pH et température,
- Rapide,
- Peu coûteux,
- Peu de réactifs nécessaires,
- Réalisable par du personnel de laboratoire débutant.

Résultats d'analyse :

- Robustes,
- Reproductibles,
- Utilisables pour réaliser un screening sur un site.

INCONVÉNIENTS

Laboratoire

- Peu de laboratoires réalisant ce test en routine,
- Prise d'essai de terre très faible (30 mg) qui nécessite d'avoir une balance de précision opérationnelle et d'être très rigoureux.

Polluants

- Méthode utilisable seulement pour l'As, le Cd et le Pb dans les gammes de concentration définies.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE



R&D aboutie, indicateurs développés ou en cours de développement, technique peu utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'échantillonnage sur site est rapide. Les phases d'expérimentation et d'analyse sont très rapides et permettent de faire jusqu'à 96 échantillons (en triplicats, ce qui représente 288 solutions à analyser) par semaine. En comparaison, le

test UBM permet de traiter 25 à 30 échantillons par semaine. Il faut ensuite compter une journée de traitement des données pour environ 100 échantillons.

PHASE

ECHANTILLONNAGE

EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE

TRAITEMENT

Délai associé



⌚: jour / ⌚⌚: semaine / ⌚⌚⌚: mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts d'investigations sur le terrain sont faibles : ils sont comparables aux coûts des prélèvements pour analyses chimiques classiques. Les coûts d'expérimentation sont principalement fonction du temps passé et dépendent directement de la capacité du laboratoire à optimiser la

méthode, ce test n'étant actuellement pas parmi les analyses réalisées en routine. Il faut compter environ 80 € pour la préparation, l'analyse et le traitement d'un échantillon. Ce prix indicatif peut évoluer selon le contexte et le nombre d'échantillons.

PHASE

ECHANTILLONNAGE

EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE

TRAITEMENT

Coût associé



€ < 100 € / €€ < 1 000 € / €€€ > 1 000 €

POUR EN SAVOIR PLUS – RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Rapport ADEME - Optimisation de la gestion des sites et sols pollués par une mesure simple de bioaccessibilité - Projet ODESSA - Février 2020

[2] Norme ISO 17924 - Qualité du sol - Évaluation de l'exposition humaine par ingestion de sol et de matériaux du sol - Mode opératoire pour l'estimation de la bioaccessibilité/biodisponibilité pour l'homme de métaux dans le sol - Octobre 2018

[3] Rapport INERIS - Facteurs d'influence de la bioaccessibilité orale de métaux et métalloïdes dans les sols - État de l'art - Caractérisation des propriétés physico-chimiques des sols. Ineris-19-180783-08802-v1.0 - Février 2020

[4] Projet ODESSA Présentation vidéo de la biodisponibilité et de la méthode d'analyse simplifiée n°1 et n°2

[5] INVS-INERIS - Quantités de terre et poussières ingérées par un enfant de moins de 6 ans et bioaccessibilité des polluants: état des connaissances et propositions - 2012