

Les propriétés environnementales des éléments traces

Particularités et conséquences pour l'analyse de risques

Roger Papp

**Président du Comité Scientifique et Technique du CNEEIC
Professeur honoraire de l'Ecole Centrale de Paris**

28/01/2011

Notice Légale :

Ce document a été établi pour information seulement à partir de la documentation scientifique disponible à la date de la rédaction. Le CNEEIC et les rédacteurs des documents publiés n'assument aucune responsabilité de quelque nature que ce soit, concernant l'usage et l'interprétation des informations contenues dans ces documents.

LES PROPRIETES ENVIRONNEMENTALES DES ELEMENTS TRACES

Particularités et conséquences pour l'analyse des risques

SOMMAIRE

	<i>page</i>
<i>1. Généralités.....</i>	<i>4</i>
<i>2. Les différences fondamentales entre E.T. et matières organiques</i>	<i>7</i>
<i>3 Les méthodes de mesure de la biodisponibilité</i>	<i>18</i>
<i>4. Les propriétés physico- chimiques</i>	<i>29</i>
<i>5. Les propriétés de transfert ; les coefficients de distribution sol/eau</i>	<i>31</i>
<i>6. La bioaccumulation des éléments traces</i>	<i>45</i>
<i>7. Les PNEC eau douce, eau de mer, sédiment, sols, prédateurs.....</i>	<i>62</i>
<i>8. Les normes de qualité des eaux</i>	<i>72</i>
<i>9. Toxicité pour l'homme. Les VTR</i>	<i>75</i>
<i>10. Les concentrations d'exposition (PEC).....</i>	<i>83</i>
<i>11. Les bruits de fond</i>	<i>88</i>
<i>12 Les seuils d'investigation des sols.....</i>	<i>94</i>
<i>Références.....</i>	<i>95</i>
<i>Lexique des sigles utilisés dans ce document.....</i>	<i>106</i>
<i>ANNEXE 1 : Les coefficients de distribution Kp pour les sols sédiments et MES, suivant une distribution statistique</i>	
<i>ANNEXE 2 : Modèles de régression pour la détermination de Kp</i>	
<i>ANNEXE 3 : Modèles de régression pour les BAF</i>	
<i>ANNEXE 4 : Influence de la dureté de l'eau sur les normes de qualité des eaux</i>	

PREAMBULE

Les éléments traces retenus dans cette étude sont :

Antimoine, arsenic, baryum, béryllium, cadmium, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, mercure, molybdène, nickel, plomb, sélénium, vanadium, zinc. L'Arrêté du 2 février 1998 dans son Annexe 2 ajoute en outre l'argent, le bore, le thallium, le tellure, le titane et l'uranium.

Les éléments inscrits dans la liste des substances prioritaires en Europe sont : cadmium, plomb, mercure, nickel. Le cadmium et le mercure sont en outre classés substances prioritaires dangereuses. Pour celles-ci, les actions mises en place visent à arrêter ou supprimer progressivement les rejets, les émissions et les pertes, l'objectif des actions étant de retrouver un niveau représentatif du fond géochimique naturel.

Ce texte complète la publication du CNEEIC : *Les Propriétés environnementales des substances* (Juillet 2010 Rév 1) pour ce qui concerne les éléments traces. Il reprend les principaux résultats d'études récentes sur la biodisponibilité et la bioaccessibilité des éléments traces présents à faible dose dans l'environnement. Ces nouvelles connaissances ont conduit à relativiser la notion de valeur seuil pour les sols, sédiments, eaux de surface ou souterraines, et à proposer une démarche plus complexe mais plus réaliste d'analyse des risques intégrant la **biodisponibilité** des substances en fonction des caractéristiques physico-chimiques du milieu local étudié, ainsi que la bioaccessibilité. Démarche qui peut être progressive, du plus simple au plus complexe, par l'évaluation **du risque potentiel, probable ou réel**. Les recommandations de l'ECHA (Agence Européenne des produits chimiques) du CSTEE (Comité Scientifique sur la Toxicité, l'Ecotoxicité et l'Environnement de l'Union Européenne), ainsi que d'autres agences environnementales, en particulier celles de l'US EPA, et de l'OCDE, sont prises en compte dans cette étude, destinée à préciser les particularités des analyses des risques liés aux éléments traces dans un contexte local.

AVERTISSEMENT

Les valeurs numériques caractéristiques des éléments figurant dans ce texte, telles que les valeurs toxicologiques de référence, sont sujettes à des révisions périodiques par les organismes qui les publient. Le lecteur est donc prié, avant de les utiliser, de vérifier que les valeurs citées et datées sont toujours valables en se référant aux sources.

Pour la bonne compréhension de ce texte, le lecteur se reportera utilement aux publications du CNEEIC « Propriétés environnementales des substances » (Edition 2009) Les règles de détermination des PNEC et des normes de qualité environnementales se trouvent dans la publication du CNEEIC : Chapitre II : Evaluation de l'impact sur la Santé et l'Environnement des sites industriels : Détermination des normes de qualité environnementales (Edition 2010)

Les méthodes générales de l'analyse des risques sont exposées dans le Chapitre I : Evaluation de l'impact sur la santé et l'environnement des sites industriels (Edition 2010)

1. GENERALITES

Les éléments traces appartiennent à différentes familles de substances, à base de métaux ou de métalloïdes en faibles ou très faibles quantités, dont la caractéristique principale est la persistance « intrinsèque » dans le milieu, les substances n'étant ni créées, ni dégradées dans l'environnement. Mais elles peuvent par contre changer de forme physique ou chimique, et de valence, sous l'influence de réactions chimiques et/ou biologiques ; on compte environ 68 éléments traces.

Ces familles comprennent :

Les métaux alcalins

Les métaux de transition

Les alcalino-terreux

Les métalloïdes

Les éléments présents à plus de 0.1 % dans l'écorce terrestre ne sont pas considérés comme des éléments traces :

Oxygène	46,6%
Silicium	27,7%
Aluminium	8,13%
Fer	5%
Calcium	3,63%
Sodium	2,83%
Potassium	2,59%
Magnésium	2,09%

Chemical Composition of the Crust			
Compound	Formula	Composition	
		Continental	Oceanic
silica	SiO ₂	60.2%	48.6%
alumina	Al ₂ O ₃	15.2%	16.5%
lime	CaO	5.5%	12.3%
magnesia	MgO	3.1%	6.8%
iron(II) oxide	FeO	3.8%	6.2%
sodium oxide	Na ₂ O	3.0%	2.6%
potassium oxide	K ₂ O	2.8%	0.4%
iron(III) oxide	Fe ₂ O ₃	2.5%	2.3%
water	H ₂ O	1.4%	1.1%
carbon dioxide	CO ₂	1.2%	1.4%
titanium dioxide	TiO ₂	0.7%	1.4%
phosphorus pentoxide	P ₂ O ₅	0.2%	0.3%
Total		99.6%	99.9%

Les éléments sont dits traces lorsque leur concentration dans le sol est inférieure à 1 g par kilo de matière sèche. Certains écosystèmes sont naturellement très riches en éléments métalliques alors que d'autres le sont moins. Les éléments traces qui retiennent l'attention sont ceux qui sont toxiques pour l'homme ou l'environnement à faible dose. Cette liste comprend As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Tl, U, Zn. De nombreux éléments traces dans les sols proviennent également de retombées atmosphériques diffuses : le tableau ci-dessous indique quelques flux mesurés (les retombées de plomb dues principalement à l'usage de plomb dans l'essence ont été supprimées en 2000 en Europe)

Table 3. Flux atmosphériques annuels de déposition totale en milieux urbain et rural ($\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)

Lieu	Type	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Région parisienne	Urbain					Ce travail
• Chatou		0.34	7.9	32.5	71.1	
• Créteil		1.09	24.7	39.1	112.9	
• Paris		0.20	9.4	30.5	46.1	
• Fontainebleau		0.08	2.6	2.7	16.5	
Région parisienne	Urbain (moy)	1.39	–	36.1	85.0	Granier (1991)
Pays-Bas	Urbain	0.66	5.8	15.0	23.0	Van Daalen (1991)
Inde	Urbain	0.22	29.6	26.6	104.8	Tripathi <i>et al.</i> (1993)
Belgrade	Urbain (moy)	–	17.9	23.0	44.2	Vukmirovic <i>et al.</i> (1997)
Hambourg	Industriel (moy)	0.99	96.4	56.6	132.5	Dannecker <i>et al.</i> (1990)
France	Côtier	0.33	2.6	3.7	–	Chester <i>et al.</i> (1990)
France	Côtier (moy)	0.07	2.2	3.3	80.3	Migon <i>et al.</i> (1997)

Source : Thèse S.Garnaud CEREVE (1999)

Certains éléments traces sont apportés par des vecteurs liés aux pratiques agricoles, à la circulation automobile, aux combustibles fossiles, ou à l'alimentation

Les engrais phosphatés entraînent un apport de **cadmium** aux sols cultivés. Des éléments traces sont apportés par les traitements phytosanitaires : **Zn, As, Pb, Cu**, ou apportés par l'épandage de boues d'épuration : **Zn, Hg, Pb, Cu**. Les lisiers épandus apportent également des éléments traces : **Cd, Cr, Co, Cu, Zn**. Un lisier de bovins peut contenir plus de 1 ppm de cadmium, dont l'origine se trouve dans le fourrage, la nourriture, et les suppléments alimentaires (Zn, Co, Cu, Mn, Se...). Tous ces éléments s'ajoutent au fond géologique ; On a également mesuré l'impact dans les sols de la circulation sur les concentrations de **Cd, Pb, Cu, Zn** qui se mesurent sur environ 30 mètres au droit de la voie de circulation. Les pneumatiques et les freins seraient à l'origine d'émissions de

Pb, Cd, Ni, Cr. Les échappements automobiles contiennent du Cr, Ni, Pb, selon les études d'impact des autoroutes. La combustion des énergies fossiles est responsable de nombreuses émissions d'éléments traces variables selon le combustible : Pb, Cd, Zn, V, Cu, Cr, Ni, Hg, Se, As.

L'alimentation est une source importante d'exposition aux métaux : on estime que 95% de l'exposition de l'homme au cuivre provient de sa nourriture. (US EPA 2004) L'exposition au **mercure** est principalement due à la consommation du poisson de mer ou autres espèces marines. Poissons et fruits de mer, produits ou compléments alimentaires à base d'algues, contiennent des quantités notables d'**arsenic** : des valeurs fixes d'arsenic inorganique de 0,03 mg/kg dans le poisson et de 0,1 mg/kg dans les fruits de mer ont été considérées comme réalistes dans le calcul de l'exposition alimentaire chez l'homme (EFSA2009) La moyenne de l'exposition alimentaire au **cadmium** dans les pays européens a été estimée à 2,3 µg/kg de masse corporelle par semaine, mais les végétariens peuvent absorber 5,4 µg/kg.par semaine (EFSA 2007) Aux 23 µg par jour provenant de l'alimentation, il faut ajouter 1 à 5 µg pour les fumeurs et 0,02 à 0,03 µg pour l'air respiré. **L'arsenic et l'uranium** sont souvent présents en doses notables dans les eaux souterraines. Du fait de leur présence dans l'environnement en bruit de fond, les éléments traces ont une dose d'exposition même sans pollution particulière. Voir Chapitre 9.

2. DIFFERENCES FONDAMENTALES DE COMPORTEMENT ENVIRONNEMENTAL ENTRE ELEMENTS TRACES ET MATIERES ORGANIQUES

Le comportement de ces éléments dans l'environnement est très différent de celui des substances organiques et plus complexe : une adaptation des méthodologies de l'analyse des risques est donc nécessaire. Le rapport de l'US EPA « Framework of metal risk assessment » Report EPA 120/R-07/001 (2007a) fait le point sur ces adaptations. Le Technical Guidance Document de l'Union Européenne, (TGD) signale les adaptations nécessaires dans son Annexe 4-VIII(2008). Le CSTEE (1999) écrit : « *les métaux et les substances organiques présentent des différences fondamentales vis-à-vis de leurs dangers et risques respectifs pour l'environnement aquatique. Ils doivent donc être traités en groupes indépendants, en utilisant si possible des approches similaires* ». « **L'utilisation des PNEC selon le TGD en application directe n'est pas appropriée pour les métaux.** Le CSTEE a déjà considéré comme acceptables des valeurs vingt fois supérieures pour l'arsenic à celle proposée dans le rapport » (Voir tableau 21) L'European Chemicals Agency a proposé en 2008 des aménagements qui tiennent compte de ces remarques. Ces aménagements sont explicités dans le document ECHA Appendix R7-13-2 (2008) Environmental risk assessment for metals and metal compounds ou dans le TGD Annex 4-VIII (2008), et peuvent donc être appliqués pour une analyse de risques locale.

Des éléments sont essentiels aux organismes vivants

Quelques éléments, comme le cuivre, le sélénium, le zinc ou le fer, sont essentiels aux organismes vivants, et particulièrement à l'homme, parce qu'ils sont nécessaires à la structure moléculaire du vivant et de nombreuses coenzymes. Par exemple, le sélénium est présent dans une glutathion peroxydase, enzyme participant à la destruction des substances réactives de l'oxygène dans les tissus, évitant ainsi la promotion de cancers par le stress oxydant et les radicaux hydroxyles. Une liste complète des éléments essentiels est donnée par l'US EPA (2007) ou le National Research Council (1998) : **Fe 2 et 3, Cu 0, 1, 2, Zn 2, Cr 3, Co 2, 3, Mn 2, 4, Mg 2, Se 2, 4, 6, Mo 4, 6.** (Voir Tableaux 8 et 15). Les éléments suivants sont considérés comme **oligo-éléments essentiels** pour les plantes : Fer (Fe), Manganèse (Mn), Bore (B), Zinc (Zn), Molybdène (Mo) et Cuivre (Cu). Tandis que le Calcium (Ca), le Magnésium (Mg) et le Soufre (S) sont des **éléments secondaires**.

Cependant, au-delà d'une certaine concentration, les éléments essentiels deviennent toxiques. D'autres éléments traces (comme le mercure, le plomb, le cadmium) n'ont pas de rôle biologique apparent et sont toxiques même à de faibles concentrations. Mais **les espèces vivantes peuvent s'adapter** à leur environnement, et notamment aux concentrations naturelles en métaux, variables suivant les lieux. La variabilité de ces concentrations naturelles contribue ainsi à la diversité des milieux. (INERIS 2004). Et contrairement aux substances organiques, les métaux sont infiniment persistants, et la demi-vie dans un compartiment n'a pas de signification, sauf pour les radioéléments. Mais si les métaux sont persistants par nature, leur forme dans l'environnement est

très variable, et cette forme influence les propriétés environnementales. D'autre part « *les organismes vivants ont « appris » à vivre en présence de métaux, à en profiter même, en les incorporant dans leur métabolisme (ex. : comme coenzymes ou comme cofacteurs). Plusieurs métaux traces sont biologiquement essentiels. Leur présence dans le milieu ambiant est une condition nécessaire à la vie et leur bioaccumulation est un phénomène tout à fait naturel – il n'en sera pas ainsi pour les contaminants organiques.* » (E. Pelletier et P.G. C. Campbell 2008)

Pour cette raison, on a développé la notion de « risque ajouté », mais cette notion ne fait pas l'unanimité des experts. La tendance actuelle est d'utiliser les concentrations totales affectées d'un facteur de biodisponibilité.

La notion de risque ajouté

La notion de risque ajouté a été développée par le RIVM pour la définition des « maximum permissible concentration », MPC, analogues aux PNEC, et elle dérive de l'idée que les substances naturelles dans les sols sont souvent indispensables à la biodiversité et peuvent être des nutriments, et que les apports géologiques sont moins biodisponibles que les apports anthropiques. Cette approche concerne les éléments traces.

Pour l'application de l'article 16 de la Directive Cadre sur l'Eau, qui impose aux Etats membres de définir des seuils de qualité pour les substances prioritaires, il a ainsi été décidé de prendre en compte les concentrations naturelles des métaux (Lepper, 2002) (EAF *on priority substances*, 17-18 novembre 2003, Bruxelles). Pour les métaux inscrits sur la liste des substances prioritaires (**cadmium, plomb, mercure, nickel**) il est proposé d'établir les seuils de qualité par la méthode dite du risque ajouté.

Cette méthode, initialement proposée par Struijs *et al.* (1997) puis Crommentuijn *et al.* (2000), a été développée aux Pays Bas où il a été constaté que la plupart des concentrations en métaux mesurées dans l'environnement étaient supérieures aux normes de qualité déterminées par des essais de laboratoire. La méthode du risque ajouté tient compte des concentrations naturelles en métaux, supposées beaucoup moins biodisponibles que les apports anthropiques, de l'adaptation des espèces aux concentrations naturelles, et propose de déterminer les apports à ne pas dépasser.

La norme de qualité (QS : *Quality Standard*) est alors calculée comme étant la somme de la concentration naturelle (Cb : *Background Concentration*) et de la concentration maximale ajoutée dans l'environnement (MPA : *Maximum Permissible Addition*) :

$$QS = Cb + MPA$$

Plus généralement la relation peut s'écrire, selon Struijs et al (1997) :

$$QS = (1-\alpha) Cb + \beta PNEC$$

α tend vers 0 lorsque les concentrations naturelles sont faiblement biodisponibles

β tend vers 1 lorsque les conditions des tests de laboratoire favorisent la biodisponibilité.

Cette intervention de la biodisponibilité a progressivement disparu du concept, et c'est le point qui fait débat aujourd'hui.

Actuellement dans le cadre de la détermination des normes de qualité environnementale, la MPA est déterminée comme une PNEC, selon les guides techniques européens établis en support de la réglementation sur les substances chimiques. Les analyses de risques réalisées suivant le Technical Guidance Document de l'Union Européenne (TGD) dans les années passées (cadmium, mercure, zinc, plomb, nickel..) n'ont pas toujours appliqué le principe du risque ajouté, et l'application de ce principe n'est pas systématique, en dehors des Pays-Bas, inventeurs du concept.

Le CSTE (Comité Scientifique sur la Toxicité, l'Ecotoxicité, et l'Environnement de l'Union Européenne), fait remarquer que le UE Risk Assessment Report Cadmium (ECB) a été réalisé sur la base des concentrations totales dans l'environnement, et non sur la base du « risque ajouté » et que ce choix est approprié pour les éléments non essentiels tels que le cadmium. (Opinion of CSTE on the UE RAR Cadmium 2004) Il semblerait donc que pour le CSTE la notion de risque ajouté soit à réserver aux éléments « essentiels » qui bénéficient de mécanismes homéostatiques (voir 3. Bioaccumulation) Il y a en Europe plusieurs points de vue sur le concept de « risque ajouté ». Le débat porte aussi sur la plus ou moins grande disponibilité des concentrations géologiques naturelles. La Circulaire du Ministère de l'Environnement du 10 décembre 1999 relative aux études de sols réfute la notion de risque ajouté :

« Le critère d'appréciation des doses auxquelles sont exposées les personnes est que celles-ci, en tenant compte des apports de l'environnement, doivent être inférieures à la dose admissible. » Mais la Circulaire ne précise pas le mode de détermination des doses d'exposition, « compte tenu des apports de l'environnement »

Le CSTE estime que c'est la fraction biodisponible de la concentration totale qui doit être retenue, à la fois pour les concentrations prévisibles (PEC) et pour les PNEC, et pour l'évaluation du rapport PEC/PNEC.

« Le CSTE suggère que pour une analyse de risque applicable aux métaux, on établit, sur une base spécifique au site, ou au bassin, ou à la région, une PEC biodisponible et une PNEC biodisponible. Des méthodes existent pour évaluer cette biodisponibilité » (Opinion of the CSTE on the setting of EQS for the priority substances 2004) Le CSTE estime que « la connaissance sur la distribution géographique du fond géologique des métaux dans les systèmes aquatiques est insuffisante pour appliquer correctement le principe du risque ajouté. Ne pas tenir compte de la biodisponibilité aboutit à des estimations incorrectes des risques présentés par les métaux et ne permet donc pas l'établissement de normes de qualité scientifiquement fondées »

L'Institut Européen du Cuivre, qui a publié un « Voluntary Copper risk assessment report » consultable sur le site de l'ECHA, a choisi de considérer à la fois les effets et les expositions avec des concentrations biodisponibles.

Cette proposition est pertinente pour une étude locale, et elle est adoptée par l'ECHA (2008), et le TGD (2008). Elle suppose une évaluation fiable du degré de biodisponibilité de la substance dans l'environnement, et dans les tests de détermination des NOEC utilisées pour calculer la PNEC. Différentes méthodes ont été proposées pour ces évaluations, numériques, physiques, physico-chimiques ou biologiques. (Voir chapitre 2). Pour une étude générique comme les « risk assessment reports » de l'Union Européenne, on ne peut qu'utiliser des moyennes ou une distribution statistique, solution choisie par le Danemark pour le rapport Nickel. Le problème se

pose en particulier pour les sols, dont la nature variable influence considérablement la biodisponibilité. Pour une étude locale, l'ECHA et le TGD propose de tenir compte de la biodisponibilité selon une démarche progressive, du plus simple au plus complexe, entre risque potentiel, risque probable, et risque réel, en fonction du résultat de chaque étape.

Dans le document Annex 4-VIII du TGD « Environmental Risk Assessment and risk characterisation for metals and metal compounds (2008) la concentration totale est proposée lorsque le « background level » est faible par rapport à la PNEC. La méthode du risque ajoutée est proposée lorsqu'au contraire, la PNEC est plus basse que la concentration naturelle, « comme solution pragmatique », dit le texte. La méthode qui prend en compte la biodisponibilité est également citée comme méthode de « refinement » avec l'utilisation des concentrations totales, affectées d'un coefficient de biodisponibilité. Elle repose évidemment sur des bases scientifiques plus sûres, dans la mesure où l'évaluation de la biodisponibilité est fiable. Le document ECHA (2008) et le TGD Annexe 4-VIII proposent des méthodes pour ce « refinement » qui seront développées plus loin.

Les métaux se présentent sous de nombreuses formes dans l'environnement

Dans les milieux aquatiques, les métaux peuvent être présents sous formes **dissoute, colloïdale, et/ou particulaire**. En réalité, la « frontière » entre le soluble et l'insoluble est floue : la limite fixée à $0,45 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m} = 0,001 \text{ mm}$) est arbitraire. La figure 1 décrit une représentation du concept dissous/particulaire et donne quelques exemples de tailles d'entités habituellement rencontrées dans le milieu aquatique naturel.

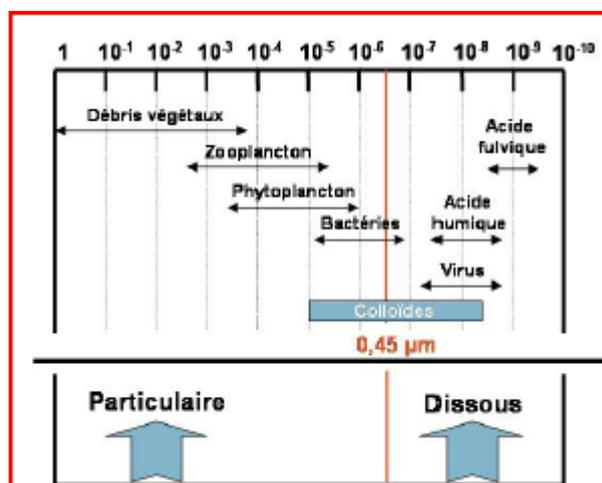


Fig. 1 Taille des particules dans le milieu aquatique (en mètre) (Lesven 2008, cité par Yue Zhou Université de Lille I, 2009)

Cette frontière floue entre le soluble et l'insoluble entraîne des distinctions nécessaires entre MES, colloïdes, et solution :

- la matière en suspension (MES ou phase particulaire): $> 1 \mu\text{m}$
- les colloïdes: entre 1 nm et $1 \mu\text{m}$ (donc les colloïdes passent partiellement le filtre de $0,45 \mu\text{m}$)

- la vraie solution: < 1 nm

Les métaux sont en général, sous forme dissoute dans l'eau, en ions plus ou moins hydratés, ou complexés. Ils peuvent être dans la portion cationique ou dans la portion anionique

Les ions métalliques cationiques ont une grande affinité pour les acides humiques, fulviques ou carboniques, ou autres acides de l'environnement, et forment donc des complexes, dont la biodisponibilité peut être faible, du fait de la taille des molécules. La matière organique des sols tend à immobiliser les polluants cationiques, adsorbés par les ligands organiques insolubles. Dans la plupart des milieux aquatiques, le plomb se trouve plus souvent associé à des complexes : carbonates, bicarbonates, sulfates... que sous forme d'ions libres Pb^{2+} . D'autres métaux se trouvent souvent sous forme de complexes Al^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} . L'arsenic, le sélénium, et le chrome, l'antimoine, le vanadium, le molybdène peuvent, en milieu aérobie, former des complexes associés à l'oxygène (oxyanions). En milieu oxydant, ils forment des chromates, vanadates, molybdates, arsénates, sélénates... Les principaux complexants regroupent les ions hydroxyles (OH^-) et carbonates (CO_3^{2-}) ainsi que la matière organique naturelle. La répartition du métal entre ces différentes formes est appelée « analyse de spéciation ».

Les phénomènes de complexation des métaux en solution ou en surface sont des mécanismes majeurs à la base de leur biodisponibilité. Les matières organiques naturelles et en particulier les acides humiques et fulviques, ont une grande capacité à complexer les métaux. Il en résulte que la fraction biodisponible d'un métal en rivière peut ne représenter que quelques pour cent de la concentration dissoute totale : 2% pour le zinc et le cadmium en Seine à Bougival, selon le PIREN Seine (2009)

Les métaux peuvent aussi être adsorbés sur les particules de carbone organique émis dans l'atmosphère sous forme d'aérosols. Les particules les plus fines adsorbent davantage les ETM.

La mobilité des métaux en phase aqueuse se traduit généralement par le passage de la forme colloïdale et particulaire à la forme dissoute.

Les proportions des différentes formes chimiques d'un métal dans un milieu dépendent des caractéristiques physico-chimiques de ce milieu : le pH, la teneur en matière organique et la nature de celle-ci, les teneurs en argile, en anions et cations, en oxydes de Fe, d'Al et de Mn, le potentiel redox, la dureté, la teneur en oxygène, la présence d'agents complexants. Ainsi, dans les sols acides en conditions oxydantes, les métaux sont plus mobiles et biodisponibles que dans les sols peu aérés, neutres ou alcalins. Seules certaines formes du métal (ions libres hydratés, certaines espèces inorganiques et organiques) peuvent être assimilables. **La forme sous laquelle se présentent les métaux influence donc fortement l'accessibilité, la biodisponibilité et finalement la toxicité.**

Les processus strictement physico-chimiques susceptibles d'influencer la biodisponibilité et le comportement chimique des éléments peuvent être divisés en deux groupes :

- Ceux favorisant l'immobilisation : adsorption par des ligands organiques insolubles, précipitation, par exemple sous forme de sulfures insolubles à partir de sulfures acides volatils

AVS, créés par l'activité microbienne sur les sulfates, échange ionique sur les minéraux argileux, agrégation de colloïdes et de particules ; Les sulfures précipitent efficacement Cu, Co, Cd, Ni, Pb, Zn. Le soufre inorganique présent dans les sédiments est généralement regroupé en deux grandes familles : les sulfures peu stables, labiles : (AVS : Acid Volatile Sulphides) et les composés plus stables, essentiellement la pyrite et le soufre élémentaire (CRS : Chromium Reducible Sulphur). La précipitation, qui est l'inverse de la dissolution, et l'adsorption, sont les phénomènes les plus importants pour les éléments traces dans les sols. Les AVS sont principalement des sulfures de fer FeS, et Fe₃S₄. Ils sont en général extraits par une solution chlorhydrique 1 M HCl. en même temps que les SEM Simultaneously Extracted Metal, qui sont des métaux bivalents : (Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, etc.). Les AVS forment avec les métaux des complexes qui ne sont pas biodisponibles. (Di Toro 1992) et leur présence affecte donc la biodisponibilité.

- Ceux favorisant leur mobilité et leur dispersion : formation de complexes solubles (majoritairement organiques), dissolution acide ou oxydo-réductrice de phases porteuses (argiles, oxyhydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium, minéralisation des matières organiques). (CETE Lyon 2007 F.Marseille)

Si la détermination de la biodisponibilité est déjà difficile pour les substances chimiques organiques, elle l'est particulièrement pour les métaux. Or le degré de biodisponibilité conditionne le niveau de toxicité, et la biodisponibilité ne peut être absente d'une analyse des risques présentés par des concentrations de substances dans l'environnement.

La concentration totale en métal ne permet donc pas d'évaluer les effets toxiques

La concentration totale en métal d'un sol, d'un sédiment, et même de l'eau, ne permet pas d'évaluer les risques potentiels liés à cette concentration. La concentration dans l'eau des pores est un meilleur critère pour les sols, avec l'hypothèse supplémentaire que le transfert à travers les membranes biologiques est proportionnel à l'activité de l'ion métallique libre en solution.

(L'activité d'un ion en solution est égale à sa fraction molaire multipliée par un facteur correctif γ sans dimension appelé coefficient d'activité, qui tient compte des écarts à l'idéalité de la solution. Lorsque la concentration tend vers 0 le coefficient d'activité tend vers 1. En pratique γ peut être pris égal à 1 pour des concentrations inférieures à 10⁻⁴ mole par litre) L'utilisation d'une concentration dissoute est le moyen le « plus rudimentaire » selon le TGD, de prendre en compte la biodisponibilité. Borchardt (1985) a montré que seulement 1% de la quantité de Cd dans la chair de moules a pour origine la voie particulaire. Les lombrics absorbent les métaux principalement à partir de la solution du sol et par la voie dermique (Vijver 2003). Mais l'utilisation des concentrations dissoutes surestime la biodisponibilité sauf s'il y a peu de matières organiques dissoutes dans le milieu, ce qui est en général le cas dans les essais d'écotoxicologie de laboratoire.

Kemp et Swartz (1986) ont fait circuler une solution de cadmium à travers différents sédiments, entraînant des concentrations différentes de cadmium dans les sédiments mais la même

concentration de l'eau interstitielle : ils n'ont relevé aucune différence statistique de réponse toxique sur les espèces testées.

Plusieurs études de laboratoire suggèrent que l'assimilation est proportionnelle à la concentration en ion libre et non à la concentration totale du métal en solution.

Le modèle de l'ion libre en solution a été décrit en détail par P.G.C.Campbell, et a été validé par de nombreuses expériences de terrain. « *Pour plusieurs métaux bivalents (ex.: Cd, Cu, Pb, Zn) et pour des milieux artificiels étudiés au laboratoire, il existe beaucoup d'évidence à l'effet que la réponse biologique provoquée par le métal dissous dépend de la concentration de l'ion métallique libre, Mz^+ . Pour un organisme aquatique donné, les effets biologiques d'un métal dissous vont également dépendre de divers autres facteurs environnementaux (ex.: pH, dureté, [Ca], alcalinité, matière organique dissoute).* (P.G.C. Campbell 1995). Le modèle de l'ion libre en solution considère que seules les espèces réactives à la surface des cellules (ions métalliques hydratés et complexes labiles) sont à prendre en compte pour évaluer la biodisponibilité. Cependant des écarts à cette règle peuvent être trouvés : Il suffit qu'un complexe métallique ML (L étant un ligand présent dans la phase aqueuse) réagisse avec la surface des cellules d'un organisme pour engendrer une réponse biologique non plus directement reliée à l'activité de l'ion libre (Mz^+) mais fonction des activités de Mz^+ et ML. Des complexes lipophiles tels que les xanthates, les dithiocarbamates, les dithiophosphates peuvent constituer ainsi des exceptions à la théorie de l'activité de l'ion libre du métal en solution, qui doit donc être confirmée par d'autres méthodes. Un deuxième groupe d'exceptions implique la formation de complexes hydrophiles avec des ligands assimilables de faible poids moléculaire comme les acides aminés, le citrate et le thiosulfate (Campbell, 1995) « *Il faut noter que le modèle de l'ion libre n'est pas le meilleur prédicteur pour tous les métaux* », écrit le TGD 2008.

(Les **ligands** sont des molécules ou anions, minéraux ou organiques, simples ou complexes, susceptibles de former des complexes avec des cations ou métaux. Autre définition plus générale : un ligand est une molécule ou une association de molécules qui s'associe à une autre entité chimique pour former un complexe plus important. Le ligand est dit « biotique » lorsque le complexe susceptible de former le complexe plus important appartient à l'organisme vivant).

D'une façon générale, on admet aujourd'hui ;

- que la toxicité d'un métal peut largement être corrélée à sa teneur en ion libre, c'est à dire à la quantité de métal ionisé libre en solution.
- que la complexation du métal par des composés inorganiques et organiques, comme par la matière organique, entraîne une diminution notable de sa toxicité en diminuant la concentration ionique libre et la biodisponibilité. Cependant, si la matière organique peut être absorbée par les organismes par ingestion, sa capacité à fixer les métaux devient au contraire un vecteur de la biodisponibilité, ce peut être le cas pour des organismes benthiques.
- que la dureté de l'eau peut modérer les effets toxiques pour les organismes en raison de la compétition entre le métal et les ions Ca^{+2} et Mg^{+2} au niveau des ligands biotiques des

organismes Voir figure 8. Dépendance de la toxicité du cuivre avec la dureté de l'eau pour les poissons. L'alcalinité joue le même rôle que la dureté mais ce sont les complexes du métal avec les carbonates qui limitent la biodisponibilité.

- que les plus importants des ligands des cations métalliques sont les carbonates, les ions hydroxydes OH^- et la matière organique. Tous entraînent une diminution de la capacité des cations à se lier aux ligands biotiques, diminuant donc leur activité toxique. (MERAG 2007) (INERIS 2009 K.Tack et al)
- que les tests de toxicité sont en général effectués avec une biodisponibilité importante, proche de 100%. L'US EPA (2007b) a fait étudier le rapport entre cuivre dissous et cuivre total dans les conditions des essais écotoxicologiques, et a trouvé un rapport de 96%.

Quelques définitions

Les termes extractibilité, mobilité, biodisponibilité, spéciation, sont souvent confondus. Il est donc utile de les définir :

L'extractibilité est la faculté d'un élément de passer en solution. Mais elle dépend de la nature de la solution d'extraction et de sa concentration, des conditions de mise en œuvre, rapport sol/solution, durée, mode opératoire, qui peut modifier la forme granulométrique du sol, et de l'état de l'élément.

La fraction disponible est la fraction du métal qui peut être extraite du substrat par voie chimique (extraction à l'eau ou par une solution de sel neutre, telle que CaCl_2 0,01M) ou physique (séparation de l'eau des pores, par centrifugation, dialyse, ultrafiltration...) Cette fraction est considérée comme représentative de la biodisponibilité potentielle. (ECHA 2008) Mais la dilution par une solution de sels neutres réduit la complexation et affecte les concentrations.

La concentration dissoute : elle est souvent assimilée à la fraction filtrée à 0,45 μm . Cependant, cette définition ne correspond pas à la fraction réellement dissoute, car dans le domaine 0,01 à 0,45 μm , des colloïdes associés au métal peuvent se trouver en suspension.

La biodisponibilité est la propriété d'une espèce chimique ou d'un élément présent dans un compartiment de l'environnement d'être plus ou moins facilement absorbé par les organismes vivants (végétaux, animaux, micro-organismes) On définit la fraction biodisponible de la substance en fonction de cette propriété. « *La biodisponibilité est le degré avec lequel les contaminants chimiques présents dans un sol, un sédiment, ou une eau peuvent être absorbés ou métabolisés par un récepteur écologique ou humain ou sont disponibles pour une interaction avec des systèmes biologiques* » définition de l'ISO 11074 (2005). La définition de l'ISO 17402 est la suivante pour la biodisponibilité dans les sols : « *degré auquel des substances chimiques présentes dans le sol peuvent être absorbées ou métabolisées par un récepteur humain ou écologique, ou être disponibles pour une interaction avec les systèmes biologiques.* »

Elle dépend des propriétés physiques et chimiques de la substance et des concentrations libres qui résultent de facteurs propres au milieu, tels la présence de matières organiques dissoutes ou en

suspension, qui captent une partie de la substance. On admet en général que la toxicité d'un métal nécessite le transfert du métal depuis l'environnement vers les récepteurs biochimiques situés sur ou dans les organismes pour lesquels cette toxicité est anticipée. Voir au chapitre 3 les méthodes d'évaluation de la biodisponibilité.

La mobilité est la capacité d'un élément de migrer, de passer d'une forme chimique à une autre, à changer de phase. Elle dépend parfois du temps (phénomène de vieillissement, ageing).

La spéciation est la caractérisation de la répartition de l'élément dans les différents compartiments du sol et de l'état chimique dans lequel il se trouve dans ces compartiments. (Ionisé, complexé, lié par covalence, etc....) Le terme spéciation est aussi utilisé en chimie pour désigner la forme chimique de l'élément, par exemple le degré d'oxydation (Cr VI, As V). Pour éviter les confusions le IUPAC attribue à la première de ces définitions le terme d'analyse de spéciation.

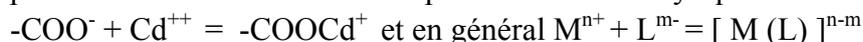
Ces concepts sont liés : la mobilité et la biodisponibilité dépendent de la spéciation et l'extraction est utilisée pour évaluer la mobilité et la spéciation. (C.Blanchard 2000)

Les complexes formés par les métaux avec la matière organique

Les ions métalliques peuvent réagir avec d'autres espèces pour former des associations ioniques ou moléculaires de structure plus complexe appelés complexes. On appelle complexe un ensemble ionique ou moléculaire formé d'ions ou de molécules, appelées ligands, qui se lient aux ions métalliques. Les ligands sont en général à caractère anionique ou neutre.

L'eau joue le rôle de ligand pour de nombreux ions métalliques. Ainsi l'ion Fe^{++} peut former avec l'eau le complexe $[Fe(H_2O)_6]^{++}$

Les acides fulviques (PM de 500 à 2000) et les acides humiques (PM de 2000 à 100000) sont des macromolécules possédant de nombreux sites de complexation et ils constituent des ligands naturels pour les ions métalliques en solution. Les acides humiques sont considérés comme des polyélectrolytes, c'est-à-dire qu'ils possèdent des charges négatives importantes dues aux différents groupes ionisés. Ces groupes fonctionnels sont carboxyliques aliphatiques, ou carboxyliques aromatiques, ou hydroxydes ou phénoliques. La fixation d'un ion métallique M peut se schématiser comme suit pour un site carboxylique



La taille de ce complexe, compte tenu de la masse molaire du ligand, peut le rendre inapte à traverser les membranes des organismes vivants. Il y a donc réduction de la biodisponibilité. La capacité protectrice de la matière organique dépend de ses caractéristiques propres : hydrophobie, taille des particules, biodégradabilité... (C. Gourlay *et al.* 2003) Inversement, le risque est augmenté pour l'exposition par ingestion de sédiments. A noter que lorsque plusieurs métaux sont présents, il peut y avoir compétition pour la formation de complexes avec le ligand. Ainsi, la présence de fer et d'aluminium modifie la complexation du cuivre. Tous les complexes ne confèrent pas une capacité protectrice : on admet que les complexes cinétiquement labiles sont biodisponibles.

Les AVS (« Available Volatile Sulphides ») et leurs effets

Les AVS (*Acid Volatile Sulphides*), ou sulfures volatils à l'acide, sont les composés soufrés labiles (S^{2-} , FeS , $FeHS^+$, Fe_3S_4 , etc.) obtenus par extraction en milieu acide chlorhydrique 1M à froid. La même extraction entraîne les métaux SEM : « *Simultaneously Extractible Metals* » qui sont les métaux divalents (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} etc.) obtenus au cours de l'extraction.

De nombreuses études montrent qu'il est possible de prédire l'absence de toxicité d'un sédiment en fonction du rapport entre ΣSEM (représentant la somme des différents métaux extraits) et AVS ou de la différence entre ΣSEM et AVS. En particulier, lorsque le rapport molaire entre ΣSEM et AVS est inférieur à 1 la biodisponibilité des métaux est réduite par les AVS, comme le montre la figure 2, et la toxicité est réduite. On explique ce résultat par le fait que tant que les AVS sont en excès, les métaux se trouvent sous forme de sulfures non biodisponibles :

$\Sigma SEM/AVS < 1$ ou $\Sigma SEM - AVS < 0$: les métaux sont potentiellement tous associés aux sulfures dans la phase particulaire et aucune toxicité n'est généralement attendue dans ces sédiments.

$\Sigma SEM/AVS > 1$ ou $\Sigma SEM - AVS > 0$: la fraction métallique est en excès par rapport à la fraction d'AVS. La capacité de séquestration du sédiment est dépassée et le sédiment peut être toxique, comme le montre la figure 2 où des tests sur des organismes de sédiments ont été collectés. (A. Joy et al 2002) (M. Coquery et al INERIS 2004)

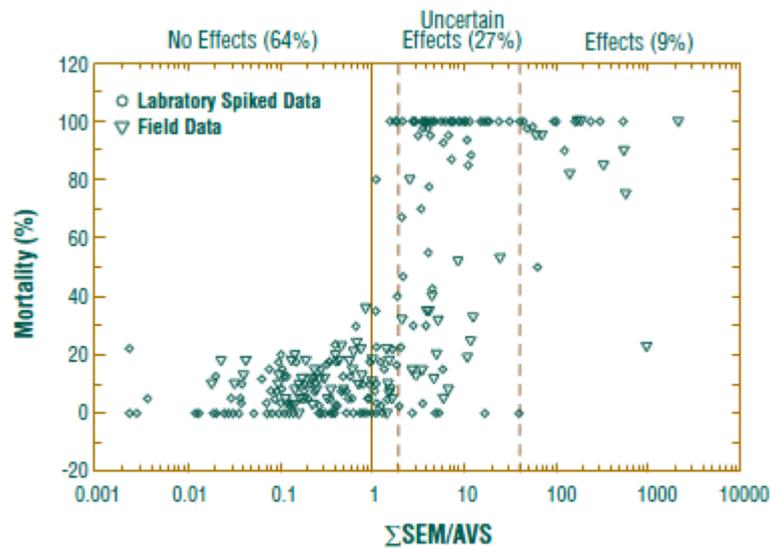


Figure 3

Mortality vs. $\Sigma SEM/AVS$ (Di Toro et al. 2000)

Fig 2 L'effet du rapport SEM/AVS sur la mortalité d'organismes benthiques.

Source : Di Toro et al 2000, cité par A.Joy et al *HydroQual* (2002)

Si un rapport inférieur à 1 permet d'anticiper la non toxicité du sédiment, un rapport supérieur à 1 ne permet pas de conclure à la toxicité. Sur 158 sédiments analysés dont la différence $\Sigma SEM - AVS$ est inférieure à 1, 98,1% n'étaient pas toxiques. Sur 174 sédiments avec $\Sigma SEM - AVS$ supérieure à 1, 58% se sont révélés toxiques (US EPA 2005).

Le rapport INERIS (2004) indique que la fraction d'AVS est en général faible dans les sédiments de surface (zone oxic) et que l'hypothèse selon laquelle les AVS piègent les SEM n'a donc pas lieu d'être dans cette zone. Le rapport SEM/AVS est alors toujours très largement supérieur à 1. On peut expliquer ce phénomène par la présence d'oxygène qui oxyde les AVS. Le TGD (2008) propose une correction pour AVS pour les sédiments. (Voir en 5)

Il faut également remarquer que les complexes des métaux avec les AVS peuvent être ingérés par les espèces pour lesquelles cette voie de pénétration existe.

3. LES METHODES D'ESTIMATION DE LA BIODISPONIBILITE

« Les métaux font partie des substances dont il faut mesurer les concentrations dans les milieux aquatiques pour évaluer leurs niveaux de contamination et par là même leur impact écologique potentiel. Pour cela, bien que la réglementation actuelle ne l'impose pas, il nous semble indispensable de mesurer les métaux biodisponibles, c'est-à-dire susceptibles d'interagir avec les organismes vivants. » (PIREN Seine D.R. Thévenot 2009)

L'estimation de la biodisponibilité peut faire appel à 3 types de méthodes possibles :

- Les modèles théoriques numériques
- Les méthodes expérimentales physiques ou physico-chimiques
- Les méthodes expérimentales biologiques

Avec la directive cadre européenne sur l'eau de 2000, c'est à l'aune de « l'état écologique » des cours d'eau qu'est évalué le niveau de contaminants admissible. Cette évolution amène de facto à prendre en compte la biodisponibilité des micropolluants. (PIREN Seine D.R. Thévenot 2009)

L'analyse de risques locale peut facilement prendre en compte la biodisponibilité car les paramètres qui la déterminent sont directement mesurables.

Les modèles théoriques numériques

Le Biotic Ligand Model:

L'US EPA a élaboré des modèles dits BLM pour Biotic Ligand Model. Les BLM sont des modèles qui permettent d'obtenir une estimation de la toxicité aiguë des métaux vis à vis des organismes aquatiques en fonction de certains paramètres caractéristiques d'un environnement donné (pH, matières organiques dissoutes, dureté, principaux cations en compétition, activité des cations Ca, Mg, Na, alcalinité, principaux anions Cl^- , SO_4^- etc.) carbone inorganique dissous, etc. Les matières organiques dissoutes sont assimilées pour 50% à l'acide fulvique ou humique, et on suppose que les 50% restants n'ont pas d'affinité pour le métal.

L'une des hypothèses fondamentales des BLM est que le système (eau et organisme vivant) est à l'équilibre. Cette hypothèse permet d'adopter une démarche similaire à celle utilisée en modélisation de spéciation chimique classique, c'est-à-dire l'utilisation de constantes d'équilibre thermodynamiques. Ces dernières sont calculées pour caractériser les réactions de complexation entre le métal et des ligands inorganiques (ex. OH^- , CO_3) ou organiques (acides humiques et fulviques) mais aussi les réactions entre le métal et le ligand biotique (ex. sites récepteurs, à la surface des branchies de poisson). L'espèce biologique fait donc partie du système étudié et c'est son originalité.

(Ces modèles sont décrits dans le document INERIS 2003 Le Goff et Bonnomet)

Mais l'US EPA elle-même considère ce développement comme inachevé (US EPA 2007)

« Une des faiblesses du BLM est qu'il ne prend pas en compte la capacité de l'organisme cible à s'acclimater et à modifier sa prise en charge des métaux au fil du temps ». (Michel Lavoie INRS)

Capsule n°9 Octobre 2010) En outre, le modèle ne prend en compte que l'exposition dans l'eau, ce qui fait l'impasse sur les effets d'une éventuelle ingestion de contaminant, par exemple via la nourriture, ce qui suppose que ces effets sont négligeables.

Les BLM ne prennent pas en compte les effets toxiques chroniques, sauf le modèle cuivre et zinc, et ils ne sont développés que pour un nombre très réduit d'éléments. (Cuivre, Argent, zinc, et en développement pour nickel, plomb) Le « European Copper Institute » en a fait un usage extensif dans son « voluntary risk assessment Copper » avec l'approbation du Comité d'Experts Européens pour les substances nouvelles et existantes. L'US EPA utilise ce modèle pour définir les normes de qualité des eaux pour la protection de la vie aquatique, développement achevé pour le cuivre.

Les autres modèles

D'autres méthodes théoriques ont été développées à l'aide de modèles numériques, tels que MINEQL de Westall et al (MIT 1976) et Schecher et Mac Avoy (1994) ou **MINTEQA2** de Brown et Allison (1987), (ou Visual MINTEQA2). Le document INERIS 2004 : « Analyse critique des méthodologies pour la détermination et l'application de normes de qualité environnementales pour les métaux » (M.Coquery et al) cite les principales méthodes et modèles en soulignant leurs avantages et inconvénients.

L'activité de l'ion métallique en solution, représentative de la biodisponibilité, peut être obtenue par un **modèle de spéciation** tel que **WHAM VI** : Windermere Humic Aqueous Model de Ed.Tipping (1998) (Centre for Ecology and Hydrology CEH, UK) Ce modèle fait l'hypothèse que 30% du carbone organique est sous forme d'acide humique, 30% sous forme d'acide fulvique, et que 40% ne présentent pas d'affinité avec le métal. Les entrées sont les concentrations en Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Cl, NO₃, SO₄, Ca, K, Mg, Na, pH et la concentration en carbone organique dissous COD. Les sorties sont l'activité libre de l'ion métallique en solution, caractéristique de la biodisponibilité ; et la liste de tous les complexes organiques et inorganiques anticipés. Ce modèle calcule les équilibres de spéciation chimique pour les eaux de surface, les eaux souterraines, les sédiments et les sols, lorsque la spéciation est contrôlée par la matière organique (acides humiques et fulviques). Le Centre for Ecology and Hydrology, a développé récemment un modèle **WHAM-FTOX** semblable au modèle BLM en ce sens qu'il incorpore l'organisme biologique dans le modèle. Un modèle de spéciation analogue à WHAM VI a été développé par R.C.Santore et C.T.Driscoll, sous le nom de **CHESS** pour « Chemical Equilibrium in soils and solutions », disponible chez Water Resources Engineering HydroQual sur le site www.hydroqual.com Le modèle **FIAM** pour « Free Ion Activity Model » a été développé pour expliquer la corrélation entre l'activité de l'ion métallique libre en solution et les effets biologiques observés, suivant l'hypothèse de Campbell.

Les modèles WHAM sont accessibles au Centre for Ecology and Hydrology, (CEH campus de l'Université de Lancaster UK) http://windermere.ceh.ac.uk/aquatic_processes/wham/index.html

Le BLM Windows Interface version 2.2.3 est accessible chez Water Resources Engineering HydroQual sur le site www.hydroqual.com/wr_blm.html

Le modèle MINTEQA2 de l'US EPA, appelé aussi Visual MINTEQ, est disponible sur le site <http://www.epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.htm>

Le rapport INERIS DRC 03-46822 de F. Le Goff et V. Bonnomet (2004) « Devenir et comportement des métaux dans l'eau. Biodisponibilité et modèle BLM » décrit les différents modèles mentionnés. Il faut toutefois souligner que si les modèles reproduisent assez bien les résultats en laboratoire, ils peuvent s'avérer décevants en application dans le milieu naturel (E. Pelletier et P.G.C. Campbell 2008). La référence Sigg et al (2006) compare les résultats obtenus par différentes méthodes. Des méthodes expérimentales ont été développées, qui peuvent s'avérer plus fiables, et qui permettent de valider les résultats des modèles. (Voir plus loin). L'ECHA et le TGD admettent l'usage des modèles comme « raffinement » de l'estimation de la biodisponibilité des métaux.

La matière organique dissoute

Les acides humiques constituent la majeure partie de la matière organique dissoute dans les eaux de surface. Ils proviennent de processus de polymérisation naturelle dans les sols. Sous l'effet de l'activité bactérienne et du pH souvent acide des sols, les polymères végétaux à longue chaîne constitutifs des plantes (principalement de la cellulose) sont petit à petit élagués de leurs groupements fonctionnels oxygénés, azotés, et vont polymériser avec d'autres molécules organiques au même stade de décomposition, sous l'action d'enzymes bactériennes et des conditions du milieu, pour former les acides humiques. Leur composition chimique est variable, (C entre 40 et 60%, O₂ entre 30 et 50%, N entre 0 et 8%, H entre 2 et 3%). On les définit seulement par leur masse molaire élevée, plus de 5000 g/mol, comprenant de nombreux groupes aromatiques, et des propriétés de polyélectrolytes.

Ils sont entraînés dans les eaux de surface par le lessivage des sols par les pluies. Leur rôle dans les systèmes aquatiques est important car ils possèdent de nombreuses propriétés de complexation notamment vis-à-vis des métaux et éléments traces en général, et de nombreux polluants organiques, et ils interviennent donc fortement dans la biodisponibilité. (R. Huchon 2006 Université. Claude Bernard Lyon). Le carbone organique dissous peut représenter 90% du carbone organique total des rivières. Pour les essais de laboratoire, on utilise le PAHA « Purified Aldrich Humic Acid » fourni sous forme de sel de sodium par la firme Aldrich Chemicals (USA) Mais on peut aussi extraire les acides humiques d'un échantillon local par des résines spécifiques. DAX 8 ou XAD 4.

Les méthodes expérimentales physiques ou physico-chimiques d'estimation de la biodisponibilité

Différentes techniques analytiques permettent d'estimer la fraction de métal disponible dans l'eau des pores d'un sédiment ; Ces méthodes sont **électrochimiques**, ou bien elles utilisent des

techniques de séparation, tels que la **diffusion en films minces**, complétées par des modes de détection classiques, L'eau interstitielle peut aussi être obtenue par **centrifugation** suivie de filtrations. Pour le sédiment anaérobie, ces opérations doivent être conduites sous azote pour éviter des précipitations. Mais la centrifugation détruit la structure du solide et risque donc de modifier la mobilité de l'élément. L'extraction à l'eau déminéralisée ou avec des sels dilués (NaNO₃, CaCl₂, NH₄NO₃) permet également d'extraire l'eau interstitielle du sol et d'estimer la concentration totale du contaminant présent dans la solution du sol. (Voir plus loin)

Des **dialyseurs** in situ, appelés aussi *peepers*, peuvent aussi caractériser la partie soluble du métal dans l'eau interstitielle. La plupart des complexes métalliques avec la matière organique naturelle, non biodisponibles, ne sont pas dialysables. L'ultrafiltration est plus rapide que la dialyse, mais peut modifier les équilibres de complexation et la mobilité.

Des méthodes chimiques, tels que l'extraction par de l'acide chlorhydrique de concentration molaire, supposée libérer les métaux labiles, donc biodisponibles, appelés SEM Simultaneous Extractible Metals sont également proposées (J. Harmsen 2007) Mais ces métaux peuvent former avec les AVS des complexes non biodisponibles.

Des méthodes expérimentales, également applicables aux eaux de surface sont utilisables pour déterminer **l'activité de l'ion libre en solution**, en particulier les techniques basées sur la diffusion des ions présents dans les eaux interstitielles à travers des films minces placés dans les sols ou sédiments : **la DET (diffusive equilibrium in thin film)** et **la DGT (Diffusive Gradient in thin film technique)**. (Zhang and Davison 2001) Ces techniques utilisent les propriétés de diffusion des ions métalliques présents dans une eau interstitielle, dans un hydrogel et une résine échangeuse d'ions chélatante. Le module d'échantillonnage comprend 3 couches : une membrane filtrante, une couche de diffusion en hydrogel, en général en polyacrylamide, une couche d'hydrogel-résine. Cette dernière est choisie pour sa sélectivité vis-à-vis des ions libres ou faiblement complexés (en général ; CHELEX 100). Les métaux s'accumulent sur la résine à une vitesse proportionnelle à la concentration en métaux labiles dans la solution. Les modules sont utilisables au laboratoire et in situ dans l'environnement, y compris dans les eaux de surface, ce qui permet des corrections de biodisponibilité dans l'utilisation des résultats des tests, et dans le milieu naturel. L'accumulation dans la résine permet de doser des concentrations supérieures à la limite de détection, alors que la concentration biodisponible est souvent très inférieure à cette limite (la concentration biodisponible peut être très inférieure à la concentration totale) La concentration en métal labile ainsi obtenue est supérieure à la concentration en ion libre, car certains complexes métalliques peu stables se dissocient dans le gel de diffusion, libérant des formes cationiques qui sont piégées sur le gel. En outre les résines complexantes ont une affinité plus forte pour les métaux que les complexes naturels et la biodisponibilité est donc surévaluée, ce qui est protecteur.

Le gel contenant la résine est élué en milieu acide, par exemple par l'acide nitrique 1M, et l'éluat analysé par des moyens classiques.

La DGT sépare donc les ions métalliques dissous labiles, c'est-à-dire les ions libres, les complexes inorganiques et les complexes organiques peu stables, réputés bioaccumulables. Le pouvoir de séparation est une caractéristique du module.

Autre technique : la **Donnan Membrane Technique (DMT)**. Elle est fondée sur le principe de l'effet Donnan : une membrane chargée négativement est utilisée afin de séparer par leurs charges les cations et les complexes de charge négative. Une technique qui peut être utilisée pour mesurer simultanément plusieurs concentrations en **ion métallique libre** à partir d'une procédure simple. De plus, les interférences dues aux autres espèces en solution sont faibles comparées aux autres techniques de spéciation (Temminghoff *et al.* 2000). Les applications de la DMT vont de la mesure de concentration en métal libre dans des solutions synthétiques (Oste *et al.* 2002, Weng *et al.* 2002) à la mesure de la concentration en métal libre dans les eaux de sols (Weng *et al.*, 2002 ; Cances *et al.*, 2003). Une modification de la DMT a permis de mesurer la concentration en métal libre *in situ* dans les eaux de surface (Kalis *et al.*, 2006) (M.A.Pétre 2008)

Le laboratoire National de Référence pour la surveillance des milieux aquatiques (Aquaref) a publié des fiches de méthodes validées pour les DGT :

Fiche MO1 Echantillonneurs passifs. Utilisation et validation de l'outil DGT pour les métaux (Cemagref) http://www.aquaref.fr/methodes_validees

La référence L.Sigg (2006) compare les résultats obtenus dans l'analyse de la biodisponibilité du cuivre, du nickel, du zinc, du cadmium, et du plomb, par différentes techniques dans les eaux de surface.

La référence B.Pernet-Coudrier (2008) étudie l'influence de la matière organique dissoute sur la biodisponibilité des métaux, et compare des réponses de toxicité EC50 vis-à-vis des daphnies en présence et en l'absence de matières organiques dissoutes. La fiabilité de la DGT est confirmée par cette étude, comme le montre la figure 3 ci-dessous

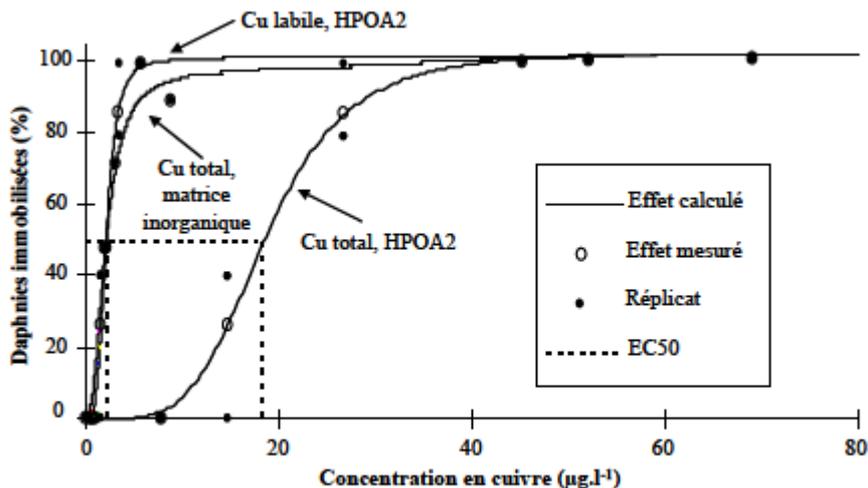


Figure 7 : Courbes doses-réponses du cuivre exprimées en cuivre labile (DGT) et en cuivre total en matrice inorganique et organique (HPOA2)

Fig. 3 : Ce graphique comprend 3 courbes : la réponse de toxicité, en % de daphnies immobilisées, pour des solutions de cuivre contenant 2 mg/l de carbone organique. (Cu total,

HPOA2) la réponse de toxicité pour une matrice inorganique, supposée 100% biodisponible, et la réponse de toxicité pour la concentration biodisponible suivant DGT. On constate que la valeur de EC50 en présence de MOD est de 18 µg/l alors qu'elle est de 3 µg/l pour la matrice inorganique. Et que la réponse donnée par la DGT est du même ordre, ce qui valide la méthode pour le cuivre.

Source : B. Pernet-Coudrier (2008)

La référence D.Ferreira (2009) étudie la biodisponibilité du cuivre par plusieurs méthodes et constate : « Sur l'ensemble des biotests, on constate que l'ajout progressif de ligands organiques (concentrations variant 1 à 5 mg de carbone par litre pour le COD), réduit la fraction de Cu labile en solution : le rapport [Cu labile]/[Cu dissous] varie de 0.63 à 0.06 pour la technique DGT . Le cuivre labile étant réputé biodisponible, on constate une forte influence de cet ajout sur la biodisponibilité (qui dépend d'ailleurs de la nature du ligand)

Les méthodes par extraction pour évaluer les fractions labiles des sols.

De nombreux agents d'extraction ont été utilisés pour évaluer les fractions labiles des métaux dans une structure solide. La plupart utilisent un seul agent d'extraction : L'ECHA (2008) préconise le CaCl₂ 0,01M. pour évaluer la concentration de la solution des pores. F.Degryse (2009) fait remarquer que la dilution réduit le phénomène de complexation et que les concentrations trouvées sont minorées dans le cas du cuivre, du nickel et du plomb. La méthode est acceptable pour le cadmium et le zinc. La Suisse et l'Allemagne utilisent l'extraction par des sels dilués à des fins réglementaires : 0,1 M, NaNO₃ pour la Suisse et 1M, NH₄NO₃ pour l'Allemagne (MERAG 2007). L'extraction par des solutions faibles d'EDTA est aussi proposée. Les résultats dépendent souvent de la nature de l'extractant et de sa concentration. (fig. 4) La méthode la plus fiable semble être **l'extraction par dilution isotopique**. Cette méthode est basée sur l'hypothèse qu'une faible quantité de l'isotope du métal introduite dans le substrat se répartit entre la solution et le substrat comme le métal lui-même. Il suffit donc de doser la radioactivité de la solution et de la phase adsorbée sur le substrat pour connaître la répartition des fractions labiles et non labiles. S.D.Young et al ont appliqué ces différentes méthodes à l'extraction du cadmium et publient les résultats dans la fig. 4

Suivant le mode d'extraction et l'agent utilisé, on mesure différentes propriétés : la fraction soluble, la fraction mobile ou la fraction mobilisable. Ainsi, l'extraction par l'eau déminéralisée mesure la fraction soluble. L'extraction par CaCl₂ 0,01M la fraction mobile, et l'EDTA la fraction mobilisable. Mais comme le fait remarquer F.Degryse, la dilution a une influence sur la complexation. Le rapport RECORD 0505/2A (2002) étudie les différents moyens de quantifier la mobilité des polluants inorganiques d'un sol. Pour les extractions simples par l'eau déminéralisée ou le CaCl₂ un rapport liquide/solide LS de 10 ml/g et un temps de contact de 24h sont les plus utilisés.

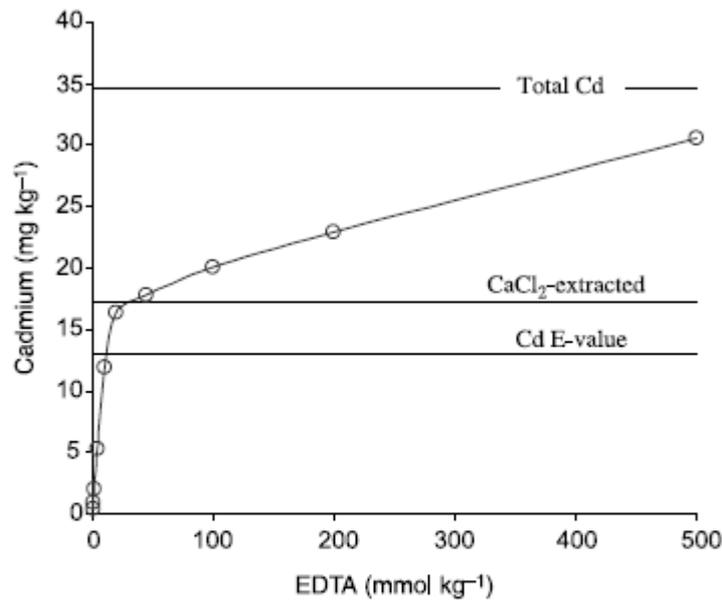


Figure 1. Extraction of Cd with increasing concentration of EDTA (open circles) from a soil historically amended with sewage sludge. The total soil Cd content, radio-labile Cd (E-value; Young *et al.* 2000) and Cd extracted by 1 M CaCl₂ are shown for comparison.

Fig 4 Extraction du cadmium par EDTA, CaCl₂ et par dilution isotopique (Source S.D.Young et al 2006)

Les méthodes biologiques de détermination de la biodisponibilité

Le principe de base des méthodes biologiques peut se résumer ainsi : seule la fraction biodisponible peut avoir un effet vis-à-vis d'un organisme. La biodisponibilité d'un élément trace peut donc s'évaluer biologiquement en mesurant la réponse toxique de l'élément dans le milieu considéré, et en la comparant à la réponse d'une solution à biodisponibilité maximale. Cette méthode est illustrée par la figure 3 et la toxicité aigue du cuivre pour l'immobilisation des daphnies. Dans cet exemple, l'influence des MOD avec 2 mg/l de carbone dissous réduit les EC 50 d'un facteur 6. Ces méthodes biologiques peuvent utilement valider l'utilisation d'un modèle théorique de biodisponibilité tel que FIAM ou Visual MINTEQ, ou les résultats obtenus par la technique DGT.

Des tests de toxicité sur espèces benthiques sont proposés, par exemple le test ISO 11268-1 et 2 pour la mortalité ou la reproduction du ver de terre, *Eisenia fetida*, applicable aux sols, ou à l'eau des pores. D'autres méthodes biologiques de validation utilisent la toxicité, particulièrement pour la biodisponibilité dans les sédiments et les sols, où ils peuvent être comparés aux résultats de méthodes physico chimiques. Les espèces utilisées pour les tests de toxicité sont des espèces benthiques telles que *Hyalella azteca*, *tubifex tubifex*, *chironomus riparius*.

Le document ISO 17402 propose ainsi des tests de reproduction des annélides *enchytraéidae* ISO 163871, valables pour les sols et l'eau des pores. Le test ISO 11268-2 s'applique à la reproduction du ver de terre *E. Fetida*. Le test ISO 14238, utilise les microorganismes et la nitrification.

Pour les eaux de surface, certains tests utilisent les mousses aquatiques bryophytes, telles que *fontinalis antipyretica*. La corrélation entre la concentration des métaux dans la mousse et dans l'eau est quasi-linéaire. Des BCF de 25000 à 45000 ont été mesurés pour le cuivre, 24000 pour le cadmium. Mais la mousse peut aussi retenir en surface des particules, ce qui fausse le résultat. Le guide ISO préconise plutôt des tests d'inhibition de croissance d'algues telles que *chlamydomonas reinhardtii* ou *desmodesmus subspicatus* ISO 8692 ou l'immobilisation de daphnies ISO 6441 méthode utilisée pour le cuivre dans la figure 3.

Les tests de toxicité globale peuvent cependant connaître des facteurs de confusion dus à d'autres agents toxiques présents tels que les ions ammoniacaux.

Le document ISO 15799 (2003) indique les tests écotoxicologiques disponibles normalisés par l'ISO.

Les tests de laboratoire pour sédiments et sols utilisent des matériaux artificiels reconstitués : il a été démontré que le métal était beaucoup plus disponible dans ces échantillons que dans l'environnement. Des corrections sont donc nécessaires. (Voir 5)

Les tests biologiques sont des outils complémentaires aux analyses numériques, physiques ou physico-chimiques de la biodisponibilité.

Le document ISO 17402 (2008) Qualité du sol -- Lignes directrices pour la sélection et l'application des méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants dans le sol et les matériaux du sol,

distingue les méthodes de mesures physico-chimiques et les méthodes de mesure biologiques par exposition d'organismes, et indique les tests normalisés disponibles. Ce guide est considéré comme une première étape vers la standardisation des méthodes de mesure de la biodisponibilité. C. Van Gestel (1998) a évalué les tests disponibles pour l'évaluation de la toxicité des sédiments vis-à-vis de la faune benthique et recommande les tests avec les micro-organismes et les lombrics.

Actuellement, selon l'INERIS, la surveillance des métaux en France consiste à mesurer le métal total (dissous plus particulaire) dans des échantillons d'eau brute. Pourtant, les formes dissoutes des métaux sont nettement plus biodisponibles que les formes particulaires pour les organismes. Dans des échantillons d'eau brute, la concentration en métal total peut être élevée, en particulier si la teneur en matières en suspension est importante (période de crue en rivière ou estuaire), alors que la fraction de métal biodisponible peut être faible. (INERIS 2004). Ce reproche semble avoir été pris en compte, **mais seulement pour les 4 métaux prioritaires**, puisque les normes de qualité proposées (mais pas pour les autres ni pour les substances organiques) sont établies pour des échantillons filtrés. (Tableau 20) La filtration s'effectue avec une séparation de 0,45 µm (1 µm = 0,001 mm). Mais de nombreuses Agences de l'Eau se soucient aujourd'hui d'ajouter aux mesures de concentration des mesures de biodisponibilité, afin d'évaluer les risques avec plus de précision.

La référence A. Gélabert (2009) PIREN Seine, compare les résultats obtenus pour la mesure de la biodisponibilité de Cu, Cd, Pb, Zn en Seine avec le modèle Visual MINTEQ, la méthode DGT et les mesures directes après filtration. Ainsi la concentration en zinc libre représente 2 % de la

concentration totale dans la fraction dissoute de l'eau de Seine à Bougival. La concentration moyenne en cadmium libre calculée avec le modèle représente 12 % de la fraction dissoute. Cette concentration est 6 fois supérieure à celle trouvée à Bougival (environ 2 % comme pour Zn). Cela montre que le modèle surestime la concentration en Cd libre. On peut retenir de ces résultats que la fraction biodisponible est très inférieure à la fraction dissoute, qui sert actuellement de référence pour la norme de qualité de l'eau, pour les métaux prioritaires Cette différence s'explique par l'existence de complexes avec les matières organiques dans la phase dissoute.

La disponibilité des métaux dans les sols diminue avec le temps (ageing)

Lorsque le temps de contact entre les métaux et le sol augmente, la fraction disponible décroît et la fraction retenue par le sol augmente. L'augmentation du temps de contact avec le sol favorise en effet les associations, ce qui rend l'élément moins disponible. On explique ce phénomène par une diffusion lente dans la structure poreuse, et incorporation dans la phase solide par coprécipitation et floculation. Ce phénomène est appelé « ageing », ou vieillissement, et il justifie, avec l'adaptation constatée des espèces, le concept de risque ajouté. Ce phénomène n'est cependant pas limité aux éléments traces. Ce phénomène, qui est absent lors des essais de laboratoire, explique une partie des écarts constatés avec l'environnement La prise en compte des différences de vieillissement entre les essais de laboratoire et le terrain est admise par le TGD 2008

A titre d'exemple, des tests de lixiviation peuvent donner les résultats suivants, exprimés en mg/kg de sol sec relargués en 64 jours, à partir d'un même sol artificiellement pollué. Et pour un vieillissement de 4 mois et demi (C. Blanchard 2000). Le vieillissement est en général obtenu en moins de 1 an et il est réversible.

Element	Sol frais	Sol vieilli
Arsenic	135	105
chrome	52	0,93
zinc	16	13

L'US EPA (2007) propose une **approche qualitative** pour la biodisponibilité des métaux dans les sols vis-à-vis des invertébrés et des plantes. Cette approche est résumée dans le tableau 1 et permet d'évaluer l'intérêt de méthodes d'évaluation plus précises.

pH du sol	Pourcentage de	carbone organique	des sols
Cations	< 2 %	2 à 6 %	6 à 10%
4 à 5,5	très élevée	élevée	moyenne
5,5 à 7	élevée	moyenne	faible
7 à 8,5	moyenne	faible	très faible
Anions			
4 à 5,5	moyenne	faible	très faible
5,5 à 7	élevée	moyenne	faible
7 à 8,5	très élevée	élevée	moyenne

Tableau 1 Biodisponibilité des métaux dans les sols. Approche qualitative de l'US EPA

Source : US EPA 2007

La nature des sols joue un rôle important dans la disponibilité des éléments traces dans ce compartiment :

- Les **argiles**, qui sont des silico-aluminates hydratés, peuvent présenter une grande surface spécifique, de l'ordre de 700 m² par gramme, ce qui favorise l'adsorption.
- Les **carbonates**, très présents dans les sols, contribuent à la fixation du pH, lequel joue un grand rôle dans la disponibilité. En outre, les carbonates peuvent former des complexes avec les métaux.
- Les **oxydes de fer, manganèse, et d'aluminium**, participent à la fixation du pH et favorisent l'adsorption. Les **oxydes de fer** peuvent jouer un rôle d'échangeurs de cations vis-à-vis du cuivre, du zinc, du nickel, du plomb. La formation de **sulfures** rend les métaux quasiment insolubles.

Les facteurs les plus importants sont cependant la teneur en **matières organiques** lignine, amidon, cellulose, acides humiques et fulviques, et le pH. De nombreux auteurs ont proposé pour la détermination du facteur de distribution K_p des corrélations faisant intervenir **le pH, la teneur en matières organiques, et la teneur en argiles** ; (Tableaux 5 et 6) La concentration totale en métal est retenue par S.Sauvé (2000) comme paramètre significatif.

Bien que beaucoup de progrès aient été réalisés dans la compréhension des mécanismes contrôlant la biodisponibilité des métaux, l'incertitude de cette évaluation reste grande ; (Mac Geer 2004)

Certains métaux sont susceptibles de méthylation dans l'environnement. On admet en général que cette méthylation peut être abiotique ou biotique. Dans ce dernier cas, la méthylation serait le fait de micro-organismes comme des bactéries sulfato-réductrices en milieu anaérobie dans les eaux de surface ou côtières. Mais de nombreuses bactéries sont capables de méthyler, par exemple le mercure. Une fois formé, le méthylmercure peut être décomposé par des processus photochimiques ainsi que bactériens. La concentration dans l'environnement est donc la résultante des processus simultanés de méthylation et déméthylation qui réagissent de façon complexe à de multiples facteurs tels que concentrations de Hg²⁺, MeHg, carbone, azote, soufre, pH, potentiel redox, composition et activité des populations microbiennes. (J.R.Davée Guimaraes IRD 2001)

Les métaux susceptibles de méthylation abiotique sont le mercure, le plomb, l'étain.

Les éléments susceptibles de méthylation biotiques sont : le mercure, le plomb, l'étain, le sélénium, le cadmium, et l'arsenic. (US EPA 2007).” Methylation has been shown for tin, arsenic, lead, selenium, tellurium, thallium, and antimony » (J.S.Thayer et al 1982). Dans les milieux aquatiques, environ 0,1% de l'arsenic se trouve sous forme méthylée. (US EPA)

Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, ce sont les formes organiques qui sont les plus toxiques.

D'autres réactions peuvent participer à l'insolubilisation des éléments traces : en particulier la formation de sulfures insolubles à partir des sulfates par des bactéries sulfato-réductrices. Les formes méthylées sont parfois susceptibles de volatilisation. Les formes organiques sont souvent plus bioaccumulables que les espèces métalliques.

L'ECHA (2008) et le TGD (2008) indiquent les paramètres importants dans la détermination de la biodisponibilité dans l'eau de surface, les sédiments et les sols. :

Pour l'eau :

- les ions en compétition avec le métal (Na, K, Mg, Ca..)
- Le pH, et l'alcalinité de l'eau
- La teneur en COD carbone organique dissous. Les complexes formés avec les COD affectent la biodisponibilité et la toxicité

Pour les sédiments :

- La teneur en carbone organique : l'augmentation du carbone organique diminue la biodisponibilité à la fois pour les anions et cations.
- Le pH mesuré sur la solution extraite par CaCl_2 0,01M, Le K_p augmente avec le pH pour les cations, et diminue lorsque le pH augmente pour les anions
- Les AVS (Acid Volatile Sulphides) Ils peuvent former des sulfures insolubles et leurs complexes avec les cations métalliques diminuent leur biodisponibilité.

Pour les sols :

- Le pH, la teneur en carbone organique
- La teneur en argiles : l'augmentation de la teneur en argiles diminue la biodisponibilité à la fois pour les anions et cations
- La capacité effective d'échange de cations eCEC, mesurée principalement par la teneur totale en Na, K, Mg, Ca, extraite par une solution 1 M d'acétate d'ammonium à pH 7. Le eCEC mesure l'aptitude d'un sol à retenir les principaux cations.

Des méthodes sont proposées pour la correction des NOEC et la détermination de PNEC « biodisponibles » locales. (Voir en 5)

4. LES PROPRIETES PHYSICO- CHIMIQUES

Nom	CAS	Symbole	Valence	Masse atomique	série	densité
Argent	7440-22-4	Ag	0, 1	107,868	métal trans	10,49
arsenic	7440-38-2	As	0, +3, +5	74,92	métalloïde	5,73
antimoine	7440-36-0	Sb	0,-3, +3, +5	121,7	métal/métall	6,69
baryum	7440-69-3	Ba	+2	137,32	Alcal.terreux	3,5
béryllium	7440-41-7	Be	+2	9,012	Alcal.terreux	1,848
bore	7440-42-8	B	+3	10,81	métalloïde	2,3
cadmium	7440-43-9	Cd	+2	112,41	métal trans	8,64
chrome	7440-47-3	Cr	+2,+3,+6	52	métal trans	6,69
cobalt	7440-48-4	Co	+2,+3	58,93	métal trans	8,9
cuiivre	7440-50-8	Cu	0,+1,+2	63,54	métal trans	8,89
étain	7440-31-5	Sn	+2,+4	118,69	métal trans	7,31
manganèse	7439-96-5	Mn	+2,3,4,6,7	54,93	métal trans	7,47
mercure	7439-97-6	Hg	0,+1,+2	200,99	métal trans	13,55
molybdène	7439-98-7	Mo	+2,+3,+6	95,94	métal trans	10,22
nickel	7440-02-0	Ni	+2 (1, 3,4)	58,69	métal trans	8,9
plomb		Pb	+2, + 4	207,19	métal	11,37
sélénium	7782-49-2	Se	-2, 0, +4,+6	78,96	métalloïde	4,71
tellure	13494-80-9	Te	+2, +4, +6	127,6	Métalloïde non métal	6,24
thallium	7440-28-0	Tl	+1, +3, +4	204,383	métal	11,85
titane	7440-32-6	Ti	+4	47,90	métal trans	4,51
uranium	7440-61-1	U	+6, +4	238,028	métal	19,30
vanadium	7440-62-2	V	+2,+3,+4,+5	50,94	métal	6,11
zinc	7440-66-6	Zn	+2	65,39	métal trans	7,14

Tableau 2 : (Liste de l'Arrêté du 2 février 1998)

Les solubilités des éléments traces et de leurs sels peuvent être trouvées dans le rapport RIVM 601 501 029 Van Vlaardingen (2005) Appendix 7 pour Be, V, Co, Se, Mo, Sn, Sb, Ba

L'US EPA pour toutes les substances et l'ECHA et le CSTEE pour les métaux ont récemment recommandé que la biodisponibilité soit explicitement considérée dans les analyses de risques des sols et des sédiments.

De nombreuses études démontrent que la toxicité des substances chimiques dans les sédiments est très variable, suivant la nature du sédiment, et l'état du contaminant dans ce sédiment. (Workshop Report on research and development needs for understanding and assessing the bioavailability of contaminants in soils and sediments Nov 2008) Une récente étude de l'Umwelt Bundes Amt allemand UBA-FB 001249 (2009) va dans le même sens pour les métaux: « Incorporation of metal bioavailability into regulatory frameworks ». La lecture des « Risk Assessment Reports » de l'Union Européenne pour les métaux (On line European Risk Assessment Tracking System)

montre à cet égard une très grande hétérogénéité dans les méthodes utilisées. Le document de l'ECHA « Environmental risk assessment for metals and metal compounds (2008) Appendix R-7-13-2, ainsi que le TGD Annex 4-VIII (2008) proposent la prise en compte de la biodisponibilité dans les analyses de risques des éléments traces de façon progressive en fonction des données disponibles.

5. LES PROPRIETES DE TRANSFERT - COEFFICIENTS DE DISTRIBUTION SOL/EAU

Les deux propriétés principales de transfert concernent la **volatilisation et l'adsorption**. Sauf exceptions (mercure par exemple, ou formes méthylées de métaux), la volatilisation concerne peu les métaux : « *Volatilisation can be ignored for metals, except for mercury compounds and several organometallic-compounds,* » écrit l'ECHA (2008) qui préconise pour les modèles multimédias le choix d'une constante de Henry très basse : 4×10^{-6} Pa.m³.mole.

Ils sont, par contre, souvent associés aux émissions d'aérosols. Toujours suivant l'ECHA (2008) : « *la plus grande partie des métaux émis dans l'atmosphère sont liés aux aérosols* »

Les propriétés de distribution entre l'eau et les matières en suspension, les sédiments et les sols sont très importantes pour l'analyse de risques des éléments traces.

Le métal dans un sol ou un sédiment se présente sous 4 formes : une partie faisant partie de la structure du solide, une partie liée à la structure par précipitation ou adsorption, une partie liée aux matières organiques par complexation, une partie soluble dans l'eau interstitielle. Les 2 premières formes peuvent être considérées comme non disponibles. La fraction biodisponible se trouve de préférence dans la partie soluble. S.Sauvé (2000) indique ainsi que le cadmium en solution est à 20-40% associé à la matière organique dissoute (MOD), 20 à 30% associé aux matières inorganiques dissoutes et 10 à 40% sous forme libre. De nombreux facteurs peuvent intervenir dans l'adsorption des métaux : la spéciation, la complexation, la formation de colloïdes, la précipitation, l'interaction avec les matières organiques, le pH, le potentiel redox, la salinité, la compétition entre ions, la surface spécifique des matériaux, la bio fixation...

Le paramètre le plus simple utilisé dans différents modèles géochimiques pour estimer la concentration en métal dissous est le Kd, appelé aussi **Kp, qui est le coefficient de distribution** du métal entre les constituants du sol et la solution du sol.

« *La pratique courante dans l'Union Européenne est d'utiliser le coefficient Kd pour déterminer le partage eau/solide. Cependant il est de plus en plus reconnu que l'utilisation de valeurs moyennes de Kd n'est pas appropriée compte tenu de la grande variabilité de ce coefficient. L'Environmental Protection Agency de Grande Bretagne préconise l'utilisation de modèles de spéciation pour obtenir un résultat plus fiable de la distribution d'un métal* » (P.M. Chapman 2003) On a vu au chapitre 2 qu'il existe aussi des méthodes expérimentales.

Le document ECHA Appendix R13-7-2 « Environmental risk assessment for metals and metal compounds » (2008) reconnaît ces difficultés, et recommande pour une étude locale : « Le Kd peut être déterminé pour un sol particulier en prenant en compte les propriétés du sol qui l'influencent : pH, teneur en matières organiques, teneur en argile, concentration totale en métal » par utilisation de corrélations empiriques telles que celles de S. Sauvé (2000) ou de F.Degryse (2009) », indiquées plus loin. L'utilisation de modèles de spéciation tels que MINTEQA2 ou WHAM nécessite, selon l'ECHA, beaucoup de données supplémentaires. En outre, les modèles utilisant des corrélations de laboratoire ne sont pas toujours validés sur le terrain. (Cette validation peut être obtenue par les méthodes expérimentales mais l'ECHA ne le mentionne pas.) Pour une

étude générique, il préconise d'établir des distributions statistiques de K_p , (log normale par exemple), à condition de disposer de données suffisantes, puis de rechercher la valeur 50% pour l'étude. Une analyse de sensibilité peut être réalisée avec les valeurs 10% et 90%. Cette méthode a été utilisée par le Danemark pour le EU Risk Assessment Nickel. L'Annexe 1 reproduit les résultats de cette analyse statistique des valeurs de K_p pour le cadmium, le cuivre, le plomb, le nickel, le zinc, et pour les sols, sédiments et MES. (Page 18 du document Appendix R13-7-2)
Nota : K_p est appelé K_d dans le document

Le coefficient de distribution K_d (appelé aussi K_p pour « partition coefficient) est défini comme le rapport :

$$K_p = \frac{\text{Concentration totale en métal du sol } \frac{\text{mg}}{\text{kg}}}{\text{concentration en métal de l'eau des pores } \frac{\text{mg}}{\text{l}}}$$

K_p est en l/kg

La concentration dans l'eau des pores inclut de fait la phase colloïdale, qui joue un rôle important. Et le numérateur ne permet pas de différencier les formes particulières métalliques labiles participant directement aux échanges dissous/particulaire, des fractions réfractaires incorporées dans la matrice cristalline. De même, le dénominateur ne permet pas de rendre compte de la spéciation dissoute du métal, c'est-à-dire de différencier les formes libres, des espèces complexées par les différents ligands présents en solution. (C.Dange 2002) Certains auteurs remplacent la concentration dans l'eau des pores par la concentration de l'ion libre en solution. Malgré ces limitations, le coefficient K_p reste très utilisé dans les analyses de risques des métaux pour l'environnement, et en particulier suivant le TGD.

Ce coefficient peut être déterminé par la mesure de la concentration totale du sol ou du sédiment, en extrayant le métal par l'acide nitrique concentré. La ligne directrice OCDE 106 permet aussi de mesurer K_p en batch. Cette dernière méthode est très simple, donc très utilisée, mais souvent contestée car la méthode modifie les structures du sol ou du sédiment, donc la valeur du K_p . Elle est plus valable pour les MES. Des mesures en colonnes de lixiviation sont préférables. Selon Langmuir (1997) une colonne correctement conçue donne des résultats plus conformes au comportement in situ dans les sols et sédiments que les tests en batch. Mais compte tenu du nombre de paramètres qui contrôlent l'adsorption, la représentativité de l'échantillon est primordiale, et le résultat de la mesure spécifique d'une situation locale.

Mesure de K_p

Il existe donc plusieurs méthodes pour mesurer K_p . La plus utilisée est la méthode « batch » qui consiste à mélanger une masse m_s de sol (g) à un volume V (ml) d'eau ou de 0,1 M CaCl_2 , dans laquelle on a dissous une masse m_p de la substance dont on veut mesurer le K_p . L'ensemble est agité doucement (pour ne pas trop changer la structure) pendant 24 h pour obtenir l'équilibre. Puis

on dose la substance restant dans la solution. Si C_i est la concentration initiale et C_e la concentration à l'équilibre, on admet que la différence est adsorbée par le solide. D'où, suivant la définition de K_p :

$$K_p = \frac{V (C_i - C_e)}{m_s \times C_e}$$

K_p en l/kg, V en ml, C_i et C_e en mg/l, m_s en g

La méthode batch est normalisée par la ligne directrice 106 de l'OCDE. Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs. Une autre **méthode en colonne** dite « flow through » consiste à introduire une solution contenant une quantité connue de contaminant ainsi qu'un traceur non adsorbant dans une colonne remplie de l'échantillon de sol ou de sédiment et de déterminer la quantité non retenue. Les quantités de contaminants et de traceur sont mesurées en sortie de colonne.

La méthode de détermination de K_p qui consiste à utiliser le coefficient K_{oc} , utilisée pour les substances organiques, n'est pas valable pour les éléments traces pour lesquels il n'existe pas de valeurs de K_{oc} . Compte tenu de la sensibilité de K_p à différents facteurs, la mesure de K_p pour les métaux doit se faire dans des conditions strictes de pH et de composition de la phase solide. Il est aussi nécessaire d'obtenir l'équilibre entre les phases, et ce dernier n'est pas immédiat. Il est aussi recommandé d'effectuer une étude de sensibilité aux variations de pH.

Les méthodes décrites précédemment ne tiennent pas compte du métal éventuellement fixé sur des particules en solution.

Une étude critique et une description des méthodes de mesure de K_p sera trouvée dans la référence US EPA (1999) : Understanding variations in partition coefficients K_d values Volume 1 EPA 402-R-99-004A (K_p est aussi appelé K_d pour « distribution coefficient »)

On retient en général la concentration de l'eau des pores, et non la concentration de la phase solide, pour les transferts et les effets de toxicité. (Di Toro 1991), et comme indiqué plus haut, **la concentration de l'ion libre en solution pour les métaux.** Cependant, l'ingestion de particules solides participe aussi aux effets toxiques, lorsque l'élément est fortement adsorbé ou complexé par les matières organiques ; et que cette voie d'exposition ne peut être écartée. La fraction résultant de l'absorption est d'ailleurs différente suivant les métaux, et bien évidemment suivant les espèces. (M.G. Vijver 2005)

La concentration dans l'eau des pores peut être mesurée par dilution et extraction par un sel neutre comme 0,01M $CaCl_2$, solution préconisée par l'ECHA. Mais la dilution entraîne une moindre complexation en présence de MOD, et il en résulte des concentrations plus faibles dans l'extrait que dans la vraie solution pour le cuivre, le nickel et le plomb. La méthode est utilisable pour le zinc et le cadmium. (F.Degryse et al. 2009)

La valeur de K_p , paramètre qui mesure la mobilité, dépend de nombreux facteurs ; en particulier le pH du sol, le potentiel redox, le taux de matières organiques dissoutes, la forme du métal (spéciation), la formation de complexes, la formation de colloïdes, la concentration totale du métal dans le sol (Sauvé et al 2000) On peut ajouter la teneur en argile, la surface spécifique des matériaux, et l'influence d'autres métaux en compétition sur les propriétés d'adsorption, la salinité. (US EPA 2007). L'ECHA retient comme paramètres principaux le pH, le taux de matières organiques, la teneur en argile et en AVS (Acid Volatile Sulphides)

Le très grand nombre de paramètres influençant la valeur de K_p rend assez hasardeuse l'utilisation d'une valeur de la littérature, qui pourtant n'en manque pas. « *Les coefficients de distribution pour les métaux sont de peu de valeur, sauf s'ils sont mesurés directement sur des échantillons représentatifs* » (US EPA 2004) De nombreux auteurs proposent des corrélations faisant intervenir le pH, la teneur en matières organiques ou en carbone, éventuellement la teneur en argile. (Tableaux 5 et 6) Les corrélations de S. Sauvé, citées par l'ECHA, retiennent le pH, la concentration totale en métal et la concentration en matières organiques (Voir plus loin) L'Annexe 2 reproduit les corrélations proposées par F. Degryse et al. ((2009) également citées par l'ECHA. On ne peut s'étonner que des valeurs différentes de K_p soient trouvées pour les sols, les sédiments, les MES. Ainsi le RIVM indique un K_p de 2560 pour le cadmium dans les sols, et 86700 pour le même cadmium dans les sédiments aquatiques, plus riches en matières organiques. L'US EPA (1999) déduit des valeurs disponibles pour le nickel les valeurs de K_p suivantes en l/kg :

Sol/eau 1250 ; Sédiment/eau : 10000 ; MES/eau : 31600 ; COD/eau : 126000

L'Annexe 1 reproduit les valeurs de K_p suivant un modèle statistique, valeurs médianes, 10% et 90% pour le cadmium, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc.

Pour une analyse de risques locale, il est évidemment préférable de mesurer directement le coefficient K_p , comme indiqué plus haut. Dans sa critique du Risk Assessment Report **Cadmium** (final) de l'Union Européenne, le CSTE reproche à juste titre l'usage d'un K_p unique pour MES, sols et sédiments, exemple à ne pas suivre, car des différences importantes existent Voir plus loin les valeurs retenues par le Risk Assessment Report **Chrome** de l'Union Européenne

Le grand nombre de paramètres qui influencent la valeur de K_p relativisent la pertinence des estimations publiées par certains chercheurs, tels que Sauvé et al (2000) et Van den Berg (1991). Le tableau 3 ci-dessous est extrait du rapport RIVM 711 701 029 de Mars 2001 « Evaluation and revision of the Csoil parameter set ; (P.F.Otte et al) Le modèle Csoil du RIVM est un logiciel de calcul multimédias des concentrations maximales admissibles dans les sols contaminés, qui n'a pas fait preuve à l'expérience d'une grande fiabilité, comme les autres modèles multimédias. Les valeurs révisées de K_p sont données pour 2 types standards de sols pour le pH (5 et 6), la teneur argile et en matières organiques. (La 3^è colonne indique les valeurs à réviser.) Les tableaux 4 et 5 extraits de RIVM 711 701 029 indiquent quelques corrélations de K_p en fonction du pH et de la teneur en matières organiques, considérés par le RIVM comme les paramètres les plus importants. Le tableau 5 reproduit quelques valeurs de K_p pour les sédiments aquatiques

Selon le RIVM, on peut estimer que le K_p des matières organiques en suspension est 1,5 fois plus élevé que celui des sédiments aquatiques de surface, en se basant sur les différences de teneurs en carbone organique. Cette règle est discutable pour les métaux, mais elle est appliquée dans les K_p du tableau 3 par défaut. La référence J.D. Allison US EPA (2005) propose des courbes de régression pour calculer les K_p eau/sol, eau/sédiment, eau/MES des métaux, à partir de la valeur d'une seule de ces 3 valeurs.

L'ECHA admet l'utilisation de corrélations empiriques pour calculer la valeur de K_p en fonction des paramètres significatifs. (Van den Hoop Janssen, Sauvé, Degryse. Voir plus loin)

Table 3.20: K_p values (l/kg) and references

Metal	Reference	revised K _p (pH 6, OM 10%, clay 25%)	revised K _p (pH 5, OM 5%, clay 15%)	current CSOIL K _p
As	Sauvé et al., 2000	1800	1800	980
Ba	Sauvé et al., 2000	2500	2500	60
Cd	PGBO K _p model, this report	2560	720	190
Cr	Sauvé et al., 2000	4800	4800	14400
Co	Van den Berg and Roels, 1991	120	120	120
Cu	Sauvé et al., 2000	2120	2120	540
Hg	Sauvé et al., 2000	7500	7500	3300
Pb	PGBO K _p model, this report	36000	11000	2380
Mo	Sauvé et al., 2000	40	40	20
Ni	Van den Hoop-Janssen, 1996	2000	1000	560
Zn	PGBO K _p model, this report	2600	520	250

K_p = total soil content / total pore water concentration Source : Rapport RIVM 711 701 029

Tableau 3 Estimation des K_p pour les sols, pour l'application Csoil, pour 2 valeurs de pH et 2 teneurs en matières organiques.

L'US EPA a également publié des valeurs de K_p en fonction du pH. (US EPA 1998) Pour le plomb et le mercure élémentaire, les K_p ne dépendent pas du pH, selon cette source, dans les limites rencontrées habituellement dans l'environnement. La référence J.D. Allison US EPA 2005 indique les K_p des métaux de la littérature ainsi que ceux utilisés par l'US EPA.

A noter que des modèles de spéciation tels que MINTEQA2 permettent de calculer K_p.

Remarque 1 : la distinction qui peut être faite entre solution filtrée, colloïdes et vraie solution, peut entraîner la définition de plusieurs valeurs de K_p :

- le K_d qui exprime l'affinité entre les MES et la phase filtrée
- le K_p qui exprime l'affinité entre les MES et la vraie solution
- le K_c qui exprime l'affinité entre les colloïdes et la vraie solution
- le K_{pc} qui exprime l'affinité entre tous les solides présents (c'est à dire les MES plus les colloïdes) et la vraie solution (Benoit et Rozan, 1999)

Mais le calcul du K_c et du K_{pc} nécessite une estimation de la masse colloïdale.

D.Vignati (2004) a étudié l'influence des fractions colloïdales sur la biodisponibilité et la toxicité des éléments traces. Du fait de leur taille, ces molécules se comportent plutôt comme

des MES, c'est à dire que leur toxicité concerne les espèces qui ingèrent les polluants. Mais la taille des colloïdes leur permet de se trouver, au moins partiellement, dans la fraction filtrée à 0,45 µm

Remarque 2 : l'utilisation du K_p pour évaluer l'équilibre sol/eau pour une substance, ne tient pas compte, comme le fait remarquer le guide ISO 18772 sur les tests de percolation, des interactions possibles entre les différents éléments du sol, tels que les oxydes de fer et d'aluminium, et la formation de complexes avec les acides humiques du sol, sauf à utiliser une valeur de K_p déterminée avec le même échantillon de sol, et de préférence par lixiviation pour conserver la structure du sol, modifiée par les tests en batch.

Table 19. Mean of log partition coefficients (K_p in l/kg) for soil:water and suspended matter:water for nine trace elements.

Element	log K_p soil:water	Source	log K_p suspended matter:water	Source
Be	1.58 ^a	1	2.93	1
V	2.49	1	3.76	1
Co	2.08	3 (in 2)	3.78	1
Se	1.18	3	2.80	1
Mo	1.60	3 (in 2)	3.11	1
Sn	3.28 ^b	1	5.57	1
Sb	1.92	1	3.59	1
Ba	3.40	3 (in 2)	3.18	1
Tl	2.20 ^c	1	3.18 ^d	1

General: a coefficient of variation of approx. 30% should be applied to the log K_p values. This variation was thought to be caused by pH variation between experiments. However, at that time, modelling of pH influence on partitioning behaviour could not be performed.

^aNo soil sorption data were available for Be, adsorption of Be is assumed to be comparable with Mg; ^bNo soil sorption data were available for Sn, adsorption of Sn is assumed to be comparable with Pb; ^cNo soil sorption data were available for Tl, it was estimated to be more mobile than Zn and Cu; ^dThis value is based on the value for sediment presented by Bockting *et al.*; $K_{p, \text{susp matter}} = 1.5 * K_{p, \text{sediment}}$ was applied here, in analogy with Bockting *et al.* (1992). Sources. 1 = Bockting *et al.* (1992), 2 = Otte *et al.*, 2001; 3 = Sauvée *et al.* 2000.

Source : Rapport RIVM 711 701 029

Tableau 4 : Valeurs moyennes de K_p pour les sols et MES

Ce tableau est extrait du rapport RIVM 601 501 029 (2005) et des travaux de Bockting *et al.* de 1992

Pour tenir compte de conditions différentes de pH, de teneurs en argile et en matières organiques (%OM) des corrélations ont été proposées, telles que celles de Van den Hoop-Jansen reproduites ci-dessous au tableau 5. Des tests de percolation spécifiques sont proposés pour étudier l'influence du pH sur la quantité d'élément solubilisée, par exemple le test ISO/DIS TS 21268-4, le guide ISO 18772 sur les tests de percolation, ou la norme EN 14405.

Table 3.14: Kp models based on Van den Hoop-Janssen set, R² and number of soils (N)

Metal	Kp model	R ²	N
Cd	$\text{Log Kp} = -0.43 + 0.48 \text{ pH} + 0.71 \log (\% \text{OM})$	0.70	31
Cr	$\log \text{Kp} = 2.64 + 0.21 \text{pH}$	0.54	19
Cu	$\log \text{Kp} = 0.38 + 0.36 \text{ pH}$	0.49	33
Ni	$\log \text{Kp} = 1.00 + 0.25 \text{ pH} + 0.57 \log (\% \text{L})$	0.74	32
Pb	$\log \text{Kp} = 2.05 + 0.35 \text{ pH}$	0.60	32
Zn	$\text{Log Kp} = -0.26 + 0.45 \text{ pH} + 0.60 \log (\% \text{L})$	0.85	33

details of the used data set

pH:	pH after 0.01 M CaCl ₂	(average = 5.35)
%L:	clay content (%)	(average = 16.1)
%OM:	organic matter content (%)	(average = 9.06)

Tableau 5 : Influence du pH et des matières organiques sur les Kp sol

Source : Rapport RIVM 711 701 029

Table 3.15: Kp models based on PGBO set, R² and number of soils (N)

	median concentration mg/kg	Kp model	R ²	N
Cd	6.8	$\log \text{Kp} = 0.30 + 0.36 \text{ pH} + 0.41 \log (\% \text{L}) + 0.52 \log \% \text{OC}$	0.60	41
Cu	104	$\log \text{Kp} = 0.62 + 0.31 \text{ pH} + 0.73 \log \% \text{OC}$	0.39	34
Pb	320	$\log \text{Kp} = 0.83 + 0.46 \text{ pH} + 0.71 \log (\% \text{L})$	0.66	37
Zn	750	$\log \text{Kp} = -2.05 + 0.62 \text{ pH} + 1.34 \log (\% \text{L}) - 0.18 \log \% \text{OC}$	0.82	44

%OC: organic carbon (= 0.58 * % organic matter)

Tableau 6 : Influence du pH et de la teneur en matières organiques sur les Kp sol

Source : Rapport RIVM 711 701 029

Le modèle PGBO est un modèle du RIVM. %OC est la fraction de carbone organique du sol, %L la teneur en argile, en %, ; %OC, le pourcentage de carbone organique, est supposé égal à 58% des OM matières organiques totales, cette valeur est considérée comme moyenne des concentrations rencontrées dans l'environnement. (US EPA) En fait, cette teneur varie de 40 à 50%. Ces corrélations donnent le Kp directement. Mais si on dispose de valeurs mesurées, elles peuvent permettre des corrections pour des valeurs différentes de pH ou de teneurs en argile et matières organiques, corrections recommandées par l'ECHA. L'US EPA (Soil Screening Guidance 1996) indique pour le cadmium des valeurs de Kp dépendantes du pH du sol : 15 pour un pH de 4,9, 75 pour un pH de 6,8 et 4300 pour un pH de 8, tandis que la fiche toxicologique de l'INERIS propose un Kp de 210 !

En règle générale, Log Kp augmente linéairement avec le pH pour les adsorptions de cations, et diminue avec le pH pour les adsorptions anioniques.

La teneur en matières organiques des sols en général varie de 0,5% à 10%, (2à 20% selon ECHA) la fourchette pour les sols agricoles étant de 0,5 à 3%. Un sol contenant moins de 1,4% de MO, est considéré comme très pauvre en MO, la norme étant de 2 à 3%. La teneur en matières organiques est en général déduite de la teneur en carbone en multipliant celle-ci par 1,72. (On estime que la teneur en carbone organique dans les MO est de 58%, mais en réalité elle est variable entre 40 et

60%) La teneur en carbone est mesurable suivant la norme NF ISO 14235. (Laboratoire agronomique de Normandie) L'ECHA donne une fourchette de 5 à 30% pour l'argile dans les sols.

Lorsque la concentration du sol en matières organiques est faible, inférieure à 10%, le modèle de Sauvé (2000) qui prend en compte le pH, la concentration totale en métal et la teneur en matières organiques, suivant une relation de la forme ci-dessous, est utilisable, et citée par l'ECHA (2008)

$$\text{Log (M)}_{\text{dis}} = a + b \text{ pH} + c \log (\text{M})_{\text{T}} + d \log (\text{OM})$$

Les corrélations de Sébastien Sauvé et al sont les suivantes pour Cd, Cu, Pb, Zn

$$\text{Log (Cd)}_{\text{dis}} = 3.42 - 0.47 \text{ pH} + 1.08 \log (\text{Cd})_{\text{T}} - 0.81 \log (\text{OC})$$

$$\text{Log (Cu)}_{\text{dis}} = 1.37 - 0.21 \text{ pH} + 0.93 \log (\text{Cu})_{\text{T}} - 0.21 \log (\text{OC})$$

$$\text{Log (Pb)}_{\text{dis}} = 1.81 - 0.37 \text{ pH} + 0.56 \log (\text{Pb})_{\text{T}}$$

$$\text{Log (Zn)}_{\text{dis}} = 3.68 - 0.55 \text{ pH} + 0.94 \log (\text{Zn})_{\text{T}} - 0.34 \log (\text{OC})$$

où (M)_T représente la teneur totale en métal (mg/kg), (OC), la teneur en carbone organique en %. Le pH est celui de l'eau des pores. (M)_{dis} est la concentration en solution. Le K_p peut s'en déduire puisque l'on dispose de la concentration totale

« *Le modèle de Sauvé et al. (2000) est le modèle qui prévoit le mieux les concentrations en métaux mesurées dans les solutions collectées sur le terrain car il a été élaboré à partir d'un grand nombre d'échantillons couvrant une large gamme de types de sols, de source de pollution et de concentrations en polluants.* » (Thèse INRA L.Citeau 2004) Mais il est peu fiable pour les concentrations élevées en matières organiques, du fait de l'importance de la complexation.

Le document de l'US EPA EPA/600/R-05/077 (2005) fournit 2 corrélations de calcul de K_p pour le **plomb** et le **cadmium**, extraite de mesures effectuées sur 13 échantillons de sols, sédiments ou MES

$$\log K_{p,\text{Pb}} = -1.66596 + 0.54782 * \text{pHsoln} - 0.0125584 * \text{sand} + 0.585286 * \log \text{OC}$$

$$\log K_{p,\text{Cd}} = -2.87671 + 0.495043 * \text{pHsoln} - 0.00500349 * \text{sand} + 0.55245 * \log \text{OC}$$

où sand est le % de sable dans le sédiment et OC la teneur en carbone organique en mg/kg. Le pH est celui de l'eau des pores.

L'Annexe 2 reproduit les corrélations proposées par F.Degryse et al (2009) pour Cd, Zn, Cu, Ni, Pb et pour les sols. Certaines de ces corrélations considèrent la concentration du métal libre à la place de la concentration en solution.

Ces corrélations, ou celles de Van den Hoop Janssen (Tableau 5) permettent des corrections des valeurs de Kp en fonction des paramètres importants comme la teneur en MO, le pH, et la teneur en argile.

Table 3.10 Partition coefficients for aquatic sediment (l/kg)

metal	current Kp (Van den Berg and Roels, 1991)	revised Kp (Stortelder, 1989; Otte et al. 2000)
arsenic	980	6670
barium	60	1000
cadmium	190	86700
chromium	14400	193000
cobalt	120	3980
copper	540	33300
mercury	3300	113000
lead	2380	427000
molybdenum	20	850
nickel	560	5300
zinc	250	73300

Tableau 7 Estimation du Kp pour les sédiments aquatiques

Source : J.P.A. Lijzen et al. RIVM report 711 701 023 (2001)

Le Kp des MES est plus élevé que celui des sédiments aquatiques (x 1,5 selon RIVM) Voir Tableau 4. Le document US EPA J.D Allison (2005) fournit des corrélations empiriques pour déterminer les Kp de sols, sédiments et MES à partir d'une seule de ces valeurs, le facteur 1,5 proposé par le RIVM entre Kp de MES et de sédiment étant un peu sommaire.

Des Kp élevés diminuent la biodisponibilité des métaux, si le vecteur de toxicité est la fraction dissoute, et en particulier l'activité de l'ion dissous. Mais l'effet est inverse pour le risque lié à l'ingestion de sédiment et de MES.

Les larges incertitudes sur les valeurs de Kp rendent problématique l'application de la méthode du partage équilibré (EqP method) pour le calcul des PNEC sédiments et sols des métaux à partir de la PNEC_{eau}.

Le RIVM a développé des Kp corrigés pour cette application (Van Beleen 2001). Le CSTEE (2004) note que: « **EqP method has been shown not to be valid for metals** », ce qui n'empêche pas une large utilisation de la méthode par les organismes officiels en Europe, et parfois avec des valeurs de Kp uniques pour MES, sédiments et sols ! (CSTEE). L'ECHA (2008) admet que la méthode du partage équilibré peut être utilisée pour les sédiments et sols, pour une **sélection** des cas nécessitant des études de toxicité. La détermination des **PNEC sédiment pour les métaux** doit préférentiellement faire appel aux tests de toxicité NOEC pour des éléments benthiques représentatifs. Des tests destinés à évaluer les NOEC de différents organismes benthiques sont disponibles. Par exemple, le test OCDE 218 : Essai de toxicité sur les chironomes sédiment- eau.

(Sédiments artificiels). Le test de toxicité sur *Hyalella azteca* (US EPA 2000 Rapport EPA/600/R99/064 sur les tests de toxicité pour les invertébrés de sédiments d'eau douce) Ces tests ont l'avantage d'exposer les espèces aussi bien en contact que par ingestion de sédiment. Mais la biodisponibilité du métal dans les sédiments artificiels ne reflète pas nécessairement celle des sédiments naturels. En général on constate que la toxicité dans l'environnement est plus faible que celle qui est constatée dans les tests de laboratoire. Les causes de ces différences sont principalement la plus grande biodisponibilité du métal dans les sels solubles utilisés pour reconstituer le sédiment au laboratoire, et l'absence de vieillissement. (ageing) Des corrections de biodisponibilité sont donc nécessaires. Le TGD (2008) et l'ECHA (2008) admettent ces corrections. Voir le chapitre 5.

Exemples d'utilisation du K_p . Concentration biodisponible dans l'eau, selon le TGD 2006 :

Dans un milieu aquatique contenant des matières organiques en suspension, une partie du métal est immobilisé sur ces MES. Le TGD (Technical Guidance Document de l'Union Européenne 2^è éd 2006) admet de tenir compte de cette immobilisation et propose pour la détermination de la concentration biodisponible la relation suivante :

$$\text{PEC mg/l} = \text{Ct mg/l} / (1 + \text{K}_p \times \text{C}_{\text{ms}} \times 10^{-6})$$

Avec

- Ct mg/l concentration théorique totale de la solution
- K_p coefficient de partage eau-solides MES en l/kg (appelé aussi K_d pour distribution coefficient)
- C_{ms} mg/l concentration en matières solides de l'eau de la rivière (en poids sec)

Ce calcul est simple et ne nécessite que peu de mesures, mais il est très majorant, car il néglige l'influence des MOD matières organiques dissoutes, qui représentent une fraction importante de la matière organique totale. En outre la « vraie biodisponibilité » est mesurée par la concentration de l'ion libre en solution, qui dépend de facteurs supplémentaires, tels que le pH, et les concentrations en Pb, Zn, Cd, Fe, Cl, NO₃, SO₄, Ca, K, Mg, Na... Il peut cependant être utile si le résultat démontre l'absence de risque, puisqu'il est majorant. Il est considéré comme une première étape, la plus simple, de la prise en compte de la biodisponibilité. Si la valeur de K_p est fiable, soit mesuré, soit corrigé par corrélations empiriques pour tenir compte des facteurs d'influence importants, ce calcul revient à considérer la concentration totale en solution comme biodisponible, approche rudimentaire mais peut être suffisante.

Cependant, les incertitudes de la valeur de K_p pour les métaux, le fait que ce calcul ne prenne pas en compte l'influence de la matière organique dissoute MOD, particulièrement importante pour les métaux par sa capacité de complexation, mais seulement celle de la matière organique particulière MOP, peut inciter à remplacer ce type de calcul par une mesure de concentration biodisponible utilisant les méthodes évoquées au chapitre 1, à savoir un modèle de spéciation, ou une méthode

expérimentale. La figure 3 montre que 2 mg/l de carbone organique dissous fait passer la valeur EC 50 du cuivre pour l'immobilisation des daphnies, de 3 à 18 µg/l.

La mesure de la concentration du métal en solution peut être mesurée par un dialyseur, appelé aussi peeper : Le dialyseur in situ consiste en un montage de deux pièces de polyméthacrylate de méthyle avec une cavité emplie d'eau déminéralisée, séparée de l'eau à échantillonner par une membrane filtrante. La diffusion se fait depuis le milieu extérieur concentré vers le milieu intérieur contenu dans la cavité jusqu'à obtention d'un équilibre avec des concentrations en soluté identiques de chaque côté de la membrane. Seuls les solutés plus petits que les pores de la membrane filtrante sont capables de diffuser à l'intérieur de la cavité. Le dialyseur in situ est particulièrement adapté à l'analyse de l'eau interstitielle des sols et sédiments. Mais le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est long. (Plusieurs semaines). Il existe aussi des peepers-gel (DET) fonctionnant suivant le même principe mais d'équilibrage plus rapide. La concentration du métal dissous ainsi déterminée est en principe plus élevée que la concentration biodisponible, constituée des ions libres en solution et des complexes labiles, puisque le métal dissous dans les MOD peut aussi traverser la membrane, au moins en partie. Cette concentration sera donc en principe plus élevée que le résultat d'une mesure par DGT, et parfois les 2 appareils sont combinés.

Comment tenir compte de la matière organique dissoute ? :

Le TGD propose une **démarche progressive** pour la prise en compte de la biodisponibilité :

- La plus simple ; utiliser la **concentration dissoute**. On a vu que ce n'est pas suffisant puisque la solution dissoute peut contenir des complexes non biodisponibles. Mais les normes de qualité des ETM ne sont applicables aux concentrations filtrées à 0,45 µm que pour les 4 métaux prioritaires (Tableau 20), ce qui n'est pas cohérent avec cette proposition du TGD. Le quotient de risque est donc calculable par le rapport PEC dissous/PNEC dissous. Cette proposition du TGD est mise en œuvre par le calcul de la PEC proposée ci-dessus.
- Le TGD (2008) admet, si le quotient de risque calculé précédemment n'est pas satisfaisant, de tenir compte des paramètres importants de la biodisponibilité dans l'eau, à savoir le pH, l'alcalinité, les principaux cations en compétition, la concentration en carbone organique dissous COD, par utilisation **de modèles de spéciation** (WHAM VI, MINTEQA2, CHESS...) à condition de disposer des données nécessaires.
- Troisième possibilité : Utilisation du **BLM**

Le carbone organique dissous (COD) peut représenter jusqu'à 90% du carbone organique total dans les eaux de surface. Il peut donc influencer fortement la biodisponibilité.

L'US EPA indique que le rapport COD/COT en moyenne aux Etats Unis est de 86% dans les fleuves et 88% dans les lacs. (EPA 822-R-07 001, 2007b) Thurman (1985) donne le chiffre de 90% pour les rivières, avec des concentrations en COD variant entre 2 et 10 mg/l. (0,5 mg/l dans l'eau de mer). Ces chiffres confirment la nécessité de la prise en compte des MOD pour évaluer la biodisponibilité des métaux.

La quantification du COD à partir d'un échantillon filtré à 0,45 µm (ou 0,22 µm), par exemple par filtration tangentielle, utilise les méthodes classiques de mesure du carbone, chimique ou thermique, après acidification pour éliminer le carbone inorganique dissous, essentiellement des carbonates, mais aussi des méthodes basées sur une corrélation entre le COD et l'absorbance UV. Voir lignes directrices pour le dosage du COT et COD ; ISO 8245 (1999)

La technique du gradient de diffusion à travers un film mince (DGT), est une méthode expérimentale accessible pour évaluer la fraction biodisponible et tenir compte de l'influence des MOD, dans la mesure où la quantité de métal qui diffuse provient de la totalité de l'échantillon. Voir le document AQUAREF ME 01 : Métaux – DGT. Mais elle n'est pas retenue par le TGD. On peut cependant penser que si la technique DGT fournit des valeurs comparables aux résultats des modèles, elle pourrait être admise. En général, c'est plutôt la DGT qui valide les modèles !

La détermination de la fraction biodisponible C_b pour une concentration en COD donnée permet d'évaluer le coefficient de distribution K_{COD} entre l'eau et les MOD, assimilées au COD, par la relation :

$$C_b = C_t / 1 + (K_{COD}(\text{COD}) 10^{-6}) \quad \text{où}$$

- C_b est la concentration biodisponible en mg/l
- C_t est la concentration totale en métal de la solution en mg/l
- COD est la concentration en carbone organique dissous dans l'eau en mg/l
- K_{COD} est le coefficient de distribution entre l'eau et les matières organiques dissoutes dans l'eau, en kg/l

La connaissance de K_{COD} permet des évaluations directes de C_b pour des concentrations différentes de matières organiques, toutes autres conditions identiques. (Nature des MOD, pH, autres anions et cations) Les modèles numériques tels que MINTEQA2 sont en mesure de fournir les valeurs des coefficients de distribution, y compris K_{COD} . La référence J.D.Allison US EPA (2005) indique également des valeurs de K_{COD} , en général obtenues par ce modèle. La connaissance du K_{COD} permet de calculer la fraction biodisponible dans les eaux de surface en tenant compte de la matière organique dissoute. (Voir exemple en 8.1)

Exemple : impact d'un rejet de cuivre selon le TGD (concentration dissoute)

La rivière reçoit un effluent contenant du cuivre qui devrait amener une concentration de 1 µg/l dans l'eau de la rivière, qui contient 25 mg/l de matières organiques en suspension à 5% de carbone organique. Le Kp est pris égal à 50000 l/kg (Valeur médiane US EPA J.D.Allison)

$$\text{PEC } \mu\text{g/l} = 1 / (1 + (50000 \times 25 \times 10^{-6})) = 1 / 2,25 = 0,44$$

La valeur élevée de Kp diminue la concentration libre d'un facteur de 2,27. Et le Kp choisi pour les MES est une valeur moyenne...à défaut de mesure directe, ou de détermination par une corrélation empirique

Le cuivre est un oligo-élément pour l'homme et la dose journalière recommandée pour l'homme est de 2 mg (Aaseth and Norseth (1986) in Friberg et al. Handbook of the toxicology of metals Elsevier Science Publications). Le panel de nutritionnistes (2002) indique 2,1 mg/j pour l'adulte.

Il n'en est pas de même pour la **faune aquatique** pour laquelle la toxicité dépend du pH, de la température, du degré d'ionisation et de la dureté de l'eau. Les ions Cu^{+2} et $\text{CuOH}^+ \text{ Cu}_2\text{OH}_2^{2+}$ sont les plus toxiques.

La toxicité pour les poissons est faible au-dessous de 25 µg/l mais elle est plus grande pour les microcrustacés sensibles à quelques µg/l. (PNEC de 7,8 µg/l selon l'Institut Européen du Cuivre). Le rejet de cuivre aboutit, du fait de l'adsorption sur les MES, à une concentration en eau libre de 0,54 µg/l au lieu de 1. Cependant, il faudra s'intéresser à la concentration des sédiments, pour les espèces benthiques.

La Circulaire du 7 mai 2007 DCE/23 précise que la norme de qualité des eaux de surface est égale à la concentration de fond géologique plus 1,4 µg/l.

La concentration ajoutée en cuivre des MES est de :

$$0,44 \mu\text{g/l} \times 50000 = 22000 \mu\text{g/kg} \text{ de poids sec soit } 22 \text{ mg/kg}$$

Cette concentration est-elle toxique pour les organismes benthiques de fond de rivière ?

Le RIVM (2000) (Tableau 14) a déterminé des MPA (maximum permissible addition) pour le cuivre : dans l'eau de surface : 1,1 µg/l, dans les sédiments : 37 mg/kg. La MPA n'est donc pas dépassée. L'Institut Européen du Cuivre donne dans son Risk Assessment Report Cuivre une PNEC (totale) de 87 mg/kg de sédiment, pour un sédiment à 5% de carbone.

Note1 : Le RIVM donne les chiffres suivants pour le niveau de fonds géologique du cuivre :
Eau de surface $C_b = 0,4 \mu\text{g/l}$ (soit $1,1 + 0,4 = 1,5$ de MPC maxi permissible concentration)
Sédiments : $C_b = 36 \text{ mg/kg}$ (soit $36 + 37 = 73 \text{ mg/kg}$ de MPC) Voir aussi le chapitre « bruit de fond »

Note 2 Le Risk Assessment Report **Chrome** de l'Union Européenne a choisi les Kp suivants pour son analyse de risque générique.

<u>Chromium (VI)</u>	Acid conditions	Alkaline conditions
	$Kp_{susp} = 2,000 \text{ l/kg}$	$Kp_{susp} = 200 \text{ l/kg}$
	$Kp_{sed} = 1,000 \text{ l/kg}$	$Kp_{sed} = 100 \text{ l/kg}$
	$Kp_{soil} = 50 \text{ l/kg}$	$Kp_{soil} = 2 \text{ l/kg}$
<u>Chromium (III)</u>	Acid conditions	Alkaline conditions
	$Kp_{susp} = 30,000 \text{ l/kg}$	$Kp_{susp} = 300,000 \text{ l/kg}$
	$Kp_{sed} = 11,000 \text{ l/kg}$	$Kp_{sed} = 120,000 \text{ l/kg}$
	$Kp_{soil} = 800 \text{ l/kg}$	$Kp_{soil} = 15,000 \text{ l/kg}$

On peut constater que les Kp MES ont été choisis au double des Kp sédiments pour le chrome VI et avec des coefficients de 2,7 à 2,5 pour le chrome III, et que les Kp varient de 50 à 300000 l/kg. La règle du RIVM du coefficient 1,5 entre sédiment et MES n'est donc pas observée.

Le Risk Assessment Report **Nickel** de l'Union Européenne a utilisé une distribution statistique des valeurs de Kp dans les matières en suspension des eaux douces de l'Union Européenne (38 valeurs) et en a déduit la valeur moyenne $\text{Log Kp} = 4,42$ la valeur 10% $\text{Log Kp} = 3,76$, la valeur 90% $\text{Log Kp} = 5,57$. On peut donc en déduire que le Kp Nickel des MES d'eau douce varient de 5750 à 370000 l/kg ! La même démarche pour les Kp sédiments fournit les valeurs de Log Kp de 3,33 (10%) 3,85 (50%) et 4,23 (90%) Le Kp sédiment du nickel varie donc de 2130 à 17000. D'où l'intérêt de mesures pour une analyse de risques locale...

L'influence du pH sur la mobilité des métaux doit être prise en compte dans les analyses de risques locales par une étude de sensibilité.

Une compilation des Kp de la littérature pour les métaux et les sols, sédiments et MES peut être consultée dans la référence US EPA J.D. Allison : EPA/600/R05/074 Juillet 2005. Cette référence propose également des courbes de régression pour calculer les Kp eau/sol, eau/sédiment, eau/MES, à partir d'une seule de ces 3 valeurs. (Annexe B du document)

6. LA BIOACCUMULATION DES ELEMENTS TRACES

6.1. GENERALITES

La bioaccumulation est en général définie par le facteur de bioconcentration BCF, rapport entre la concentration de l'élément dans les tissus de l'espèce à l'équilibre, et la concentration libre de l'élément dans l'eau. Le BCF est aussi égal au rapport entre les constantes cinétiques d'absorption et d'épuration mesurées au laboratoire. Le BAF est le rapport entre la concentration de l'élément dans les tissus de l'espèce à l'équilibre et celle de l'eau, en tenant compte de toutes les voies de pénétration, y compris la nourriture. (Voir le texte du CNEEIC « les propriétés environnementales des substances » 2009). La mesure directe dans l'environnement fournit des BAF.

La bioaccumulation des métaux résulte de phénomènes différents que ceux qui produisent la bioaccumulation des substances organiques. *« La prise en charge des contaminants organiques de synthèse se produit le plus souvent par simple diffusion passive au travers d'une membrane cellulaire. Vu la nature lipidique des membranes biologiques, le coefficient de partage octanol-eau (Kow) du contaminant s'avère souvent un bon prédicteur de sa tendance à se bioaccumuler. Par contre, les métaux présents dans le milieu aquatique se trouvent surtout sous des formes hydrophiles et hydratées qui ne peuvent traverser les membranes biologiques par simple diffusion. Leur prise en charge fait alors appel à un transport facilité qui implique des transporteurs protéiques ou canaux transmembranaires. Le coefficient de partage octanol-eau de ces espèces métalliques se révèle inutile comme prédicteur de leur bioaccumulation. »* (E. Pelletier et P.G.C. Campbell 2008)

En effet, **il existe quatre mécanismes de passage d'un toxique à travers une membrane cellulaire: le plus important est la diffusion passive à travers la membrane, puis la filtration à travers des pores membranaires, le transport actif, et l'endocytose.** (L'endocytose est un processus au cours duquel la membrane d'une cellule enveloppe et absorbe une particule). Ces deux derniers mécanismes diffèrent des précédents par la **participation active** de la cellule au transfert membranaire de la molécule toxique. Alors que la diffusion passive est le mode de transfert habituel des substances organiques, la plupart des éléments traces utilisent le transport actif : le transport actif implique la formation d'un complexe entre la molécule et un transporteur macromoléculaire situé d'un côté de la membrane. Le complexe peut alors diffuser de l'autre côté, où la molécule est libérée. Le transporteur retourne ensuite à sa localisation initiale afin que le processus puisse recommencer. (Edinburgh Centre for Toxicology ; Heriot Watt University 2005) Ces mécanismes n'obéissent pas aux lois de la diffusion passive valable pour les substances organiques. Plusieurs phénomènes expliquent que le BCF/BAF puisse diminuer alors que la concentration augmente, en particulier le transport actif et une saturation du mécanisme lorsque la concentration dans l'eau augmente.

L'absorption des métaux par les poissons se fait par la surface de l'espèce, par la respiration branchiale, mais aussi par la nourriture, par exemple l'ingestion de phytoplancton. Les espèces les

plus petites accumulent davantage que les plus grosses du fait que le rapport surface/poids ou volume est plus grand, et que la capacité d'épuration augmente en général avec le niveau trophique. Certains métaux présentent en outre une particularité qui influence fortement leur bioaccumulation : il s'agit du **mécanisme homéostatique**, qui est vérifié pour les éléments essentiels à la vie, mais aussi pour d'autres éléments.. Il est établi que dans certaines limites, les espèces peuvent, soit contrôler l'absorption de métal, soit le stocker sous une forme non toxique. Ce mécanisme existe à l'intérieur d'une fenêtre de concentration, appelée « fenêtre d'essentialité », entre déficience et toxicité. Il a un impact direct sur la bioaccumulation. (Voir plus loin) Les poissons possèdent ainsi une protéine, la métallothionéine, capable de séquestrer les métaux. La synthèse de ligands protéiques spécifiques aux métaux est un des moyens de protection des espèces vis-à-vis de la contamination métallique (Viarengo et al 1999). Il résulte de ce qui précède « qu'il n'est pas approprié d'appliquer les concepts classiques (facteurs de bioconcentration, facteurs de biomagnification, pour les métaux comme il pourraient l'être pour les substances organiques » (ECHA 2008) (US EPA 2004)

Pour les métaux les conditions de mesure au laboratoire sont loin de reproduire les conditions de l'environnement,

Du fait de la formation fréquente dans l'environnement de complexes entre les métaux et des composés inorganiques et organiques, et avec la matière organique, on peut constater une diminution notable de leur toxicité, en diminuant la concentration libre et la biodisponibilité. Par contre les essais de laboratoire sont conduits avec des formes dissoutes et en l'absence de matières organiques, ce qui augmente considérablement la biodisponibilité. Ces conditions peuvent faire varier un BCF ou BAF dans un rapport de 50 (US EPA 2007). Inversement, du fait de la variation du BCF qui décroît avec l'augmentation de la concentration, les BCF obtenus au laboratoire à des concentrations élevées, peuvent être plus faibles que dans l'environnement, où des concentrations plus basses sont relevées. (Voir fig. 3, 4 et 5) Les valeurs de BCF utilisées doivent donc avoir été déterminées à une concentration aussi proche que possible de la concentration dans l'environnement, ou être corrigées.

Le mécanisme homéostatique

Certaines espèces, dont les poissons, sont capables de maintenir constante la concentration de certains métaux dans leur organisme alors que la concentration extérieure augmente, dans certaines limites. Ce phénomène, appelé **mécanisme homéostatique**, est vérifié pour les éléments essentiels à la vie, mais aussi pour d'autres éléments.. Il est établi que dans certaines limites, les espèces peuvent, soit contrôler l'absorption de métal, soit le stocker sous une forme non toxique pour elle, mais toxique pour leurs prédateurs, soit l'éliminer efficacement. **Ce phénomène sert de régulateur pour les espèces, dans une zone de concentrations située entre la déficience et la toxicité**, zone de concentration appelée « **fenêtre d'essentialité** » (Hopkin 1989). Les espèces aquatiques ont donc la possibilité de s'ajuster physiologiquement à l'exposition à différents niveaux de concentration de métaux. Ainsi, le **zinc**, élément essentiel, est retenu par les espèces

lorsque la concentration dans l'environnement est faible, pour les besoins métaboliques. Et lorsque la concentration est élevée, les espèces peuvent contrôler la bioaccumulation. Ces mécanismes font que la concentration en métal des tissus d'un poisson peut être inversement proportionnelle à la concentration dans l'eau. Pour ces métaux, le BCF décroît avec la concentration, comme le montrent les figures 5 et 6 pour le **cuivre**, et pour les bivalves (BCF poids sec) et la figure 7 pour le mercure. Ces particularités font que les critères de bioaccumulation admises pour les substances organiques hydrophobes ne sont pas applicables aux métaux. Et que l'utilisation des BCF ou BAF de la littérature n'est possible que pour des concentrations d'essai du même ordre de grandeur que celle du cas étudié.

Contrairement aux substances organiques hydrophobes, les métaux sont rarement bioamplifiés au-delà de 3 niveaux trophiques. (US EPA 2007) Cependant, les formes méthylées ou organo-métalliques se comportent davantage comme les substances organiques. **Le mercure, le cadmium, l'étain** sont susceptibles de bioamplification. Le plomb au contraire se « biodilue »

Table 4-1. Metal essentiality for humans

Nutritionally essential metals	Nutritionally nonessential metals	
Cobalt II, III	Aluminum III	Nickel II
Chromium III	Antimony III, V	Niobium* V
Copper 0, I, II	Arsenic III, V	Palladium* 0, II
Iron II, III	Barium II	Platinum* 0, II, IV
Magnesium II	Beryllium II	Rubidium I
Manganese II, IV	Bismuth III, V	Silicon* IV
Molybdenum IV, VI	Boron III	Silver 0, I, II
Selenium II, IV, VI	Cadmium II	Strontium II
Zinc II	Cesium* I	Tellurium* II, IV, VI
	Chromium VI	Thallium I, III
	Gallium* III	Tin II, IV
	Germanium* IV	Titanium IV
	Gold 0, I, III	Tungsten VI
	Indium* III	Uranium IV, VI
	Lead II, IV	Vanadium III, V
	Lithium I	Zirconium* IV
	Mercury 0, I, II	

* Limited human data for these metals.

Tableau 8 Métaux essentiels pour l'homme (Source US EPA 120/R-07/001)

Voir aussi le tableau 15 pour plantes et animaux

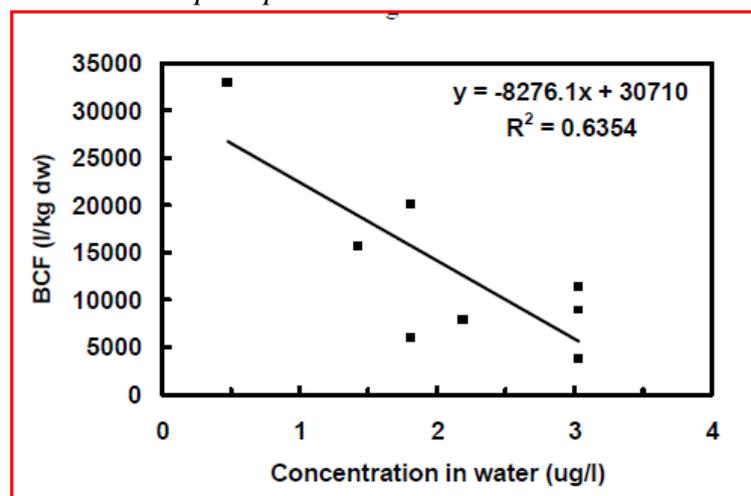
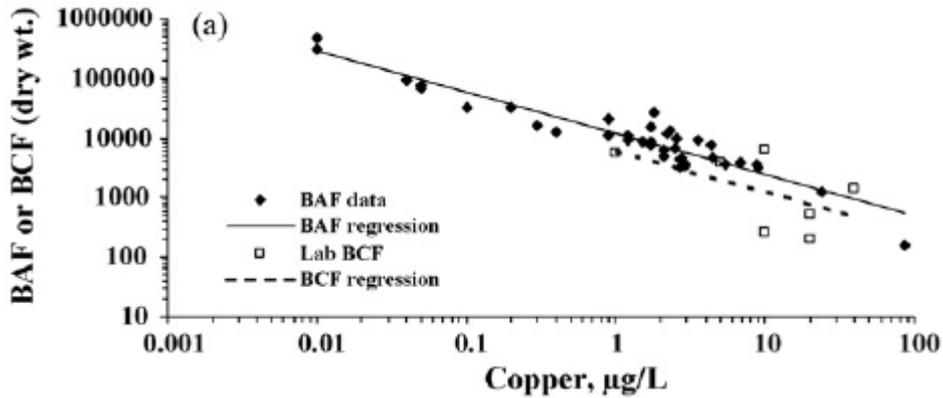


Fig 5 Variation du BCF du cuivre pour les bivalves, en fonction de la concentration dans l'eau, d'après C.E.Smit RIVM report n°601 501 009 (2000)

La Fig 6 ci-dessous montre que les BAF et BCF des bivalves présentent des pentes voisines : la figure 4 est extraite de la référence De Forest et al (2007) et elle a été établie pour la moule bleue ((*Mytilus* sp.)



*Fig 6 Les BAF mesurés dans l'environnement et les BCF mesurés au laboratoire pour le cuivre et la moule bleue (mytilus sp)
Source : De Forest et al (2007)*

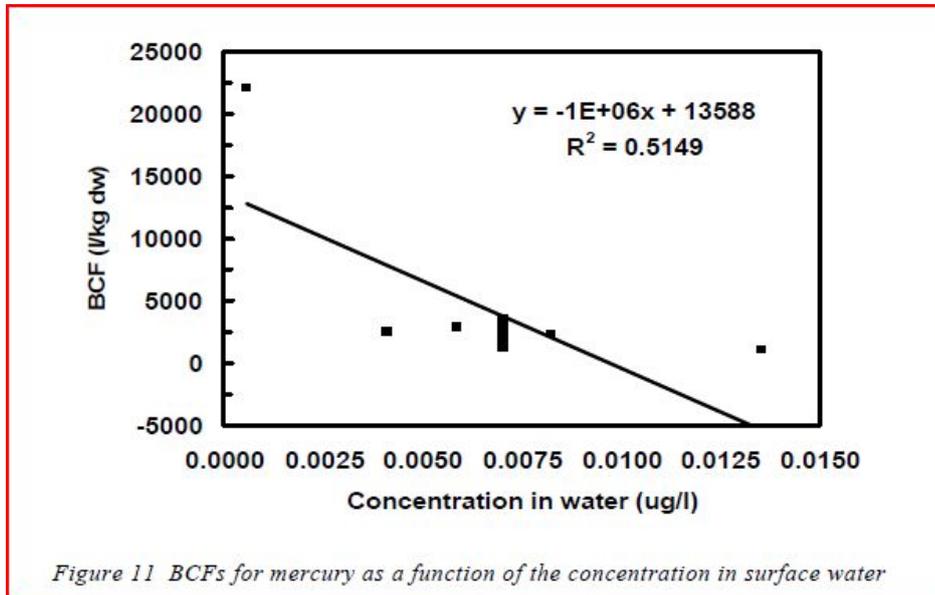


Figure 11 BCFs for mercury as a function of the concentration in surface water

Fig7 : *Variation des BCF du mercure pour les bivalves en fonction de la concentration dans l'eau d'après C.E. Smit RIVM report n°601 501 009 (2000)*

Des variations semblables sont observées pour le **mercure**, le **cadmium**, le **zinc**, le **nickel**.
Pour le **cadmium**, le BCF du saumon (poids frais) serait représenté par la relation :

$${}^2\text{Log BCF} = 2,86 - 0,69 \text{ Log } C_w$$

C_w concentration dans l'eau en $\mu\text{g/l}$

En coordonnées Log/Log, le BCF et la concentration obéissent sensiblement à une loi linéaire :

$$\text{Log BCF} = a + b \text{ Log } C_w \text{ (} C_w \text{ en } \mu\text{g/l)}$$

Mac Geer et al (2003) et de Forest et al (2007) en donnent les pentes b , souvent négatives, le plomb faisant exception : selon Mac Geer : (en coordonnées log-log)

Zn : -0,84 ; Cd : -0,49 ; Cu : -0,30 ; Pb : +0,01 ; Ni : -0,53 (Voir Annexe 3)

La pente de la relation entre BCF et BAF et la concentration d'exposition varie entre 0 et -1. Les valeurs les plus négatives indiquent un plus grand pouvoir de contrôle de l'espèce vis-à-vis de la bioaccumulation. Ainsi pour le zinc une pente de -0,84, illustre le manque de bioaccumulation lorsque la concentration augmente.

L'ECHA (2008) indique que lorsque la dépendance du BCF au pH est démontrée, il est recommandé d'appliquer les corrélations basées sur l'observation afin de déterminer la valeur de BCF appropriée aux conditions locales (p 51)

:

**Conséquence de la dépendance des BCF et BAF à la concentration de l'élément dans l'eau :
Le bruit de fond diminue l'impact d'une concentration ajoutée.**

Les données de la littérature ne sont utilisables que si la gamme de concentration des essais est la même que celle du milieu étudié. Mais **l'influence du « bruit de fond »** est aussi à souligner : la diminution des BCF/BAF avec la concentration a des conséquences sur l'impact d'un rejet, par exemple un rejet de cuivre. La Circulaire du 7 mai 2007 donne une norme de qualité pour le cuivre $N_q = \text{bruit de fond géochimique} + 1,4 \mu\text{g/l}$. Admettons un bruit de fond de $1 \mu\text{g/l}$ et $1,4 \mu\text{g/l}$ ajoutés par le rejet. La concentration totale est de $2,4 \mu\text{g/l}$. La figure 2 donne un BCF de 22500 à $1 \mu\text{g/l}$ et 10000 à $2,4$, pour les bivalves. La charge corporelle du bivalve est de $22500 \mu\text{g}$ par kg en poids sec pour une concentration dans l'eau de $1 \mu\text{g/l}$ en supposant l'équilibre, et $2,4 \times 10000 = 24000 \mu\text{g/kg}$ à la concentration de $2,4 \mu\text{g/l}$. La contribution du rejet à la charge corporelle du mollusque n'est donc que de $1500 \mu\text{g/kg}$ soit 6% alors que la concentration a augmenté dans un rapport de 240% !. Voir les calculs de la « bioaccumulation ajoutée » de J. Mac Geer au tableau 11

Les BCF de la littérature

Les BCF et BAF de la littérature doivent être utilisés avec prudence, compte tenu des particularités évoquées précédemment, et des difficultés d'évaluer la biodisponibilité. Pour une étude locale, il est souhaitable de disposer de mesures directes dans la gamme des concentrations rencontrées sur le site. Et la grande dispersion des valeurs constatées dans la littérature doit inciter à la prudence.

Le RIVM (2000), se basant sur des mesures dans l'environnement, propose pour les BCF poisson et le cuivre, le cadmium et le mercure les valeurs suivantes (l/kg poids sec)

	VALEUR MOYENNE	MOYENNE GEOMETRIQUE
CADMIUM	143	91
MERCURE	27960	13576
CUIVRE		1000

Tableau 9 : BCF poisson l/kg poids sec

D'autres valeurs sont données par Otte et al (2000) du RIZA, dont certaines assez différentes (Tableau 10) :

6.2. FACTEURS DE BIOACCUMULATION CHEZ LE POISSON

(Cités par JPA Litzen et al. (2001) RIVM report n°711 701 021)

Les BCF sont des moyennes géométriques exprimées en l/kg poids sec

Table 3.8 BCF fish values for metals according to RIZA / RIVO (Otte et al., 2000a)

metal ¹⁾	BCF fish (l/kg dry weight)
As	50
Cd	100
Cr	200
Cu	1000
Hg	1000
Pb	5000
Ni	200
Zn	10000

¹⁾ For barium, cobalt and molybdenum no BCF values are known

Tableau 10

Autre série de chiffres, au tableau 11, selon Mac Geer et al (2004) (US EPA et Env. Canada)

	Cr	Co	Ni	Zn	Se	Cd	Sn	Hg	Pb
Phytoplancton	5000	2000	3000	10000	30000	1000	70000	100000	100000
Zooplancton	1000	7000	1000	100000	8000	60000	500000	4000	1000
Mollusques	2000	20000	2000	80000	9000	80000	500000	2000	50000
Crustacés	100	7000	1000	300000	10000	80000	500000	10000	90000
Poissons	2000	700	500	1000	10000	5000	500000	30000	200

Tableau 11 : BCF (l/kg poids frais,) de différents métaux dans des organismes marins, en moyenne. Source : Mac Geer et al.(2004)

Notes : les BCF poisson du Tableau 11 sont relatifs aux filets et non à l'espèce entière. Les mollusques n'incluent pas les céphalopodes. Pour le phytoplancton, le BCF est relatif au volume cellulaire.

Pour passer des BCF poids frais aux BCF poids sec, il faut connaître les teneurs en eau des espèces. Selon Hendricks et Pieters (1993) la fraction eau sur poids total est de 90% pour les crustacés (fraction de lipides de 12 à 15%), 70 à 80% pour les poissons, sauf l'anguille 62% (la fraction en lipides des poissons est de 15 à 20%, sauf pour les poissons gras comme l'anguille : 53%). Le rapport poids sec sur poids humide est donc de 10% pour les crustacés, 20 à 30% pour les poissons, sauf anguille 38%, De la même façon, on trouve 12% pour les bivalves, 16% pour les vers de terre.

Un BCF poisson de 100 en poids humide est donc de $100/0,3 = 333$ en poids sec.

Il faut répéter que, pour beaucoup de métaux, les BCF/BAF dépendent de la concentration. Il est donc important que les tests choisis correspondent à la gamme de concentration rencontrée en pratique, ou que des corrections soient effectuées.

Le rapport RIVM Smit et al. (2000) indique dans son Annexe 3 les BCF poissons et bivalves relevés dans la littérature pour le cuivre, le cadmium le mercure et le méthylmercure.

Remarque : Le concept du **risque ajouté** devrait s'appliquer à la bioaccumulation des métaux selon J. Mac Geer et al. (2004) (US EPA). Le tableau 12 montre que le BCF « ajouté » appelé ACF par l'auteur, est considérablement réduit par rapport au BCF réel, du fait que le BCF est plus élevé à la concentration géochimique, comme montré plus haut, pour le cuivre et les bivalves. Le tableau 11 indique les ACF calculés pour 5 métaux, pour la concentration correspondant à un début des effets de toxicité chronique. L'impact de la pollution ajoutée est donc très réduit lorsque le bruit de fond est élevé.

Les données scientifiques les plus récentes ne permettent pas de considérer comme pertinentes les valeurs de BCF ou de BAF utilisées comme critères de classement pour la bioaccumulation, par exemple le BCF de 5000 (US EPA 2004)

Table 7. Mean BCF/BAF as well as ACF values (with standard deviation) for metals. Also, BCF values over a limited exposure range that encompasses concentration where chronic toxicity might be expected to begin occurring (based on water quality guidelines/criteria) are given. Adapted from McGeer et al. (2003); there were insufficient data to calculate ACF values for Ag and Hg.

Metal	Variable	Mean	std. dev.	N
Zinc	BCF: all data	3,394	8,216	133
	BCF: 10 – 110 µg/L	1,852	3,237	43
	ACF: all data	158	233	67
Cadmium	BCF: all data	1,866	4,844	226
	BCF: 0.1 – 3 µg/L	2,623	6,009	52
	ACF	352	615	96
Copper	BCF: all data	1,144	1,720	122
	BCF: 1 – 10 µg/L	1,224	1,835	50
	ACF	456	659	46
Lead	BCF: all data	598	1,102	66
	BCF: 1 – 15 µg/L	410	647	14
	ACF	350	431	33
Nickel	BCF: all data	157	135	49
	BCF: 5 – 50 µg/L	106	53	27
	ACF	39	112	6
Silver	BCF: all data	1,233	2,338	29
	BCF: 0.4 – 5 µg/L	884	484	17
Mercury	BCF: all data	6,830	18,454	113
	BCF: 0.1-1 µg/L	10,558	23,553	54

Tableau 12 Notion de bioaccumulation « ajoutée »
Source : J. Mac Geer et al. (2004)

Les BCF des éléments traces

Le mercure a fait l'objet de nombreuses études

Le mercure est considéré comme un des éléments les plus dangereux car il combine une forte toxicité avec une forte bioaccumulation et il est biomagnifiable. Les BCF sont différents en fonction de l'état du mercure, inorganique ou organique.

Pour le **mercure inorganique** le BCF varie de 1800 à 5700 (Slooff et Al 1995) pour les poissons. D'après Nendza et al. (1997) la moyenne géométrique des valeurs publiées pour les poissons est de 5700.

Le BCF pour les invertébrés varie de 517 à 670 pour les vers de terre, 190 à 5300 pour les mollusques, 330 à 2400 pour les crustacés, 140 à 12600 pour les insectes (Slooff et al. 1995).

Pour le **méthyl mercure** le BCF varie de 4300 à 35000 pour les poissons (moyenne géométrique calculée par Slooff à 8100, alors qu'elle est calculée à 3640 par l'OSPAR report (1996) qui conclut à une certaine équivalence avec le mercure inorganique).

Les valeurs de BCF du méthylmercure pour les invertébrés sont plus élevées que celles du mercure inorganique : 110 à 1800 pour les vers de terre, 3500 pour les mollusques, 24900 à 70700 pour les crustacés et 2500 à 8500 pour les insectes (Slooff 1991).

Il existe un « EU Risk Assessment Report Mercury ». Le RIVM a également publié un « Integrated Criteria Document :Mercury » W.Sloof et al RIVM report n°601 014 008. EUROCHLOR a publié un « marine risk assessment Mercury » (1999) accessible sur le site www.eurochlor.org/science

Le cadmium a été également très étudié

En eau douce, les formes particulières et colloïdales du cadmium sont majoritaires, sous forme notamment de complexes et de précipités organiques ou inorganiques ($\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$). Il en résulte que d'une manière générale, la quantité de cadmium particulière est au moins supérieure d'un ordre de grandeur à la quantité de cadmium dissous (US-EPA : Office of Ground Water and Drinking Water). En estuaire, ce sont les formes dissoutes chloro-complexes CdCl_2 et CdCl^+ qui prédominent du fait de l'augmentation de la salinité. La forte capacité d'adsorption (K_p sédiment de 85000 et K_p MES de 120000), indique que le cadmium peut se fixer fortement sur les matières en suspension et le sédiment.

Le réseau national d'observation (RNO) a reporté des valeurs allant jusqu'à 10,6 mg/kg en poids sec chez les moules, dans l'estuaire de la Seine. (IFREMER), qui confirment les BCF élevés du Tableau 8. Le cadmium est très bioaccumulable mais on observe peu de bioamplification.

Le Cd est l'un des métaux les plus toxiques chez les algues comme chez plusieurs autres êtres vivants. Les effets toxiques du Cd sont habituellement reliés au fait que celui-ci prend la place d'autres métaux essentiels de structure analogue, comme le calcium et le zinc, dans les cellules vivantes, sans toutefois remplacer parfaitement leurs fonctions. (INRS Québec capsule n°9 2010) il existe un « Risk Assessment Report » Cadmium et Cadmium Oxide dans le cadre « existing chemicals » de l'Union Européenne. <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>

Le nickel

La biodisponibilité du nickel varie en fonction du pH, (à pH inférieur à 6,5, les formes solubles sont prédominantes), des potentiels d'oxydo-réduction, de la force ionique, du type et de la concentration en ligands et de la présence de surfaces solides (forte affinité du nickel pour les oxyhydroxydes de fer et de manganèse).

Rejeté dans l'eau, le nickel et ses composés sont essentiellement adsorbés sur les matières en suspension (K_p MES de 7 900) et le sédiment (K_p séd de 5300). En milieu marin, la salinité augmente le nickel dissous, du fait de la formation de chloro-complexes stables. (IFREMER fiche toxicologique)

http://www.ifremer.fr/delipc/pdf/RAPPORT_FICHES33_SUBSTANCES.pdf

Les BAF des bivalves et autres espèces aquatiques sont inférieurs à 340. Les BAF du lombric est de 0,3. Le nickel se biodilue sur 3 ou 4 niveaux trophiques (Campbell 2005) (LaPointe et Couture 2006) (EU RAR 2008) La biomagnification s'arrête aux bivalves.

Il existe un EU Risk Assessment Report Nickel, établi par le Danemark

Le plomb

Le plomb réagit fortement avec les constituants du sol et se trouve fortement associé à la matière organique. Le plomb est un des éléments les moins mobiles des sols, surtout ceux riches en matière organique. Le pH joue un rôle dans la mobilité du plomb. Plus le pH est faible plus le plomb passe en solution. Mais cette influence est faible dans la gamme de pH rencontrée en général dans la nature. La zone où le plomb se trouve sous la forme d'ion libre soluble Pb^{2+} , c'est-à-dire susceptible de migrer dans le sous-sol et les eaux souterraines, est extrêmement restreinte (faible pH et conditions oxydantes). En milieu oxydé, ce sont les carbonates et les phosphates qui sont généralement considérés comme responsables de la rétention du plomb tandis qu'en milieu réducteur, c'est surtout la galène (PbS) qui limite sa mobilité. (BRGM D.Guyonnet et al 2007)

Il existe un Environmental Health Criteria « Inorganic Lead » EHC165 et un « voluntary risk assessment lead and lead compounds » établi par l'International Lead Association, commenté par le SCHER (Scientific Committee of health and environmental risks en Janvier 2009) accessible sur le site de l'ECHA http://echa.europa.eu/chem_data/transit_measures/vrar_en.asp et un voluntary risk assessment établi pour Lead Development Association International accessible sur http://www.chem.unep.ch/Pb_and_Cd/SR/GOV/VRAR_Pb_0707_hh.pdf Les 2 documents paraissent de la même source (EBRC Consulting GmbH (D) et ILZRO international Lead Zinc Research Organisation (USA)

L'arsenic

L'arsenic présente de multiples valences. Dans les sols, l'arsenic se trouve essentiellement sous forme d'arséniate (As V) et d'arsénite (As III). Mais plus de 25 espèces arséniées ont été identifiées dans l'environnement et la biosphère, ayant des toxicités très différentes. (Vélez *et al.*, 2001). En condition neutre, les formes solubles de l'arsenic s'adsorbent fortement aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse mais peuvent être aussi adsorbées par les argiles, ce qui limite fortement leur mobilité. La mobilité et la biodisponibilité de l'arsenic sont principalement influencées par les conditions d'oxydo-réduction du milieu qui changent son degré d'oxydation. La solubilité de l'arsenic sous forme anionique stable augmente quand le pH augmente. L'acide monométhylarsinique, l'acide diméthylarsinique, sont des formes méthylées de l'arsenic présentes dans l'environnement.

Il existe un « Environmental Health Criteria » arsenic and arsenic compounds EHC 224 (2001)

le sélénium

Le sélénium est un cas particulier de biomagnification. Les consommateurs primaires sont capables de concentrer de 100 à 1 million de fois la concentration dissoute dans l'eau. Le SETAC workshop appelle cette phase « un enrichissement » car il ne s'agit pas de bioaccumulation passive. Puis le coefficient de transfert diminue avec le niveau trophique. Mais la concentration dans le poisson dépend fortement du niveau d'enrichissement initial, très variable selon les espèces de la chaîne trophique. Une concentration en Se de l'eau de 3 µg/l peut entraîner une concentration de 0,1 ou 20 mg/kg dans deux types d'algues différents. Le niveau trophique suivant, (moule), réduit l'écart mais le rapport est encore de 100. On ne constate pas d'amplification entre la moule et le poisson mais l'écart subsiste avec une concentration allant de 1 à 100 mg/kg

Le chrome

Le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation, principalement chrome III et plus rarement chrome VI. Le chrome VI est largement transformé en chrome III dans les sols et les sédiments (favorisé par des conditions anaérobies et à un pH faible). La réduction du chrome VI en chrome III est favorisée par un pH bas, une forte teneur en matières organiques, et la présence de Fe^{2+} et de S. La solubilité du chrome VI est importante alors que le chrome III est généralement peu soluble. Dans les sédiments et le sol, le chrome III s'adsorbe plus que le chrome VI.

Dans l'eau, ils ont des coefficients de partage avec les matières en suspension similaires.

Le chrome VI ne s'accumule pas dans les poissons (des BCF pour le Cr VI de l'ordre de 1 ont été rapportés par l'US-EPA (1980) et Calamari (1982)).

Le chrome III semble s'accumuler un peu plus que le chrome VI chez les poissons : des BCF de 260 à 800 (poids sec) ont été mesurés sur diverses espèces de poissons par Giesy et Wiener (1977).

Dans des mollusques marins (*Balanus* sp.), des BCF de 543 (poids sec) et 380 (ce qui correspond à des BCF d'environ 110 et 80 en poids frais) ont été rapportés respectivement pour le chrome VI et Chrome III par VanWeerelt et al. (1984). Des BCF de 4,3 à 7,4 (poids sec) ont été mesurés pour la langoustine par Hernandez et al. (1986) après exposition au chrome VI (ce qui est équivalent à un BCF d'environ 2 en poids frais).

(Michel Marchand et Chrystèle Tissier 2002 Cellule INERIS IFREMER de Nantes)

Il existe des Risk Assessment reports pour les chromates de soude et d'ammonium.

L'uranium

Dans l'environnement, l'uranium existe principalement aux états d'oxydation IV et VI. Les composés de l'uranium IV sont insolubles dans l'eau mais se solubilisent lorsqu'ils passent à l'état d'oxydation VI. Les composés solubles de l'uranium et donc potentiellement biodisponibles, sont les fluorures, les chlorures, les nitrates et les carbonates d'uranium. Les oxydes d'uranium (UO_2 , U_3O_8 ...), composés très peu solubles, se trouvent fortement adsorbés dans les sols et les sédiments. Dans le compartiment aquatique, les composés de l'uranium auront tendance à s'adsorber sur les sédiments ou les particules en suspension. (INERIS 2007) La bioaccumulation de l'uranium dans les espèces aquatiques est faible (voir tableau 13) Le phénomène de biomagnification dans la chaîne alimentaire n'est pas constaté (Ribéra et al 1996)

Michel.Marchand et Chrystèle.Tissier, dans le cadre de l'évaluation des risques des **écosystèmes marins** du Nord Cotentin, ont sélectionné les BCF du tableau 13 pour calculer la charge en élément des espèces exposées, par la relation :

$$C_{esp} = C_w \times BCF$$

C_{esp} concentration dans l'espèce en mg/kg de poids frais

C_w concentration dans l'eau en mg/l

BCF en l/kg poids frais

(Mais il faut rappeler que le TGD admet, au moins pour les eaux de surface et pour les poissons, de tenir compte des déplacements du poisson, la concentration retenue étant la moyenne entre la concentration locale et la concentration régionale.)

Element	BCF poissons	BCF crustacés	BCF mollusques filtrants	BCF mollusques non filtrants
Al	40	1	1	1
As	4	400	480	480
Ba	10	1	20	20
Be	160/400	2500/6500	1000/4000	1000/2000
Cd	1000	10000	20000	20000
Cr III	200	500	800	800
Co	160/400	2500/6500	1000/4000	1000/2400
Cu	180			
Fe	1000	5000	20000	20000
Mn	1000	5000	10000	10000
Hg inorg	3380	3300	3300	3300
Hg organ	21700	13300	13300	13300
Ni	<100*	100*-360*	2000/ 270*-340*	2000
Pb	200	1000	1000	1000
U	1	10	30	30
Zn	5000	4000	80000	28000

Tableau 13 : Choix des BCF (poids frais) dans l'étude M.Marchand et C.Tissier (2002) (Cellule INERIS IFREMER de Nantes)

Les valeurs marquées * sont celles de l'Ifremer 2005 (fiches toxicologiques)

Il faut cependant rappeler que la bioaccumulation dépend de la concentration, et souvent du pH, ainsi que de la biodisponibilité, en particulier lorsque celle-ci est réduite par la formation de complexes avec les matières organiques.

6.3. BIOACCUMULATION DANS LES SEDIMENTS

Dans les sédiments, on a vu que la fraction biodisponible en métaux se trouve principalement dans l'eau interstitielle ou eau des pores. En particulier, Kemp et Swarz (1986) ont fait circuler une solution de cadmium à travers plusieurs sédiments de type différents, créant ainsi des concentrations variables de Cd dans les sédiments mais une même concentration de l'eau interstitielle : ils n'ont trouvé aucune différence statistique de toxicité sur l'amphipode marine testée. Cependant, il ne faut pas négliger l'intoxication par l'ingestion directe des particules pour certaines espèces benthiques, lorsque l'adsorption du polluant sur le sédiment est importante. Une partie importante des métaux est séquestrée par complexation avec des sulfures (en condition anaérobie) ou avec des oxydes- hydroxydes (en condition aérobie). La séquestration par les sulfures réduit la solubilité et donc la toxicité. Mais ces équilibres de complexation dépendent de nombreux facteurs : physico-chimie, facteurs biotiques, facteurs physiques, perturbations anthropiques. (INERIS 2004, US EPA 2007)

Dans son Annexe VIII du Tome II, le TGD écrit :

« Il est admis que pour les différents organismes, seule la fraction du métal présente dans la phase aqueuse, l'eau des pores, est potentiellement disponible pour une assimilation directe par les biota, et donc responsable des effets éventuels. D'autres voies de pénétration peuvent être importantes pour les métaux à Kp élevés, mais la connaissance est actuellement insuffisante pour quantifier ces apports ».

Le texte ajoute que pour ces métaux, il existe beaucoup de mesures directes, et qu'il est donc peu nécessaire d'effectuer des calculs prévisionnels de la concentration dans les espèces de sédiment. La concentration dans l'eau des pores sera calculée par le Kp eau/sédiment (Tableau 6) et la relation :

$$K_p = \frac{\text{Concentration totale en métal du sol } \frac{mg}{kg}}{\text{concentration en métal de l'eau des pores } \frac{mg}{l}}$$

Mais on a vu que cette concentration peut aussi être **mesurée** après centrifugation, ou à l'aide de films minces, (dialyseurs in situ), ou en batch ou en colonnes, ou par extraction par des solutions de sels neutres.

Le calcul de la concentration en métal des organismes benthiques C_1 peut donc se faire par la relation

- $C_1 = C_w \times BCF$
- C_w concentration dans l'eau des pores en mg/l
- C_1 concentration dans l'espèce en mg/kg de poids frais
- BCF en l/kg poids frais,

si on ne retient que l'eau des pores comme seule voie de transfert, et si la mesure du BCF est faite dans des conditions de biodisponibilité identiques. Ces conditions sont rarement satisfaites

Pour l'analyse de risque, on peut aussi utiliser les BSAF déterminés expérimentalement, comme ci-dessous, pour les sols et sédiments, car ce critère ne fait aucune hypothèse sur l'origine du transfert (eau, ou ingestion de sédiment)

6.4. BIOACCUMULATION DANS LES SOLS

Le vecteur de la toxicité secondaire dans les sols est le ver de terre. (Lombric), qui sert de nourriture aux oiseaux et petits mammifères.

La concentration en métal dans les lombrics est donnée soit par un BCF, soit par un BSAF (biota sediment accumulation factor)

Définition des BSAF (biota sediment accumulation factor)

Le BSAF est mesurable par les concentrations C_1 de la substance dans l'espèce et C_s dans le sédiment. Pour tenir compte du rôle important de la teneur en carbone organique du sédiment pour les substances organiques hydrophobes non ioniques, et de la teneur en lipides de l'espèce, dans laquelle se fixe la substance, on normalise les concentrations C_1 et C_s de la façon suivante :

$$BSAF = \frac{\frac{C_1}{f_l}}{\frac{C_s}{f_{oc}}}$$

C_1 est la teneur en substance de l'espèce en $\mu\text{g}/\text{kg ww}$

C_s est la teneur en substance du sédiment en $\mu\text{g}/\text{kg dw}$

f_l est la teneur en lipides de l'espèce g de lipides par g de poids

f_{oc} est la teneur en carbone organique du sédiment

Le BSAF incorpore toutes les conditions et paramètres qui régissent le transfert dans le lieu étudié.

La normalisation en carbone organique, et en lipides, est inutile, car ces paramètres ne sont pas pertinents pour les métaux. (mais elle est à maintenir pour les complexes organo-métalliques)

Le BSAF donne la concentration en élément du lombric C_1 (ww) en la multipliant par la concentration dans le sol C_s (dw)

$$C_1 = C_s \times BSAF$$

C.E Smit (2000) donne des valeurs de BSAF mesurées pour le lombric, nourriture exclusive des prédateurs pour les effets de toxicité secondaire selon le TGD, et pour 3 métaux

	Moyenne	Moyenne géométrique
Cadmium	3,79	2,10
Cuivre	0,14 – 1	
Mercure inorganique	0,45- 0,7	
Mercure organique	8,3	

Tableau 14: BSAF des lombrics

Sample et al. (1998,1999)* proposent les relations suivantes pour les BSAF ou les concentrations C_1 de lombric en fonction de la concentration en métal du sol C_s

Antimoine.....	$C_1 = C_s$
Arsenic	$\text{Ln } C_1 = 0,706 \text{ ln } C_s - 1,421$
Baryum	$C_1 = 0,091 C_s$
Béryllium.....	$C_1 = 0,045 C_s$
Cadmium	$\text{Ln BSAF} = 2,11 - 0,21 \text{ Ln } C_s$ ou $\text{Ln } C_1 = 0,795 \text{ ln } C_s + 2,114$
Chrome	$C_1 = 0,306 C_s$
Cobalt	$C_1 = 0,122 C_s$
Cuivre	$\text{Ln BSAF} = 1,67 - 0,74 \text{ Ln } C_s$ ou $C_1 = 0,515 C_s$
Manganèse.....	$\text{Ln } C_1 = 0,682 \text{ ln } C_s - 0,809$
Mercuré	$\text{Ln BSAF} = - 0,68 - 0,88 \text{ ln } C_s$
Plomb	$\text{Ln } C_1 = 0,807 \text{ ln } C_s - 0,809$
Selenium.....	$\text{Ln } C_1 = 0,733 \text{ ln } C_s - 0,075$
Le BSAF est en kg/kg de poids frais	
C_s et C_1 sont en mg/kg poids sec.	

Les travaux de B.E.Sample, de l'Oak Ridge National Laboratory, (USA) peuvent être consultés sur le site RAIS (Risk Assessment Information System) <http://rais.ornl.gov/guidance/tm.html>

*Voir la référence B. Sample : Development and Validation of Bioaccumulation Models for Earthworms ES/ER/TM- 220

L'ajout d'un terme de dépendance au pH n'améliore pas la corrélation selon US EPA 2004, qui recommande l'usage des relations de Sample.

La référence W.Ma et al. (1983) indique également les corrélations trouvées pour les BCF des vers de terre et pour le cadmium, le zinc, le plomb et le cuivre, à proximité d'une fonderie de zinc, avec prise en compte du pH.

Le BSAF du cadmium diminue avec l'augmentation de la concentration dans le sol. Cette constatation concerne de nombreux métaux : le BSAF du zinc est de 72 lorsque la concentration dans le sol est de 1 mg/kg, alors qu'il n'est plus que 1,3 lorsque la concentration est de 100 mg/kg (Beyer et al 1990) La relation entre le BSAF et la concentration d'exposition obéit aux mêmes lois que les BCF et BAF. La concentration dans les tests utilisés doit donc être compatible avec celle de l'étude, ou corrigée. Et comme pour le milieu aquatique, cette décroissance réduit considérablement l'impact d'une concentration ajoutée.

Exemple : La concentration du cadmium dans le sol est de 2,3 mg/kg de poids sec. Quelle est la concentration prévisible dans le ver de terre ?

Le BSAF est pris égal à 1,2 (relation de Sample)

$C_1 = 1,2 \times 2,3 = 2,76$ mg/kg de poids frais, ou 19,7 mg/kg poids sec (86 % d'eau)

La relation directe donne une concentration de 14,34 mg/kg poids sec

Cette concentration est-elle suffisamment basse pour éviter la toxicité secondaire ?

Le Tableau 15 indique une PNEC oral food de 0,3 mg/kg de poids frais pour les mammifères et 0,1 mg/kg pour les oiseaux. En admettant une nourriture à 100% en vers de terre, la concentration en Cd de ces derniers, 2,76 ou 2,0 mg/kg est trop élevée d'un facteur 20. La concentration du sol qui protège les oiseaux devrait donc être de $2,3/20 = 0,15$ mg/kg., valeur reprise (0,10) par le rapport RIVM Smit et al (2000) (MPA Maximum Permissible Addition)

A retenir :

La PNEC sol de 2,3 mg/kg est calculée pour protéger la faune et la flore terrestre, mais ne prend pas en compte la toxicité secondaire des oiseaux et mammifères qui se nourrissent des vers de terre. Pour en tenir compte, il faut évaluer la concentration en polluant de la nourriture et la comparer à la PNEC oral/food. Mais l'hypothèse suivant laquelle l'espèce se nourrit exclusivement de vers de terre est contredite par les faits. Ces hypothèses simplificatrices du TGD peuvent conduire à des conclusions erronées. L'ECHA 2008 admet la prise en compte d'une nourriture plus variée. B.Sample et al ont recherché la relation entre concentration d'éléments traces dans les sols et la concentration dans les petits mammifères, dans le rapport ES/ER /TM 219 Development and Validation of Bioaccumulation Models for Small Mammals consultable sur le site RAIS de l'US DoE (Oak Ridge National Laboratory) D.Crocker (2002) détermine le « menu » des prédateurs sur la base de leurs besoins énergétiques. **Et pour une étude locale, il est admis de tenir compte de la biodisponibilité du métal dans le sol**, et même de la bioaccessibilité pour les prédateurs, c'est-à-dire de tenir compte de la forme plus ou moins assimilable du polluant pour l'espèce (et l'homme !) (ECHA 2008) L'exemple donné par l'ECHA dans cette dernière référence attribue même aux prédateurs les RAF (relative absorption factor) déterminés pour l'homme !

Utilisation des BCF

Si on admet que le transfert se produit par l'eau des pores, C_w , on utilisera la relation

$$C_1 = C_w \times \text{BCF}$$

C_1 est en mg/kg de poids frais, C_w en mg/l, BCF en l/kg de poids frais.

La concentration C_w est donnée par la relation, en supposant l'équilibre :

$$C_w \text{ mg.l} = C_s / K_p$$

D'où

$$C_1 = C_s \times \text{BCF} / K_p$$

A l'équilibre, le rapport BCF/ K_p est équivalent au BSAF, mais l'utilisation du BCF suppose 2 hypothèses : le transfert uniquement par la phase dissoute dans l'eau, et l'équilibre entre cette eau et le lombric.

Exemple : Pour une concentration dans le sol de 2,4 mg/kg de poids sec de Cd, et un K_p sol de 2560 (tableau 3) la concentration dans l'eau des pores est de

$$C_w = 2,4 / 2560 = 0,00093 \text{ mg/l}$$

Le BCF des lombrics est donné dans la littérature entre 4 et 32 en poids frais. Mais le rapport BCF/ K_p donnerait un BCF équivalent au BSAF de 1,2, de $1,2 \times 2560 = 3072$! Or la concentration mesurée dans les vers de terre (de 9 à 74 mg/kg) valide la méthode des BSAF et non celle des BCF. L'utilisation de K_p entraîne une incertitude liée à la valeur de ce paramètre sensible à de nombreux facteurs. Par ailleurs, la référence M.G.Vijver (2005) indique que le ver de terre *lumbricus rubellus* absorbe le cuivre et le plomb à 100% par voie dermique, mais que les concentrations internes en zinc et cadmium sont respectivement à 21-30% et 0-17% dues à l'ingestion. Si l'absorption par voie dermique dépend directement de la spéciation, les concentrations dues à l'ingestion dépendent de l'organisme.

6.5. BIOMAGNIFICATION DES METAUX

Le transfert à travers la chaîne trophique peut être un facteur d'exposition pour les métaux, mais la biomagnification des **formes inorganiques** des métaux n'est pas en général un phénomène important dans les chaînes trophiques. (US EPA 2007)

Peu de métaux sont susceptibles d'être transférés dans la chaîne trophique aquatique ou terrestre. Le **mercure est biomagnifiable** à l'état inorganique, et davantage sous forme de **méthylmercure**. (Le mercure est principalement sous forme inorganique dans les sols.) C.Rouleau et al (2002) ont déterminé la demi-vie du méthylmercure dans le carrelet (plaise) et ont trouvé une demi-vie de 600 jours. Le césium est également bioamplifié. La bioamplification du **cadmium** a été étudiée par Laskowski (1991) qui constate un BMF légèrement supérieur à 1, dans la chaîne trophique terrestre, mais correspondant à un très faible potentiel de bioamplification. Le même auteur indique un BMF inférieur à 1 pour le **cuivre**. Le **plomb** se « biodilue » dans la chaîne trophique. L'**étain** peut se concentrer dans les chaînes trophiques lorsqu'il est sous forme organique. Le **sélénium** est bioamplifié sur 3 niveaux trophiques seulement à partir du phytoplancton. Certains organismes aquatiques ont la possibilité de stocker les métaux sous des formes de complexes détoxifiés qui rendent ces métaux non biodisponibles pour l'organisme lui-même, par exemple mollusque, mais aussi pour ceux qui s'en nourrissent. Ont été ainsi identifiés des complexes de calcium phosphates capables de stocker Cd, Cu, Co, Fe, Ni et Zn. Ou des complexes Cu S capables d'associer le cadmium et l'argent. Le transfert des métaux dans la chaîne trophique s'en trouve donc modifié. (J.Mac Geer 2004)

Selon M.Barwick, de l'Université de Canberra, des recherches dans l'écosystème du lac Macquarie n'ont pas mis en évidence un phénomène de biomagnification pour **le cadmium, le cuivre, le plomb, le zinc** à travers la chaîne trophique.

Le transfert des métaux dans la chaîne trophique terrestre souffre de plusieurs incertitudes relevées par l'US EPA (2004):

Incertitude liée à la quantité de sol ingérée

Incertitude liée à la composition variable de la nourriture

Incertitude sur la biodisponibilité du polluant dans la nourriture (bioaccessibilité)

Ces incertitudes s'accroissent lorsque le nombre de niveaux trophiques augmente. Les résultats très dispersés de la « small mammals database » de B.Sample confirment ces incertitudes. Ces remarques doivent inciter à la plus grande prudence dans l'utilisation des modèles multimédias pour les sols, et faire préférer l'utilisation de concentrations mesurées.

Remarque

La notion de Kow coefficient de partage eau-octanol, n'est pas applicable aux métaux et metalloïdes. Mais aussi aux substances organo-métalliques, pour lesquelles il n'y a pas de méthode fiable de détermination (OCDE 1995 Env. Monograph n°92)

7. LES PNEC (« Predicted No Effect Concentration »)

La détermination des PNEC pour les métaux est en fait le calcul d'une « **maximum permissible addition** » pour reprendre la terminologie du RIVM, ou celle d'une **PNEC biodisponible** à comparer à une concentration PEC biodisponible dans l'environnement, si on utilise les concentrations totales

Le principe du risque ajouté se traduit par l'équation suivante :

$$QS = C_b + MPA$$

QS est la norme de qualité

C_b la concentration de fond géologique

MPA la concentration maximale possible ajoutée, calculée suivant les règles du TGD pour la PNEC

Si on veut utiliser la concentration totale de l'élément, il sera nécessaire d'estimer la biodisponibilité de l'élément dans le milieu, et celle de l'élément pendant les essais de détermination des NOEC, afin procéder à des corrections de biodisponibilité. Voir l'exemple du cuivre plus loin.

Il faut aussi rappeler que **certains métaux sont essentiels à la vie** des organismes vivants.

- Les **métaux essentiels pour l'homme** sont (US EPA 2007):

Cobalt II, III Chrome III, Cuivre 0, I, II, Fer II, III, Magnésium II, Manganèse II, IV Molybdène IV, VI, Sélénium II, IV, VI, Zinc II

- Les **métaux essentiels pour l'environnement** sont

Pour les animaux : Cr, Cu, Co, Mn, Mo, Ni, Se

Pour les plantes : Cu, Mn, Mo, Ni

- **des éléments dits »non essentiels « mais bénéfiques** sont ajoutés L'US EPA (2007)

(Framework for metal risk assessment) qui publie ces listes:

Pour les animaux V, As

Pour les plantes : Co, Se

Tableau 15 : Les oligo-éléments.

Les éléments qualifiés d'oligo-éléments tels que le cuivre et le zinc ont des comportements d'absorption et d'épuration dans les espèces considérablement modifiés par le métabolisme. Ainsi on peut constater des cinétiques d'épuration très différentes, très brutales ou au contraire nulles, suivant les besoins de l'organisme.

Bailey et Saltes (1982) ont ainsi constaté que des truites vivant dans une rivière contenant 100 µg/l de zinc montraient une résistance caractérisée par une LC50 96h de 1169 µg/l alors que cette valeur pour des truites d'élevage non acclimatées est de 100 µg/l. Les truites sont donc capables de réduire la charge corporelle de Zn en réduisant l'absorption et/ou en augmentant l'excrétion.

Les rapports RIVM « Environmental Risk Limits for 9 trace elements. P.L.A. van Vlaardingen et al Report n° 601 501 029 /2005 » et « Secondary poisoning of cadmium, copper, mercury. Implication for the Maximum Permissible Concentration and Negligible Concentration in water, sediment and soil. Report n°601 501 009 (2000) C.E.Smit et al », se proposent de déterminer les MPA pour l'eau, les sédiments et les sols. Par ailleurs, dans le cadre du programme « existing chemicals » il existe des « European Union Risk Assessment Reports » pour le cadmium, (2003) le nickel (2002) le mercure, le zinc. Et un « voluntary risk assessment report cuivre » de l'Institut Européen du Cuivre (ECHA 2008) et plomb de l'International Lead Association, vérifié par les Pays Bas et commenté par le SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risk)

Les PNEC eau, sol et sédiments (maximum permissible addition)

Il convient de rappeler que la toxicité des métaux pour les espèces dépend de leur biodisponibilité, laquelle varie avec les caractéristiques de l'environnement ; pH, dureté, matières organiques dissoutes, autres métaux présents etc. La figure 8 ci-dessous montre la dépendance de la toxicité du cuivre en fonction de la dureté de l'eau, en mg/l de CaCO₃, toxicité qui diminue lorsque la dureté de l'eau augmente. Le Comité Scientifique on Health and Environmental Risk (SCHER) de l'Union Européenne écrit : « *il est hautement désirable d'éliminer tous les tests de toxicité pour lesquels la matière organique dissoute n'est pas mesurée, ou ne peut être estimée avec une certaine précision. Ces tests donneraient une représentation incorrecte de la sensibilité de l'espèce testée.* » (Opinion of the SCHER on the voluntary risk assessment lead 2009) la figure 3 montrant l'influence des MOD sur l'immobilisation des daphnies pour le cuivre illustre bien ce propos. Rappelons aussi l'avis du CSTEE : « *L'utilisation des PNEC selon le TGD n'est pas appropriée en application directe pour les métaux.* » Le TGD a introduit des aménagements en 2008 pour tenir compte de ces critiques.

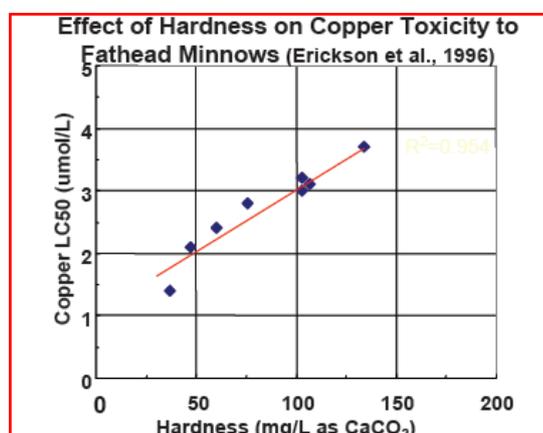


Fig.8 Dépendance de la toxicité du cuivre avec la dureté de l'eau pour les poissons.
Cet effet résulte de la compétition entre le métal et les ions Ca⁺² et Mg⁺² vis-à-vis des ligands biotiques de l'organisme. Voir aussi l'Annexe 4

Cette dépendance se traduit parfois dans les normes de qualité (voir Tableaux 20 et 21), et Annexe 4. Mais pour le calcul des PNEC à partir des NOEC ou des EC10 il faut tenir compte des facteurs ayant influencé la toxicité lors des tests. Les calculs du European Copper Institute retiennent 2 paramètres importants pour les sédiments : la teneur en matières organiques dissoutes exprimées en carbone et la teneur en sulfures. Pour le premier les NOEC et EC10 utilisés ont été normalisées

à 5% de teneur en carbone du sédiment. Pour les sulfures, aucune normalisation satisfaisante n'ayant été trouvée, les tests effectués avec des teneurs élevées en sulfures ont été éliminés.

Le document ECHA (2008) et le TGD (2008) reprennent ces idées et proposent des corrections de NOEC pour tenir compte de la différence de biodisponibilité entre les essais et le milieu naturel étudié.

Les corrections pour biodisponibilité doivent être appliquées en parallèle pour la PEC et la PNEC et considèrent 3 possibilités :

Détermination d'un risque potentiel

Détermination d'un risque probable si les connaissances sur les facteurs importants sont limitées

Détermination d'un risque réel si les données disponibles permettent de prendre en compte la biodisponibilité.

Les corrections pour biodisponibilité des PNEC

Le TGD propose des modes de correction pour les PNEC des eaux, des sédiments et des sols, en fonction des paramètres reconnus importants pour la biodisponibilité, énumérés au chapitre 2. Les PNEC étant déterminées à partir de NOEC ou EC10, les corrections s'appliquent à ces valeurs, en fonction des conditions de l'essai écotoxicologique, afin de déterminer une NOEC biodisponible

Corrections des PNEC eau

1 La correction la plus simple consiste à utiliser les concentrations dissoutes. En tenant compte éventuellement de la dureté de l'eau, et en vérifiant que les particules organiques qui peuvent apparaître pendant le test ne modifient pas la concentration dissoute. Le document ECHA 2008 fournit des coefficients de correction pour la dureté de l'eau pour le plomb (Table 9) L'annexe 4 indique les corrections pour dureté de l'eau proposées par l'US EPA pour 7 métaux.

2. La correction peut résulter de l'application d'un modèle tel que MINTEQA2, WHAM, ou CHESS à condition que l'on dispose des paramètres physico-chimiques nécessaires pour appliquer le modèle. Le modèle fournit les concentrations biodisponibles correspondant aux tests. Les paramètres importants à préciser pour une étude locale sont la teneur en carbone dissous, le pH, la dureté. Le même modèle fournira la concentration de biodisponibilité de la PEC.

A noter que de nombreuses publications estiment la biodisponibilité des tests voisines de 100% ; 96% pour le cuivre selon US EPA, qui a effectué ce calcul. Le document ECHA 2008 remarque également que la plupart des tests de toxicité aquatiques maximisent la biodisponibilité (pas de matières organiques dissoutes, pas de MES) et que dans ce cas on peut considérer la concentration totale comme biodisponible.

La correction d'une PNEC obtenue par distribution statistique pose problème dans la mesure où se trouvent mélangés des résultats de tests ayant des biodisponibilités différentes. L'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire propose pour calculer la HC5 de l'Uranium de classer les données suivant un index de biodisponibilité faible moyen et fort. Mais pour les PNEC publiées ce critère n'a pas été utilisé. Sauf à admettre pour la PNEC déduite d'une HC5 une biodisponibilité de 100%, il sera donc plus facile de corriger des PNEC obtenues par la méthode des facteurs d'incertitude, puisqu'il n'y a qu'un seul test de toxicité à caractériser. Cette remarque vaut pour toutes les PNEC eau, sédiment, et sol. Et à condition que les caractéristiques du milieu de test soient précisées.

Correction des PNEC sédiment

Le document ECHA 2008 considère 2 corrections : pour la concentration en carbone organique et la concentration en AVS.

1. Pour le carbone organique, on détermine une valeur de NOEC ou EC10 en mg de métal par kg de carbone organique, à partir de la NOEC mesurée et de la fraction f_{OC} en carbone du sédiment :

$$NOEC / EC10_{OC, normalized} = \frac{NOEC / EC10_{total}}{f_{OC}}$$

$$\begin{aligned} & NOEC/EC10_{total} \text{ (mg Me/kg dwt)} \\ & f_{OC} = \text{fraction organic carbon} \\ & NOEC/EC10_{OC, normalized} \text{ (mg/g OC)} \end{aligned}$$

2 Pour la teneur en AVS, dont on a vu qu'elle peut diminuer la biodisponibilité, la correction est importante lorsque la concentration molaire en AVS est plus élevée que celle des SEM « simultaneous extractible metals », selon le modèle SEM/AVS de di Toro. (Les métaux SEM sont ceux qui sont extraits en même temps que les AVS) En d'autres termes lorsque le rapport molaire entre SEM et AVS est inférieur à 1. Voir figure 2.

L'extraction à l'acide chlorhydrique de concentration molaire à froid, fournit la concentration des métaux extractibles en mmoles par kg. ainsi que les AVS en mmoles par kilo de soufre. Si la somme Σ SEM est inférieure à AVS, tous les métaux sont sous forme de sulfures et aucune toxicité n'est attendue, du fait de la faible concentration du métal à l'état dissous dans l'eau des pores. Ce cas est fréquent ; cependant la concentration en AVS varie au cours de l'année, le maximum étant constaté en été. L'échantillonnage doit donc se faire lorsque la concentration en AVS est minimale (US EPA (2005) La concentration en AVS des MES des eaux superficielles est faible, du fait de conditions oxydantes.

Dans le cas où le rapport molaire entre SEM et AVS est supérieur à 1, on doit déterminer les métaux ou fractions de métaux qui ne sont pas liés aux AVS : on admet alors que les liaisons ont un ordre de préférence, selon leur produit de solubilité Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, Ni... jusqu'à épuisement du soufre. La correction concerne la présence ou l'absence du métal dissous dans l'eau des pores. Mais ne concerne pas le risque d'ingérer des particules par les espèces.

Exemples :

1. Correction pour le carbone organique

On a déterminé une NOEC de 1741 mg de Cu par kg de carbone organique, soit 87 mg de Cu par kg de poids sec pour un sédiment à 5% de carbone organique. Cette NOEC ayant été utilisée pour le calcul de la PNEC avec un facteur d'incertitude de 10, celle-ci correspond donc à 174 mg de cuivre par kg de carbone organique et $(174 \times f_{OC})$ mg de cuivre par kg de poids sec pour un sédiment dont la fraction de carbone organique est de f_{OC} . Cette valeur sera utilisée comme PNEC biodisponible

2. Correction pour les AVS (exemple proposé par le document ECHA 2008)

Une NOEC cadmium a été déterminée à 115 mg/kg poids sec (dw) ou 1,02 mmoles/kg dw. La concentration des AVS dans le sédiment est de 0,5 mmoles/kg dw. Le cadmium est moins lié aux AVS que le cuivre et le plomb, présents à la concentration SEM de 0,13 mmoles/kg dw. La fraction d'AVS disponible pour le cadmium est donc de $0,5 - 0,13 = 0,37$ mmoles/kg dw. Les métaux étant bivalents la correction se fait mole pour mole : il y aurait lieu de tenir compte de la valence pour un autre cas, par exemple l'argent, qui ne s'associe qu'à une demi-mole d'AVS. La NOEC disponible est donc de $1,02 - 0,37 = 0,67$ mmoles/kg dw. Cette valeur sera utilisée pour le calcul d'une PNEC disponible en appliquant le coefficient d'incertitude habituel (AF)

3. Utilisation de la méthode du partage équilibré

Dans le cas où les données sont insuffisantes, le TGD admet d'utiliser la méthode de calcul de la PNEC sédiment à partir de la PNEC eau, par la méthode du partage équilibré

$$PNEC_{\text{sédiment}} \text{ (mg/kg)} = PNEC_{\text{eau}} \text{ (mg/l)} * Kd \text{ (l/kg)}$$

Le choix judicieux de la valeur de Kd est primordial. Dans la mesure du possible, il convient de tenir compte des conditions locales et d'un « raisonnable worst case » L'ECHA indique que cette méthode est un moyen de déterminer si des essais écotoxicologiques sont nécessaires.

Finalement, le **quotient de risque** est calculé en divisant la PEC biodisponible par la PNEC biodisponible :

$$QR = PEC_{\text{sédiment,available}} / PNEC_{\text{sédiment,available}}$$

Correction des PNEC sol

- La toxicité étant liée à la concentration libre de l'eau des pores, c'est ce paramètre qui devrait être considéré pour les effets constatés. « *Les différences de réponse entre les spiked and field soils sont partiellement, mais non complètement dues aux larges différences de concentrations dans les solutions de sols* » (E.Smolders 2009) Cependant, le TGD n'a pas retenu cette méthode.
- Les sols artificiels n'ont pas subi le vieillissement qui diminue la biodisponibilité. L'ECHA remarque aussi que la eCEC de la solution (somme des cations en compétition) est augmentée et le pH du sol abaissé par les échanges d'ions. Même après vieillissement, Smolders et Degryse (2003) constate une biodisponibilité plus grande dans les essais de laboratoire que pour une concentration identique sur le terrain et propose l'usage d'un « Lab to Field Factor ». Le TGD (2008) admet de considérer ce facteur défini comme le rapport entre les NOEC ou EC10 obtenu sur le terrain (pour une concentration ajoutée et non géologique), à la NOEC ou EC10 obtenue au laboratoire par le test sur matériau artificiel. L'étude cuivre a choisi un facteur de 2, basé sur des tests. Ce facteur paraît faible alors que E.Smolders et al (2009) rapporte des facteurs de 100. L'extraction isotopique apparaît comme un moyen « conservatif » d'évaluer ce facteur, selon ces mêmes auteurs. Cette correction est appliquée aux concentrations « ajoutées » et non géologiques.
- Des corrections doivent aussi être apportées pour tenir compte des propriétés des sols. Le eCEC « effective cation exchange capacity », c'est-à-dire les cations en compétition,

semble le critère le plus important à considérer : « The bioavailability and toxicity of cationic metals in soil generally decreases with the increasing effective cation exchange capacity (eCEC) of the soil. » (ECHA 2008) Les autres paramètres importants sont le pH, la teneur en carbone organique et en argiles, et le TGD suggère l'utilisation de modèles de biodisponibilité, tels que décrits au chapitre 2, qui, par parenthèse, considèrent pour la plupart la concentration libre en solution, comme biodisponible. Des formules de régression spécifiques d'un facteur abiotique (eCEC, pH, teneur en carbone organique et en argiles) sont aussi acceptées. Une correction pour vieillissement est proposée comme pour les sédiments, applicable aux concentrations ajoutées.

La eCEC mesure l'aptitude d'un sol à retenir les cations, principalement Na, K, Mg, Ca. Elle se mesure par extraction à pH 7 par une solution 1M d'acétate d'ammonium, et s'exprime en centimoles par kilo de sol. Par exemple 50 mg de K⁺ par kilo correspondent à 0,13 cmole/kg (1 mole = 39,10 g : 1 centimole = 391 mg : 50/391= 0,13 cmole)

Le tableau 16 regroupe un certain nombre de données publiées, dans l'hypothèse du concept d'ajout maximum. MPA

Nom	Symbole	MPA µg/l Eau de surface	MPA mg/kg dw sédiment	MPA mg/kg dw sol	Référence
arsenic	As	4,4 (mpa)	0,5	1,8	AESN2008 / M.Marchand
Antimoine	Sb	9,3			AESN2008
baryum	Ba	58	88	8,2	RIVM 2005
béryllium	Be	0,08	0,078	0,43	RIVM 2005
cadmium	Cd	0,19	2,3	2,3	EU RAR
Chrome 6	Cr VI	4,1/ 3,4		0,035	AESN/ Marchand EU RAR
Chrome 3	Cr III	4,7	2,2	3,2/2,8	AESN 2008/ Marchand2002
cobalt	Co	0,5	3	0,23/2,3	RIVM 2005/M.Marchand
cuivre	Cu	1,1	37	3,5	RIVM 2000
étain	Sn	3,0	5586	0,068(100)*	RIVM 2005
mercure	Hg	0,23	26/31**	1,9	RIVM 2000
Hg organ.	MeHg	0,01	1,1	0,37	RIVM 2000
Manganèse	Mn	15* (100)			M.Marchand
molybdène	Mo	29	37	0,76 (100)*	RIVM 2005
nickel	Ni	1,7	3,2	1,3	Ifremer2005
Plomb	Pb	1,6- 5	6,8	12	Ifremer/AESN/ Ineris
sélénium	Se		1,3	0,0058 (50)*	RIVM 2005
vanadium	V	4,1	24	0,032 (50)*	RIVM 2005
zinc	Zn	8,6/7,8***	12,1/49	21/26	Ineris (2003)/ UE RAR

Tableau 16

Références AESN (2008) M.Marchand (2002) RIVM (2000) Smit et al RIVM (2005) Van Vlaardingen et al. Inéris (2003) R.Bonnard, Ifremer (2005) Fiches toxicologiques EU RAR European Union Risk Assessment Report. Mais le concept de risque ajouté n'est pas appliqué systématiquement. Le TGD l'admet lorsque la concentration de fond géologique est importante vis à vis de la concentration anthropique.

Notes :

- les valeurs marquées *(50) et (100) ont été obtenues par la méthode du partage équilibré avec un facteur de 50 ou 100. Elles n'ont donc pas une grande valeur. Le CSTEE écrit : “EqP has been shown not to be valid for metals” (CSTEE 2004) L'IPCS indique pour le manganèse en milieu marin un HC5 de 0,3 mg/l (protection de 95% des espèces avec un intervalle de confiance de 50%)
- La MPA sédiment mercure marquée** est extraite de l'Eurochlor Risk Assessment Mercure (1999) et basée sur des tests. L'INERIS (2003) cite des valeurs de 1,1 à 9,3 mg/kg
- Les MPA sédiment et sol du RIVM sont en général calculées par la méthode du partage équilibré à partir de la MPA eau, mais avec des valeurs de Kp corrigées.
- La MPA eau du cadmium varie de 0,05 à 0,2 µg/l suivant la dureté de l'eau
- Les valeurs citées par l'Agence de l'Eau Seine Normandie (AESN) ne sont pas toujours clairement des MPA, mais peuvent inclure le bruit de fond
- La MPA eau de 7,8 µg/l*** indiquée par le UE RAR Zinc correspond à une teneur en MES de la rivière « standard » TGD soit 15 mg/l avec un Kp de 110000 l/kg. Avec une teneur en MES de 30 mg/l la MPA serait de 21 µg/l.

Un résumé bibliographique des toxicités aiguë et chronique des éléments traces pour la faune aquatique et terrestre peut être trouvé dans le rapport RIVM 601 501 029 Van Vlaardingen (2005) Tables A2 et A3 pour Be, V, Co, Se, Mo, Sn, Sb, Ba

Le schéma ci-dessous fig.9, montre le mode de détermination des PNEC par la méthode SSD dans le principe du « risque ajouté ». Mais la notion n'étant pas généralisée, il n'est pas certain que toutes les données bibliographiques obéissent à ce schéma, qui rappelons le, est contesté par le CSTEE de l'Union Européenne, qui demande des PEC et PNEC biodisponibles :

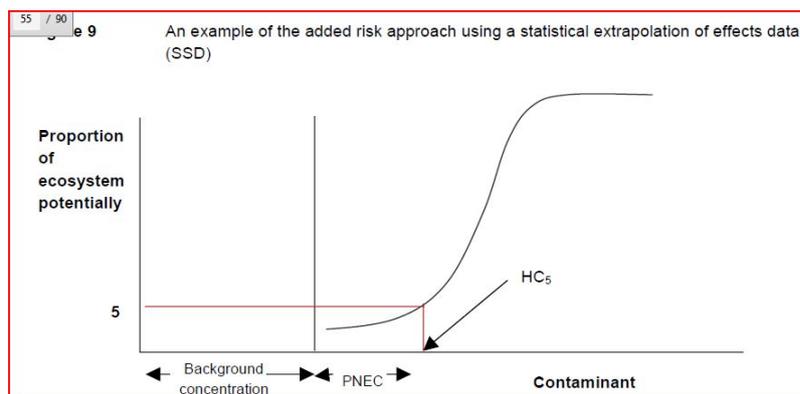


Fig. 9 Détermination de la PNEC dans le concept de risque ajouté
Source UK Environmental Agency R et D report P5-091

Le « risk assessment » du cuivre du European Copper Institute, n'utilise pas le concept de risque ajouté, et calcule des PNEC par la méthode d'extrapolation statistique, avec des corrections de biodisponibilité, suivant les recommandations du CSTEE. Les résultats sont les suivants :

PNEC eau douce : 7,8 µg/l

PNEC sédiments d'eau douce : 1740 mg/kg de carbone organique, soit 87 mg/kg de sédiment à 5% de carbone organique

PNEC sol : 78,9 mg/kg de sol poids sec

Dans le document Annex 4-VIII du TGD « Environmental Risk Assessment and risk characterisation for metals and metal compounds (2008) la concentration totale est proposée lorsque le « background level » est faible par rapport à la PNEC. La méthode du risque ajoutée est proposée lorsqu'au contraire, la PNEC est plus basse que la concentration naturelle, « comme solution pragmatique » dit le texte. La méthode préconisée par le CSTEE avec prise en compte de la biodisponibilité est également citée comme méthode de « refinement ». **L'ISO a établi un Document Guide 17402 (2008)** pour la sélection et le développement de méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants dans les sols. Le CSTEE écrit : « Comme pour les eaux de surface et les sols, l'évaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments, à la fois pour l'exposition et pour les effets, est cruciale pour une analyse de risque réaliste » C7/VR/Csteop/Cr/100903D (03). **Il en résulte que la fixation d'objectifs de qualité génériques pour les sédiments et a fortiori pour les sols est problématique.** La prise en compte de la biodisponibilité proposée par le TGD et l'ECHA (2008) a été analysée précédemment.

La prise en compte de la biodisponibilité dans la toxicité secondaire

Des PNEC oral/food sont proposées pour les prédateurs se nourrissant des espèces aquatiques et terrestres. Elles sont exprimées en milligrammes par kg de nourriture en poids frais. Le tableau 17 ci-dessous regroupe les PNEC de la littérature.

L'exposition des prédateurs aux métaux est déterminée par la bioaccessibilité, la biodisponibilité et la bioaccumulation

La détermination des NOEC pour le calcul des PNEC utilise des mesures en laboratoire sur des espèces domestiques telles que rats, souris, poules, cailles japonaises, canards, etc. exposées à des sels métalliques solubles et très biodisponibles. Les espèces testées peuvent être plus ou moins sensibles que les espèces sauvages, ce qui introduit des incertitudes. En règle générale, il n'est pas admis d'utiliser des tests sur oiseaux pour évaluer les NOEC des mammifères

	As	Cd	Cr VI	Cu	Hg inorg	Hg org	Pb	Ni	Zn
INERIS		0,16		5,7		0,025			
M.Marchand/		0,16	17	5,7	0,7	0,025	1,0	10	1,67
RIVM* mammif.		0,3	10**	0,7	1,0	0,022		0,67*** ww	
RIVM *oiseaux		0,1		28	0,1	0,025		6,7*** 12,3****	

Tableau 17 : PNEC oral/food pour les prédateurs en mg/kg de nourriture poids frais

*les PNEC RIVM sont basées en général sur la plus basse des NOEC relevées avec un facteur d'incertitude de 10

Les NOEC retenues par l'étude C.E.Smit et al. sont les suivantes, en mg/kg food :

Cadmium : oiseaux 0,2 à 38 mammifères 3 à 50

Cuivre : oiseaux 285 mammifères 7 à 3000

Mercure inorganique : oiseaux 1 à 10 mammifères 7 à 20

Méthylmercure : oiseaux 0,25 à 4,3 mammifères 0,22 à 2,5

** selon OCDE 1995

*** selon EU RAR ****selon TGD Annex 4-VIII exemple p48

Ces valeurs correspondent à des tests effectués avec des solutions très bioaccessibles. Des corrections sont donc possibles si la **bioaccessibilité** de la forme en cause dans l'analyse de risques est connue. Le rapport PEC/PNEC devient $PEC \times FA / PNEC_{\text{Coral}} / \text{food}$

FA étant le facteur d'assimilation. Ce facteur est pris égal à 1 pour la PNEC

Ainsi le EU RAR Nickel (2008) considère des facteurs FA de 0,025 à 0,035 pour l'absorption du nickel par les vers de terre.

Les TRVs de la « Environmental restoration division » de l'US DOE (US Department of Energy)

Cette organisation a publié un ensemble de données qualifiées de TRVs pour Terrestrial Toxicity Reference Values

Principalement constituées de valeurs de LOAEL (lowest observed adverse effect level) et de NOAEL (no observed adverse effect level) en mg/kg et par jour pour des oiseaux et des mammifères de laboratoire, c'est-à-dire en doses.

Ces valeurs peuvent servir de base de calcul pour une NOEC, en divisant la LOAEL par 2 (TGD part II appendix VII) Mais les tableaux des TRV montrent des rapports de 10 entre NOAEL et LOAEL car beaucoup de tests sont qualifiés de « subchroniques ». Donc une certaine prudence s'impose, surtout pour les mammifères, qui doivent faire l'objet de tests de toxicité chronique prolongés. Le TGD n'admet le calcul de NOEC à partir de LOEC que dans des conditions bien définies. La valeur de la NOEC doit correspondre à plus de 10% et moins de 20% des effets dans la courbe concentration-effet. (TGD Part II p 98 Table 15) et précise que si le pourcentage d'effet de la LOEC est inconnu, on ne peut en déduire une NOEC.

Ces données concernent les vers de terre, certains mammifères et oiseaux de laboratoire. Les doses ainsi définies par des tests de toxicité de laboratoire doivent être corrigées : Par exemple, l'oiseau ou le mammifère fournit plus d'efforts dans son milieu naturel et ses besoins en calories sont donc plus grands. La valeur calorique de la nourriture délivrée au laboratoire n'est pas la même dans l'environnement. Les facteurs d'incertitude proposés par le TGD tiennent compte de ces corrections, qui selon R.H.Jongbloed et al 1994, (RIVM), justifieraient une division par cinq de la NOEC mesurée au laboratoire). En outre le TGD insiste sur le fait que les tests de toxicité chronique pour les mammifères doivent être de longue durée. Les tableaux ne donnent pas cette

durée. Les règles de calcul des PNEC oral/food du TGD sont rappelées dans le tableau ci-dessous, qui définit les facteurs d'incertitude à appliquer suivant les données disponibles :

Au moins une CL50 d'un essai court terme	3000
1 NOEC chronique pour un oiseau	30
1 NOEC pour un mammifère d'une durée de 28 jours	300
1 NOEC pour un mammifère d'une durée de 90 jours	90
1 NOEC chronique pour un mammifère	30

Tableau 18

Les TRVs ci-dessous sont en général extraites des travaux de Sample (1996) dont les références sont en annexe, ainsi que de la banque de données IRIS US EPA 1998 :

Elément	TRV lombric	LOAEL mammifères	NOAEL mammifères	LOAEL oiseaux	NOAEL oiseaux
	mg/kg terre	mg/kg.j	mg/kg.j	mg/kg.j	mg/kg.j
Al		19,3 (souris)	1,93*	1100 (colombe)	110
As	60	1,26 (souris)	0,126*	12,8 (canard)	5,8
Ba		19,8 (rat)	5,10*	41,7 (poussin)	20,8
Be		6,6 (rat)	0,66		
Cd	20	10 (rat)	1	20 (canard)	1,45
Cr	32	27400 (rat)	2740	5 (canard)	1
Cu	50	15,4 (vison)	1,54	61,7 (poussin)	47
Hg	5	10 (vison)	1	0,9 (caille jap)	0,45
Mo		2,6 (souris)	0,26*	35,3 (poule)	3,5*
Ni	200	80 (rat)	40	107 (canard)	77,4
Pb	500	80 (rat)	8	11,3 caille jap	1,13
Se	70	0,33 (rat)	0,2	1 (canard)	0,5
Sn		1,25 (souris)	0,125*	16,9 caille jap	6,8
V		2,1	0,21*	114 (canard)	11,4
Zn	200	320 (rat)	160	131 (poule)	13,5

Tableau 19

* le NOAEL est dérivé du LOAEL

Les références mammifères sont de Sample (1996) et IRIS EPA (1998)

Les références oiseaux sont de Sample (1996) Les travaux de B.E.Sample, sont consultables sur le site RAIS (Risk Assessment Information System), du Oak Ridge National Laboratory.

(US Department of Energy) Ce site publie les travaux de l'ORNL mais aussi de Bechtel Jacobs Comp. Et de l'Université du Tennessee.

La correction pour biodisponibilité de ces valeurs est problématique.

8. LES NORMES DE QUALITE DES EAUX

La Circulaire du 7 mai 2007 DCE/23 définissant les "normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p)" des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau indique des normes de qualité pour les 4 métaux qualifiés de prioritaires. La référence INERIS 2006 en indique quelques autres.

Métal	Eau de surface µg/l	Eau de mer µg/l
Cadmium et composés	5	2,5
Cuivre	-	2,7
Etain	10	7
Mercure et composés	1	0,3
Nickel et composés	20	20
Plomb et composés	7,2	7,2

Tableau 20 Normes de qualité

(circulaire du 7 mai 2007 et INERIS 2006 B.Lepot)

Si la concentration du Tableau 20 est dépassée, on peut se référer aux valeurs du tableau 21 qui s'ajoutent au bruit de fond. Le tableau 21 donne donc des MPA maximum permissible additions, dont seulement 4 s'entendent après filtration à 0,45 µm, indiquées par ** (les métaux prioritaires), ce qui n'est pas conforme aux propositions de l'ECHA. 2008

	Eau de surface µg/l	Eau de mer µg/l
Antimoine	113	
Arsenic*	4,2	
Baryum	58	
Béryllium	0,04	
Cadmium et composés**	0,08 à 0,25 suivant dureté	0,2
Chrome	3,4	
Cobalt	0,3	
Cuivre	1,4	
Etain	1,5	
Mercure et composés**	0,05	0,05
Molybdène	6,7	
Nickel et composés**	2,1	2,1
Plomb et composés**	0,4	0,4
Uranium***	0,3	
Sélénium	1,0	
Vanadium	0,8	
Zinc	3,1 si dureté <24 mg/l CaCO₃ 7,8 si dureté > 24 mg/l	

Tableau 21 Concentrations maximales ajoutées

(Circulaire du 7 mai 2007 et INERIS 2006 B.Lepot)

*L'application de la méthode TGD pour l'arsenic V fournit une valeur de 0,5 µg/l (avec une LOEC de 10 µg/l pour daphnies d'où une NOEC de 5 µg/l et une PNEC de 0,5 µg/l (www.wfduk.org))

** Les concentrations s'entendent après filtration à 0,45 µm

***La NQE de l'Uranium est une proposition de l'INERIS, qui s'ajoute au bruit de fond. L'IRSN propose une valeur de 5 µg/l (totale), avec prise en compte de la biodisponibilité. Cette valeur est aussi celle de Environnement Canada. (Voir la référence IRSN 2009)

Remarque : les normes de qualité de la circulaire du 7 Mai 2007 sont qualifiées de provisoires. En effet, la tendance actuelle est de fixer des normes de qualité qui protègent non seulement la faune aquatique, comme la PNEC, mais aussi la qualité de l'eau potable et les prédateurs qui se nourrissent de la faune aquatique. On rejoint ainsi la notion de MPC Maximum permissible Concentration du RIVM

Les normes de qualité européennes 2018 des métaux prioritaires dans les eaux de surface

Les normes suivantes ont été adoptées par le Parlement Européen le 17 Juin 2008. « D'ici 2018, les Etats membres devront *"faire des progrès"* en vue de respecter des normes de qualité de l'eau qui prennent la forme de concentrations maximales admissibles et de valeurs moyennes annuelles. » (Parlement Européen). On peut espérer que d'ici 2018 la prise en compte des matières organiques dissoutes dans la fraction filtrée, telle que proposée par le TGD et l'ECHA 2008 sera opérationnelle et que ces normes seront relatives aux concentrations biodisponibles.

NQE-MA est une moyenne annuelle. La NQE-CMA est une concentration maximale admissible.

Les concentrations sont mesurées après filtration à 0,45 µm, mais on a vu que ce mode opératoire surestime la biodisponibilité (voir chapitre 5 : comment tenir compte de la matière organique dissoute)

Élément métallique	Dureté de l'eau (mg CaCO ₃ /l)	NQE-MA Eaux de surface intérieures (µg/l)	NQE-MA Autres eaux de surface (µg/l)	NQE-CMA Eaux de surface intérieures (µg/l)	NQE-CMA Autres eaux de surface (µg/l)	Bruit de fond naturel en Seine (µg/l)
Cadmium et ses composés	< 40 40 à < 50 50 à < 100 100 à < 200 ≥ 200	≤ 0,08 0,08 0,09 0,15 0,25	0,2 (sans notion de classe de dureté de l'eau)	≤ 0,45 0,45 0,6 0,9 1,5		0,01
Plomb et ses composés		7,2	7,2	sans objet	sans objet	0,93
Mercure et ses composés		0,05	0,05	0,07	0,07	non disponible
Nickel et ses composés		20	20	sans objet	sans objet	1,9

Tableau 3 : Normes de qualité environnementales (NQE) adoptées par le Parlement européen, le 17 juin 2008, pour les métaux dissous et estimations du bruit de fond naturel pour le bassin de la Seine (µg/l).

Source : PIREN Seine 2009

L'Annexe 4 indique les National Recommended Water Quality Criteria de l'US EPA. Ces valeurs sont exprimées en concentrations dissoutes, et ne tiennent compte que de la protection de la faune aquatique. L'Annexe 4 indique également les corrections pour dureté de l'eau de 7 métaux pour lesquels l'US EPA admet une dépendance de la toxicité à la dureté.

9. TOXICITE POUR L' HOMME

Cinq éléments sont considérés, sous une forme ou une autre, cancérigènes pour l'homme : l'arsenic, le cadmium, le chrome VI, le béryllium, le nickel (US EPA 2007) Le plomb a été suspecté mais le IARC a conclu à la « non évidence » La forme du métal et le mode d'exposition, ainsi que le vecteur (eau, particules, aliments, air,) sont souvent déterminants pour le niveau de toxicité.

On consultera avec profit le document INERIS DRC-08-94380-11776 C Point sur les valeurs toxicologiques de référence (Mars 2009) ainsi que le document RIVM 711 701 025 Reevaluation on human toxicological maximum permissible levels (2001) A.J. Baars and al.

ALUMINIUM :

Dose Journalière Admissible	1 mg/kg.j	JECFA et ATSDR
-----------------------------	-----------	----------------

ANTIMOINE

Reference Dose Oral	4 10 ⁻⁴ mg/kg.j	US EPA IRIS
---------------------	----------------------------	-------------

ARSENIC

Besoins essentiels	10 à 20 µg/j	Uthus, 1992
<u>Effets non cancérigènes</u>		
Reference dose et Minimal Risk Level ingestion : 0,0003 mg/kg.j (Choisie par Inéris)		US EPA 2001 IRIS ATSDR tox. Profile
MRL oral chronique	0,0003 mg/kg.j	ATSDR, 2008
Provisional Tolerable Weekly Intake	0,015 mg/kg semaine	OMS, 1989
TDI	0,001 mg/kg.j	RIVM, 2001
RfC inhalation	1,0 µg/m ³	US- EPA
TCA inhalation	1,0 µg/m ³	RIVM, 2001
<u>Effets cancérigènes (oxydes d'arsenic classés C1)</u>		
ERU inhalation**	4,3 10 ⁻³ par µg/m ³	US-EPA, IRIS
ERU inhalation **	1,5 10 ⁻³ (µg/m ³) ⁻¹	OMS
ERU oral* (Choix de l'Inéris)	1,5 (mg/kg.j) ⁻¹	US-EPA, IRIS

**cancers du poumon observés en fonderie

* cancers de la peau observés pour une eau de boisson riche en As

La concentration maximale en arsenic de l'eau potable a été abaissée de 50 à 10 µg/l par la directive 98/83/CE, pour réduire le risque de cancer de la peau au dessous de 10⁻⁵
Mais sur la base du ERU de 1,5 (mg/kg.j)⁻¹ un risque de 10⁻⁵ correspond à une dose de 10⁻⁵/1,5 = 6,67 10⁻⁶ mg/kg.j. En affectant 10% de cette dose à l'eau de boisson (2 l/j) on calcule une concentration dans l'eau de (6,67 x 10⁻⁶ x 70 x 0,1)/2 = 23 10⁻⁶ mg/l soit 0,023 µg/l ! La base IRIS indique une concentration de 0,2 µg/l pour un risque de 10⁻⁵. L'Académie de Médecine fait remarquer que l'utilisation d'un ERU n'est pas justifiée puisque l'arsenic n'est pas génotoxique. En outre le modèle LMS utilisé par l'US EPA n'est pas adapté : dans ses conclusions de 1997, le groupe d'experts sur la cancérigénicité de l'arsenic a conclu qu'*il y a consensus parmi les experts*

Les Propriétés Environnementales des éléments traces - Rév 1- Roger Papp

© CNEEIC – Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique - www.cneiec.org

pour considérer que pour tous les modes d'action plausibles la relation dose/réponse est, soit limitée par un seuil, soit non-linéaire. » (Claude Boudène 2001) Une revue des propriétés toxicologiques de l'arsenic peut être consultée dans la référence Reeder Sams et al (2007) les **formes** inorganiques de l'arsenic (arsénite, arséniate) sont plus toxiques que les formes organiques.

ANTIMOINE

TDI	6 µg/kg.j	OMS, 2004
RfD	0,4 µg/kg.j	US-EPA, 1991

BARYUM

La toxicité est liée à la solubilité. La RfD (oral) est de 0,2 mg/kg.j		US-EPA IRIS
MRL sels solubles	0, 2 mg/kg.j	RIVM
TDI sels solubles	0,02 mg/kg.j	RIVM
Sels insolubles inhalation TCA	1 µg/m ³	RIVM

BERYLLIUM

Reference Dose Oral	0,002 mg/kg.j	US EPA IRIS
Minimal Risk Level	0,002 mg/kg.j	ATDSR

CADMIUM

Effets non cancérogènes

Reference dose ingestion (nourriture)	1,00 µg/kg J	US EPA 1999 IRIS (CSHPF)
Provisional Tolerable Daily Intake	1,00 µg/kg j	JEFCA, OMS
Reference Dose ingestion (eau de boisson)	5 10 ⁻⁴ mg/kg.j	US-EPA IRIS
TDI	5 10 ⁻⁴ mg/kg.j	RIVM 2001
Reference dose inhalation	8, 57 à 20 10 ⁻² µg/kg.j	US EPA 1999 IRIS
Minimal Risk Level oral	0, 0001 mg/kg.j	ATSDR 2008
Minimal Risk Level inhalation	0 00001 mg/m ³	ATSDR 2008
Valeur guide OMS	5 10 ⁻³ µg/m ³	OMS

Effets cancérogènes

ERU inhalation*	1,6 10 ⁻³ pour 1 µg/m ³	US-EPA IRIS
Pas d'effets cancérogènes par voie orale		

*Cancers broncho-pulmonaires observés chez des travailleurs de fonderie

Le cadmium est aussi classé reprotoxique (CMR) classe 3. La directive 1881/2006 indique des limites de concentration en Cd pour la commercialisation de certains aliments, par exemple 1 mg/kg de poids frais dans les mollusques bivalves. (5 mg/kg en poids sec)

CHROME III sels insolublesEffets non cancérigènes

Reference dose ingestion	1, 5 mg/kg.j	US- EPA,1998, IRIS
TDI ingestion	5,0 mg/kg.j	RIVM, 2001

Composés solubles

TDI ingestion	5,0 µg/kg.j	RIVM, 2001
Inhalation: TCA Tolerable concentration in air	60 µg/m ³	RIVM, 2001

CHROME VIEffets non cancérigènes

Reference Dose ingestion	0,003 mg/kg.j	US-EPA,1998 IRIS
Minimal Risk Level :	0,001 mg/m ³	ATSDR, 2000
TDI	0,005 mg/kg.j	RIVM, 2001
Reference Dose inhalation	2, 85 10 ⁻² µg/kg.j	US-EPA,1998
Reference Concentration (Inhalation) (particules)	10 ⁻⁴ mg/m ³	US- EPA IRIS
Reference Concentration aérosols (inhalation)	8 10 ⁻⁶ mg/m ³	US-EPA

Effets cancérigènes

ERU inhalation*	1,1 à 13 10 ⁻² (µg/m ³) ⁻¹	US-EPA, IRIS
*Cancers du poumon dans usines de chromates		
ERU inhalation	4 10 ⁻² (µg/m ³) ⁻¹	RIVM et OMS

COBALT

Minimal Risk Level oral	0,01 mg/kg.j	ATSDR, 2008
Inhalation	0,0001 mg/m ³	ATSDR, 2008
CTA inhalation	0,0005 mg/m ³	RIVM, 2001
TDI oral	1,4 10 ⁻³ mg/kg.j	RIVM, 2001

CUIVRE

Apports nutritionnels maximum

Adultes : 2,1 mg/j Enfants : de 0,2 à 0,7 mg/j entre 1 et 13 ans. Panel de nutritionnistes 2002

	0,018 mg/kg j	OMS, 1998
Tolerable Daily Intake TDI adultes	0,03 mg/kg j , enfants 0,1 mg/kg j	Santé Canada, 1997 (CCME)
Provisional Maximum Tolerable Daily Intake :	0,50 mg/kg j	JECFA, 1982 (OMS FAO)
Minimal Risk Level	0,010 mg/kg.j	ATSDR, 2004
Tolerable daily Intake	0, 14 mg/kg.j	RIVM 2001

MANGANESE

Apports nutritionnels maximum

Adultes:	2,1 mg/j (homme)	1,8 mg/j (femme)	J.L.Cicmanec US-EPA National Research Council, USA
	(Provisional daily dietary intake)		
Inhalation	MRL	0,0003 mg/m ³	ATSDR 2008
	RfC	0,00005 mg/m ³	US-EPA 1993
Ingestion	RfD	0,14 mg/kg.j (alimentation)	US-EPA 1993
	RfD	0,047 mg/kg.j (eau de boisson)	US-EPA
	TDI	0,06 mg/kg.j	OMS

MERCURE**Mercure élémentaire**MRL inhalation 0,0002 mg/m³ ATDSR, 2008**Mercure inorganique**Tolerable Daily Intake ingestion 2 10⁻³ mg/kg.j OMS, 2006Tolerable daily Intake ingestion 2 10⁻³ mg/kg.j RIVMProvisional Tolerable Weekly Intake 4,2 10⁻³ mg/kg JECFA, 2003**Mercure organique**Tolerable Daily Intake 0,23 10⁻³ mg/kg.j OMS, 2004PTWI (DHTP) 1,6 10⁻³ mg/kg semaine OMS, 2004

MRL oral 0,0003 mg/kg.j ATDSR, 2009

TDI 0,0001 mg/kg.j RIVM

RfD 0,0001 mg/kg.j US-EPA

La directive 1881/2006 indique des concentrations maximales de mercure dans certains aliments pour commercialisation, exemple 0,5 mg/kg de poids frais dans les poissons.

MOLYBDENE

Apports nutritionnels maximum

Adulte : 0,045 mg/j Enfant (20 kg) 0,034 mg/j RDA, USA, 2001

Reference dose : 0,005 mg/kg.j US-EPA IRIS

TDI 0,010 mg/kg.j RIVM, 2001

TCA tolerable concentration in air: 12 µg/m³ RIVM, 2001**NICKEL**Effets non cancérogènes

Nickel en solution

Tolerable Daily Intake ingestion 12 10⁻³ mg/kg.j OMS 2006Reference Dose Oral 2 10⁻² mg/kg.j US-EPA IRISTDI 50 10⁻³ mg/kg.j RIVM, 2001Reference Dose inhalation 57 10⁻⁶ mg/kg.j ATSDR, 1997

TERA, 1999

Oxyde de nickel

Concentration Tolérable inhalation	5,7 10 ⁻⁶ mg/kg j	Santé Canada 1996
MRL inhalation	0,00009 mg/m ³	ATDSR, 2008
TCA	0,05 µg/m ³	RIVM, 2001

Effets cancérogènes*

Sulfures, oxydes et sels solubles classés C1

ERU pour un risque de 10 ⁻⁶ inhalation	0,23 à 5,7 10 ⁻⁶ mg/kg j	Santé Canada 1994
Poussières d'affinage		
ERU inhalation	2,4 10 ⁻⁴ (µg/m ³) ⁻¹	US-EPA IRIS
	3,8 10 ⁻⁴ (µg/m ³) ⁻¹	OMS

*Cancers du poumon chez des travailleurs d'usines de raffinage

PLOMB

Dose Journalière Acceptable (ingestion)	3,5 10 ⁻³ mg/kg j	CSHPF
Tolerable Daily Intake	3,57 10 ⁻³ mg/kg j	JECFA/OMS, 2000
TDI	3,6 10 ⁻³ mg/kg.j	RIVM, 2001

Pour les enfants, la Food and Drug Administration a réduit la dose à 6 µg par jour et l'OMS indique une valeur guide de 0,5 µg/m³ dans l'air pour éviter les plombémies des enfants. Le plomb et plusieurs de ses sels sont classés « Toxiques pour la reproduction » CMR classe 1 (acétate et chromate de plomb), à classe 3.

La directive CE1881/2006 indique des limites de concentration en Pb pour la commercialisation de certains aliments, par exemple 1,5 mg/kg de poids frais dans les mollusques bivalves.(7,5 mg/kg en poids sec) Le CSHPF demande moins de 0,5 mg/kg de poids frais dans les poissons.

SELENIUM

Recommended Daily Intake	0,070 mg/j (homme) 0,055 mg/j (femme)	National Research Council;
	0,200 mg/j selon d'autres sources	US EPA et ATSDR
Reference Dose :	0,005 mg/kg.j	

Le sélénium est présent dans la glutathion peroxydase, enzyme anti-oxydante qui agit pour détruire les ROS « reactive oxygen species » au niveau des cellules, responsables de la promotion de cancers dus au « stress oxydant ». Il a été qualifié de « pompier de l'organisme ». (J. Lederer) Le dioxyde de sélénium SeO₂, composé gazeux très employé, est responsable de la plupart des intoxications dans l'industrie.

THALLIUM

Le Thallium est très toxique. Sur la base de tests sur animaux, une dose sans effets de 10 µg/kg.j a été déterminée. Mais l'homme étant plus sensible au thallium, cette dose n'est pas retenue pour l'homme. L'OMS recommande un dosage du thallium dans les urines qui ne doit pas dépasser 5 µg/l. L'exposition par l'environnement est estimée à 5 µg/jour. (IPCS EHC 182 Thallium) En 1988, l'US EPA proposait sur la base IRIS une RfD de 8 10⁻⁵ mg/kg.j mais elle a été supprimée en

1993. En 2008, l'US EPA propose aujourd'hui une draft RfD de $1 \cdot 10^{-5}$ mg/kg.j pour le sulfate et $2 \cdot 10^{-5}$ mg/kg.j pour les autres sels solubles. (EPA/635/R08/001) Mais cette dose de 0,7 µg par jour pour un adulte de 70 kg est dépassée par la dose résultant des bruits de fond de l'environnement !

URANIUM

L'OMS propose une dose journalière admissible de 0,6 µg/kg.j adoptée également par l'EFSA. Ce dernier fait remarquer que cette dose peut être dépassée de 3 fois pour les enfants nourris au lait reconstitué avec de l'eau potable. L'OMS recommande une norme de 15 µg/l d'U pour l'eau potable (2005) et le Canada 20 µg/l. Certains puits canadiens et finlandais contiennent plus de 1400 µg/l

VANADIUM

Le vanadium augmenterait les performances physiques. (?) Une RfD oral de 0,04 mg/kg.j a été proposée par l'EPA de Floride. Une dose subchronique de 0,003 mg/kg.j est indiquée par l'ATSDR comme MRL. La RfD de l'US EPA IRIS est de 0,009 mg/kg.j pour le pentoxyde de vanadium.

ZINC (composés du zinc)

Les apports nutritionnels recommandés sont de 11 mg/j (hommes), 8 mg/j (femmes)

		Nat. Research Council 2001
	Ou de 0,57 mg/k j	(Panel de nutritionnistes 2002)
Provisional Maxi Tolerable Daily Intake ingestion	1, 0 mg/kg j	OMS, 1982)
MRL oral	0, 3 mg/kg.j	ATSDR,2008
Reference Dose Oral	0, 3 mg/kg.j	US-EPA IRIS
TDI oral	0,5 mg/kg.j	RIVM, 2001

Le chromate de zinc est classé cancérigène C1

Note : les RDA, « Recommended Dietary Allowance », représentent la dose journalière d'ingestion qui est suffisante pour satisfaire les besoins en nutriments de 97% à 98% des individus en bonne santé. L'OMS a publié un *Environment Health Criteria n°228: Principles and methods for the assessment of risk from essential trace elements. (2002)* et « Trace elements in human nutrition Technical Report series n° 532 » accessibles pour le premier sur www.inchem.org/ehc/ehc228.htm

le rapport n°532 sur <http://whqlibdoc.who.int/publications/2004/9241546123.pdf>

Les RDA sont publiées par le US National Research Council, Food and Nutrition Board. Les RDA peuvent être consultées sur le site www.nap.edu/openbook.php?record_id=10023

La notion de bioaccessibilité ou biodisponibilité orale

Les études sur la toxicité des contaminants dans les aliments ont montré que les risques sanitaires ne correspondaient pas de manière systématique aux doses d'exposition mesurées. (D.Caussy, 2003) En effet, ces mesures, focalisées sur les teneurs totales des contaminants présents dans les échantillons, ne fournissent pas d'informations sur leur biodisponibilité dans l'organisme qui permet une meilleure évaluation des risques liés à la consommation de ces

produits. (V.Dufailly 2008) La fraction de contaminant solubilisée dans le tube digestif est la fraction bioaccessible. Elle représente la fraction maximale potentiellement absorbable. Si on admet que la solubilisation est plus lente que l'absorption, la bioaccessibilité est le facteur déterminant de la disponibilité (C.Jondreville et al. 2007) **La biodisponibilité orale est la fraction d'un polluant qui, après ingestion, est absorbée au travers de la membrane gastro-intestinale et qui atteint la circulation systémique.** Elle se définit comme le ratio de la dose absorbée sur la dose administrée. (C.Feidt et al 2008) L'US EPA définit la bioaccessibilité comme suit : « C'est la fraction de la dose ingérée qui traverse l'épithélium gastro-intestinal et devient disponible pour être distribuée dans les tissus ou organes cibles » Cette fraction est appelée RAF relative absorption factor, ou facteur d'assimilation FA. Dans le document ISO/TS 17924, une définition spécifique à l'absorption humaine par ingestion de sol est donnée comme la fraction d'une substance présente dans le sol ingéré qui atteint la circulation systémique (circulation sanguine).

Suivant la **forme du contaminant**, sa capacité à se rendre disponible pour l'absorption intestinale est variable. Si les doses d'exposition ont été calculées à l'aide de « Non Observed Effect Concentrations » NOECs pour les rongeurs, il peut y avoir une différence de biodisponibilité entre les formes utilisées pour les tests, et celle de l'aliment considéré dans l'évaluation du risque pour la santé. La plupart des tests de toxicité des éléments traces sont effectués avec des solutions de sels solubles, et présentent donc la bioaccessibilité maximale. On appelle **bioaccessibilité relative** le rapport entre la bioaccessibilité des aliments particuliers et celle de la solution dans l'eau. On peut donc concevoir la nécessité d'un facteur de correction de la dose journalière acceptable. Dans le cas de l'arsenic, on estime la dose journalière d'exposition entre 109 et 147 µg/jour pour l'homme adulte et 95% de cette dose est liée à la consommation des poissons. Il n'est donc pas inutile de connaître la bioaccessibilité relative pour corriger éventuellement la dose acceptable pour cette source. La bioaccessibilité des contaminants ingérés à partir de sols semble réduite lorsque le sol contient une fraction élevée de matières organiques (> 20 % selon le RIVM AG Oomen et al 2006)

Il existe actuellement un groupe de travail « Bioavailability Research Group Europe » BARGE, qui propose des méthodologies pour établir ces facteurs de correction. Des modèles simulant les conditions bucco-gastro-intestinales ont été développés à cet effet. Les éléments traces sont particulièrement visés par ces développements. Mais la notion s'applique aussi à des substances hydrophobes, et aux mycotoxines.

Le Risk Assessment Report Nickel de l'Union Européenne (2008) indique, à titre d'exemple, que la dose de nickel absorbée par l'homme à partir de sulfate de nickel dans l'eau est de 27%, et de 0,7% à partir des aliments. Et cette bioaccessibilité est même appliquée aux prédateurs par l'ECHA (2008) !

Des travaux sont en cours pour approfondir ces notions de bioaccessibilité. On peut ainsi lire dans les projets soutenus par l'ADEME en 2009 :

« La prise en compte de la bioaccessibilité relative des polluants pour l'homme dans les évaluations des risques sanitaires permettrait d'aboutir à des évaluations plus réalistes, en particulier pour des substances telles que les composés organiques lourds (HAP,...) ou les métaux.

Le sur-conservatisme actuel peut atteindre un à plusieurs ordres de grandeur pour ces substances, sur des voies déterminantes en termes de coûts, telles que l'ingestion des sols. L'intégration de la bioaccessibilité des polluants pour l'homme dans l'évaluation des risques sanitaires liés aux sites et sols pollués participerait également à la mise en adéquation des données toxicologiques, en particulier des VTR, avec les niveaux d'exposition (doses ou concentrations) calculées.

A titre d'exemple, par rapport à une VTR donnée, la bioaccessibilité des polluants métalliques pour l'homme dépendra de la spéciation du contaminant dans le sol considéré, qui sera fonction notamment de l'historique et de l'âge de la contamination. De ce fait, elle est largement variable et spécifique au site. »

L'ingestion de terres ou poussières polluées, vecteur retenu (pour les enfants) dans la Circulaire Ministérielle du 8 Février 2007 pour les analyses de risques liés aux sols, pourraient également faire l'objet de corrections de la dose d'exposition correspondante, par évaluation de la bioaccessibilité relative de cette source d'exposition.

Il faut cependant noter que les plus grands écarts à corriger dans les analyses de risques liés aux sols, sont ceux créés par l'usage de modèles multimédias (HESP, CSOIL, CLEA, EUSES etc...) et le défaut de mesures directes des concentrations dans les aliments pris en compte dans les analyses de risques pour la santé.

10. LE CALCUL DES CONCENTRATIONS D'EXPOSITION (PEC)

10.1 Concentrations dans les eaux

Il faut rappeler que pour les métaux prioritaires (Cd, Pb, Hg, Ni) les concentrations sont mesurées après filtration à 0,45 µm

Les métaux fixés sur les MES, ne sont pas considérées comme disponibles dans les eaux de surface ou marines par le TGD. Cette hypothèse est la méthode la plus « rudimentaire » pour tenir compte de la biodisponibilité, selon l'ECHA.

Le calcul de la PEC disponible fait intervenir le coefficient K_p MES-eau. Le TGD propose le calcul suivant, déjà mentionné au chapitre 2 :

$$PEC \text{ mg/l} = C_t \text{ mg/l} / (1 + K_p \times C_{ms} \times 10^{-6})$$

Avec

C_t mg/l concentration en substance de l'effluent, sans tenir compte de l'adsorption sur les MES

K_p coefficient de partage eau-solides (MES) en l/kg (appelé aussi K_d)

C_{ms} mg/l concentration en matières en suspension de l'eau de la rivière

Exemple :

On reprend l'exemple du chapitre 2 relatif à l'utilisation du coefficient K_p

Un effluent contenant du cuivre devrait entraîner une concentration de 1 µg/l de cuivre dans la rivière, dont l'eau contient 25 mg/l de matières organiques en suspension

Le K_p cuivre pour les MES est pris égal à 33300 (Tableau 7)

$$PEC \text{ µg/l} = 1 / (1 + (33300 \times 25 \times 10^{-6})) = 1 / (1 + 0,8325) = 0,54$$

La présence des MES divise par 1,8 la concentration théorique en cuivre de l'eau.

Pour calculer la concentration en cuivre des MES on utilise la définition de K_p

$$K_p = \frac{\text{Concentration totale en métal du sol } \frac{\text{mg}}{\text{kg}}}{\text{concentration en métal de l'eau des pores } \frac{\text{mg}}{\text{l}}}$$

$$D'où C_s \text{ mg/kg poids sec} = 33300 \times 0,54 \times 10^{-3} = 17,98$$

La concentration de cuivre dans l'eau de 0,54 µg/l se compare à la MPA de 1,1 µg/l (Tableau 13)

La concentration de cuivre de 17,98 mg/kg se compare à la MPA sédiment de 37 mg/kg

L'effluent n'entraîne donc pas de concentrations inacceptables pour la rivière, en l'absence de concentrations amont.

La référence C.E.Smit et al du RIVM indique un bruit de fond de 0,4 µg/l pour les eaux de surface et 36 mg/kg pour les sédiments et les sols. Le tableau 19 indique une moyenne de 14,9 mg/kg pour les sols français.

L'Agence de l'Eau Seine Normandie (2008) indique une concentration en cuivre de la Seine de 3 à 4 µg/l entre 1995 et 2005. Les concentrations naturelles des sédiments du bassin sont de 6 à 30 mg/kg poids sec. Mais les sédiments de la Seine en contiennent jusqu'à 50 mg/kg et les MES 130 mg/kg. Ces concentrations trouvent leur origine dans les stations d'épuration urbaines. La même

référence indique une PNEC sédiment pour le cuivre de 0,8 mg/kg poids sec au lieu de la MPA de 37 mg/kg proposée par le RIVM., sans correction de biodisponibilité.

Comme indiqué au chapitre 2, les incertitudes mentionnées de la valeur de K_p pour les métaux, le fait que ce calcul ne prenne pas en compte l'influence de la matière organique dissoute MOD, pourtant notable, incitent à le remplacer par une mesure de la concentration biodisponible par les méthodes indiquées au chapitre 1, si ce calcul simplifié et majorant fait apparaître un risque.

La prise en compte des COD dans le calcul de la fraction PEC disponible suppose la connaissance des coefficients de partage eau-COP et eau-COD, en assimilant les matières organiques au carbone contenu, ce qui est restrictif, ou l'utilisation d'un modèle type WHAM VI qui fournira la valeur de K_{COD} et la fraction biodisponible dans l'eau, La concentration biodisponible du polluant dans l'eau est donnée par l'équation :

$$C_{\text{libre}} \text{ en mg/l} = \frac{\text{Concentration totale en substance mg/l}}{1 + K_{\text{cod}} (\text{COD}) + K_{\text{cop}} (\text{COP})}$$

K_{cod} coefficient de partage entre l'eau et les matières organiques dissoutes (l/kg de carbone)

K_{cop} coefficient de partage entre l'eau et les matières en suspension (l/kg de C)

COD et COP sont exprimés en mg de carbone par litre d'eau x 10^{-6} (ou kg/l)

L'utilisation de K_p à la place de K_{cop} est possible si on remplace (COP) par C_{ms} concentration en matières en suspension en kg/l. ou mg/l x 10^{-6}

L'influence forte des matières organiques dissoutes résulte de ce que pour une eau de surface, le COT est en général composé de 88 à 90% de carbone organique dissous (COD) et de 10 à 12% de carbone particulaire. (Le COD représente la matière organique restante après filtration sur des membranes de 0,45 μm). (On considère en général que la matière organique est constituée à 58% de carbone. En réalité le chiffre est variable entre 40% et 60%.)

Exemple

Une rivière reçoit 2 $\mu\text{g/l}$ de nickel. Les MES sont de 25 mg/l à 5% de carbone ; le COD est de 8 mg/l. On admet les valeurs de K_p MES/eau de 31500 l/kg et COD/eau de 126000 l/kg de l'US EPA 1999 :

$$C_{\text{libre}} \text{ mg/l} = 2 / (1 + 126000 \times 8 \times 10^{-6} + 31500 \times 25 \times 10^{-6}) = 0,7 \text{ mg/l}$$

Le calcul sans prise en compte des COD fournit une concentration libre de 1,11 mg/l

Rappel : la technique DGT Diffusive Gradient in thin film technique fournit également la concentration biodisponible, de même que les modèles de spéciation tels que MINTEQA2 appelé aussi Visual MINTEQ.

Les corrections pour biodisponibilité de la PEC acceptées par le TGD (2008)

Les valeurs de la PEC sont susceptibles de corrections suivant une démarche progressive déjà rencontrée pour les corrections de PNEC au chapitre 5

- Détermination d'un risque potentiel ou
- Détermination d'un risque probable si les connaissances sur les facteurs importants sont limitées ou
- Détermination d'un risque réel qui prend en compte la biodisponibilité, si l'on dispose des informations nécessaires.

La première de ces solutions « rudimentaire » ne considère que la concentration dissoute, comme indiqué précédemment.

La deuxième fait appel à des modèles de spéciation tels que WHAM ou MINTEQA, sauf si on dispose de la valeur du coefficient K_{COD}

La troisième fait appel au modèle BLM ou WHAM F_{TOX}

L'utilisation de méthodes expérimentales n'est pas mentionnée par le TGD, mais est pratiquée par les Agences de Bassin.

10.2 Prévision des concentrations dans les sédiments et les sols

La concentration dans les sédiments et les sols est calculable par la connaissance du coefficient K_p dit de répartition entre l'eau et les solides

$$K_p = \frac{\text{Concentration totale en métal du sol } \frac{\text{mg}}{\text{kg}}}{\text{concentration en métal de l'eau des pores } \frac{\text{mg}}{\text{l}}} \quad K_p \text{ est en l/kg}$$

Cependant, on a vu au chapitre 2 les nombreux facteurs qui influencent ce coefficient : en particulier le pH du sol, le taux de matières organiques dissoutes, la forme du métal (spéciation), la concentration totale du métal dans le sol (Sauvé et al 2000) On peut ajouter la teneur en argile et la teneur en oxygène. La connaissance d'un K_p mesuré permet un calcul facile de la concentration dans les sédiments par la relation ci-dessus en supposant l'équilibre entre l'eau et la phase solide

$$C_s = K_p \times C_w$$

Avec : C_w en mg/l

C_s en mg/kg

Rappel : le coefficient K_p des MES est plus élevé que celui des sédiments, lequel est plus élevé que celui des sols. (Voir la référence US EPA J.Allison 2005 Annexe B)

Exemple

Le tableau 3 indique un K_p de 2120 pour le cuivre dans les sols (Sauvé et al 2000) pour un pH de 6 un taux de matières organique de 10%, et 25% d'argile. Le K_p des sédiments est de 33300 selon le Tableau 7. Pour la concentration disponible de 0,54 $\mu\text{g/l}$ de notre exemple précédent, la concentration dans les MES sera de

$0,54 \times 33300 = 17982 \mu\text{g/kg}$ de poids sec, ou 17,98 mg/kg

La même concentration dans l'eau des pores du sol entraîne à l'équilibre une concentration de

$0,54 \times 2120 = 1144 \mu\text{g}/\text{kg}$ ou $1,14 \text{ mg}/\text{kg}$ dans le sol, valeur très inférieure au « bruit de fond » selon le tableau 23 et le programme ASPITET.

Enfin, il faut rappeler que c'est la concentration de l'ion libre en solution dans l'eau des pores qui est l'indicateur de la biodisponibilité. (Voir chapitres 1 et 2)

Les corrections pour biodisponibilité acceptées par le TGD (2008)

Les méthodes acceptées ont été indiquées pour la correction des PNEC au chapitre 5. Il s'agit principalement de tenir compte de la teneur en carbone organique en calculant une PNEC en mg de métal par kg de carbone organique. Cette valeur permet de calculer une PNEC locale en multipliant cette valeur par la fraction de carbone organique du sédiment ou du sol locale : foc.

Exemple : la PNEC est de $1700 \mu\text{g}$ de cuivre par kg de carbone organique. Pour un sédiment à 0,06 de foc, soit 6% de carbone organique, la PNEC locale sera de $1700 \times 0,06 = 102 \mu\text{g}/\text{kg}$ de sédiment poids sec.

La deuxième correction concerne les AVS, dans le cas où le rapport SEM/AVS est inférieur à 1. La démarche est la même que pour la PNEC. Voir chapitre 5

10.3 Toxicité secondaire ; prise en compte de la bioaccessibilité de la nourriture

La correction de bioaccessibilité

L'ECHA (2008) remarque que les tests de toxicité pour déterminer les NOEC ou EC 10 pour les oiseaux ou mammifères utilisent des aliments supplémentés en contaminants sous des formes très biodisponibles comme les sels solubles des métaux. On propose d'appliquer à ces valeurs des coefficients RAF (relative absorption factor) qui est la bioaccessibilité relative des 2 formes de nourriture, laboratoire ou terrain. Mais ces données sont rares. Pour le nickel, on dispose d'une valeur de l'absorption par le système gastro-intestinal de l'homme de 27% pour la boisson et de 0,7% à partir de la nourriture. L'ECHA 2008 applique cette correction à une dose de $1,1 \text{ mg}$ de Ni par kg et par jour obtenue par un test sur rats. La dose correspond à une dose accessible de $1,1 \times 27\% = 0,297 \text{ mg}/\text{kg.j}$. Cette dose accessible correspond sous forme de nourriture à une dose effective de $0,297/0,007 = 42,4 \text{ mg}/\text{kg.j}$ pour les autres mammifères. Ce calcul fait l'hypothèse de facteurs identiques pour l'homme et les « autres mammifères » !

La réduction du facteur d'incertitude par utilisation de 2 tests

Il remarque ensuite que l'utilisation de plusieurs tests permet l'utilisation d'un facteur d'incertitude de 10 au lieu de 30. Ainsi la PNEC du nickel peut elle être réduite de $200/30 = 6,66 \text{ mg}/\text{kg}$, obtenue sur des canards, par la prise en compte d'une NOEC de $123 \text{ mg}/\text{kg}$ pour un étourneau mangeur d'huitres qui permet l'application d'un facteur de 10, d'où une PNEC de $12,3 \text{ mg}/\text{kg}$ de nickel pour les oiseaux.

La prise en compte du menu réel des prédateurs, plutôt que le poisson ou le ver de terre, nourriture exclusive des prédateurs aquatiques ou terrestres, suivant le TGD 2003 Les « menus » des prédateurs ont été étudiés par le RIVM, l'US EPA. Et le DEFRA (UK), Department for Environment, Food and Rural Affairs, Central Science laboratory, en particulier dans D.Crocker et al (2002) « Methods for estimating daily food intake with wild birds and mammals » Méthode reprise par le document SANCO E.C. Guideline 4145/2000. (qui concerne les pesticides) Cette possibilité est bienvenue, mais pourquoi seulement pour les métaux ?

10.4 Le pouvoir de séparation des traitements biologiques

L'ECHA (2008) cite des données mesurées aux Pays Bas en 2005 sur les stations de traitement municipales, en % de métal retenu

As : 54%, Cd : 81% ; Cr : 80% ; Cu : 92% ; Hg: 77%; Pb: 86%; Ni : 55%

10.5 Le rapport PEC/PNEC

Le quotient de danger QD est égal en général au rapport entre la concentration PEC et la PNEC.
 $QD = PEC_{total} / PNEC_{total}$

Cependant si ce quotient est supérieur à 1 “ a further refinement is possible when models are available to account for bioavailability. Both the NOEC and the background values should be corrected for bioavailability.” Appendix R-7-13-2 page 31

Dans ces conditions le quotient de danger devient :

$QD = PEC_{total, bioavailable} / PNEC_{total, bioavailable}$

En appliquant les corrections évoquées aux chapitres 5 et 10.

11. LES CONCENTRATIONS DE BRUIT DE FOND

Le document INERIS DRC 08 94882-15772A (2009) « Inventaire des données de bruit de fond de l'air ambiant, de l'air intérieur, des eaux de surface et des produits destinés à l'alimentation humaine en France » rassemble les données publiées pour un certains nombre de polluants dont les éléments traces. Ce document est accessible sur le site de l'INERIS. Font partie des substances étudiées les éléments suivants : Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Zn. Le document IRSN 2009 indique les concentrations d'uranium en rivière.

Les métaux traces présents dans les eaux de surface et provenant de sources naturelles sont appelées « fond géochimique ». Le tableau 22 indique ces valeurs pour la Seine.

Le tableau 23 indique les concentrations dans les sols en France selon le programme ASPITET de l'INRA

Tableau 1 : Fonds géochimique en métaux particuliers ($\mu\text{g.g}^{-1}$) pour la Seine (Thévenot *et al.*, 2007)

Métal	Al	Co	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Fonds particulaire géochimique ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	33 000	0,22	9	40	15	0,03	16	20	60

TABLEAU 22 : concentrations géochimiques en métaux particuliers dans la Seine

Source : Thèse B.Pernet-Coudrier 2008

Tableau I. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans des sols français									
Population générale de 815 échantillons ; horizons notablement contaminés exclus									
A = seuils de l'arrêté du 8 janvier 1998 sur l'épandage des boues d'épuration ;									
B = nombre de valeurs supérieures au seuil A.									
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe
(nb valeurs)	(768)	(695)	(791)	(787)	(797)	(790)	(804)	(735)	(767)
minimum	< 0,02	< 1	< 2	< 2	< 2	2,2	< 5	< 10	0,05
1er décile	0,03	3,1	27,5	5,0	8,7	17,2	31	149	1,27
1er quartile	0,07	7,6	45,1	8,2	18,0	23,1	49	408	2,16
médiane	0,16	14,0	66,3	12,8	31,0	34,1	80	754	3,24
moyenne	0,42	17,1	75,0	14,9	41,3	64,8	149	1585	3,65
3e quartile	0,47	21,3	90,7	18,1	48,6	48,5	132	1473	4,57
9e décile	1,06	32,4	118,0	27,2	78,9	91,5	275	3332	6,47
maximum	6,99	148,0	691,0	107,0	478,0	3 088	3 820	24 975	19,16
A	2	30a	150	100	50	100	300		
B	26	82	39	1	186	76	71		

TABLEAU 23 Concentrations de bruit de fond en France (terre fine < 2mm) (mg/kg)

Source : Denis Baize INRA Orléans (2000) ; D.Darmendrail BRGM (2000)

Élément	Cadmium	Mercure	Plomb	Nickel
Rejets industriels	8	14	7	23
Stations d'épuration	7	26	4	15
Retombées atmosphériques	2	2	1	-
Ruissellement urbain	55	45	60	20
Ruissellement agricole	28	13	28	42

TABLEAU 24 *Origine des pollutions anthropiques pour les métaux prioritaires*
(Source Ph. Lucas Rivières d'Ile de France 2006) (En pour cent)

Du fait de leur présence dans l'environnement, les éléments traces sont présents dans l'alimentation. La Norvège a déterminé la dose moyenne journalière de l'homme en cadmium à 22-35 µg dont 20 à 30 par l'alimentation et 1 à 5 par la fumée de cigarette, 0,02 à 0,03 µg par l'air. Le principal de la dose provient donc de l'alimentation. La consommation du poisson représente le principal de l'absorption du mercure. Le Tableau 25 indique quelques concentrations « naturelles » rencontrées dans les légumes. Une base de données BAPPET pour les éléments traces dans les plantes potagères a été élaborée depuis 2005 par l'ADEME, l'INERIS et le CNAM. Cette base est accessible par Microsoft Office Access sur le site de l'INERIS.

mg/kg MS	Pomme de terre		Carotte	Salade		Haricot		Courgette
	MS	MF		Laitue	Bette	vert	blanc	
As	0,15	0,12	0,19	0,39			0,01	0,08
Cd	0,2	0,003	0,2	0,54	0,47	0,08		0,07
Cr	3,3	0,01	0,5	1,4			0,18	1,24
Cu	8	0,82	13	5 à 10	8	11	16 ; 12	8
Hg	0,08	0,0001	0,023	0,043				0,01
Ni	2,6	0,08	2,5		5,5	1	5,6 ; 2,06	0,472
Pb	0,42	0,02	0,31	3,41		0,01	0,08	0,49
Zn	27	2,87	64	22	35	18	47,2	26

Tableau 5 : Teneurs naturelles en métaux lourds dans les plantes cultivées. D'après : Contamination des sols, transferts des sols vers les plantes. Anne Tremel-Schaub et Isabelle Feix, Ademe, 2005

TABLEAU 25

Source : M. Le Bel et al (2008) Programme LEGUMAP Qualité des légumes produits dans les jardins riverains de Marchienne au Pont (Charleroi)

L'Agence suisse de l'Environnement, des forêts et des paysages (Berne) publie les « bruits de fond » des éléments traces dans un certain nombre de cultures (Tableau 26)

Tab. 19: Substance content of uncontaminated fodder plants (mg/kg dry matter).

Fodder plant	As	Cd	Co	Cr	Cu	F	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	Zn
barley (grain)	0.08	0.05	0.06	0.29	4.8	2.9	0.02	0.6	0.5	0.1	0.02	0.04	0.2	0.04	38
grass (in general)	0.01	0.01	0.01	0.03	0.5	0.3	0.001	0.01	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.02	4
oats (grain)	0.11	0.06	0.09	0.43	7.2	2.9	0.03	0.9	0.8	0.2	0.03	0.06	0.3	0.06	58
potato	0.08	0.04	0.04	0.29	4.5	2.9	0.017	0.4	0.4	0.4	0.04	0.04	0.17	0.04	37
lucerne	0.01	0.01	0.01	0.03	0.5	0.3	0.001	0.01	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.02	4
maize (grain)	0.04	0.04	0.04	0.17	2.5	3.3	0.004	0.04	0.4	0.4	0.08	0.04	0.04	0.12	21
rye (grain)	0.03	0.03	0.03	0.14	2.4	2.9	0.01	0.3	0.2	0.1	0.01	0.02	0.1	0.02	19
wheat (grain)	0.11	0.06	0.09	0.43	7.2	2.9	0.03	0.9	0.8	0.2	0.03	0.06	0.3	0.06	58
sugar beet (leaves)	0.01	0.01	0.01	0.05	0.8	0.3	0.001	0.01	0.1	0.1	0.02	0.01	0.01	0.03	6

Data taken from IPE (1994), BLUME (1992), WENK *et al.* (1997), DELSCHEN & KÖNIG (1998), GISI *et al.* (1990).

TABLEAU 26

Source : Agence suisse de l'environnement : Risk Assessment for soils 2003

L'Alterra Report 1355 contient une annexe I reproduite au Tableau 27 (Alterra est un Centre de recherches de la Wageningen University (Pays Bas) : Concentrations de métaux dans certaines biomasses selon sept sources.

Appendix 1 Element contents in biomass

<i>Element content in harvestable plant parts [M]_{tot} (mg.kg⁻¹ dw)</i>						
metal	crop	min	max	median	remark	ref
As	wheat	0.01	0.34	0.05		1
As	maize	0.06	0.47	0.15		1
As	grass	0.07	1.11	0.21		1
Cu	wheat	3.8	6.17	5.15		2
Cu	maize	1.9	7	4.0		2
Cu	grass	6.4	21.5	12.2		2
Zn	wheat	33	94	50		2
Zn	maize	28	174	59		2
Zn	grass	38	176	71		2
As	Spruce	0.04	0.13	-	3 samples contaminated soil, contents wet weight basis	3
As	Spruce	0.002	0.02	0.011		5
As	Scots pine	0.4	31	-	Contaminated soils	4
Se	rye grass	0.06	0.4	0.08	field	5
Se	wheat					
Ni	Rye grass	-	-	50	lowest concentration	5
Ni	Corn	-	-	0.7	pot experiment	6
Ni	Grass	0.1	4.3	0.99	Field (peat soils)	7
Ni	Dactylis	-	-	0.4	Field soil in pot	5
Ni	Glomerata					
Cr	Grass	0.12	4.2	0.8	Field (peat soils)	7
Ni						
Cr						

1 Wiersma, *et al.* (1986)

2 Van Driel *et al.* (1987)

3 Hang *et al.* (2004)

4 Anonymous

5 Bechtel Jacobs company LLC (1998)

6 Granato *et al.* (2004).

7 Groenenberg *et al.* (2003)

Tableau 27

Les Propriétés Environnementales des éléments traces - Rév 1- Roger Papp

© CNEEIC – Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique - www.cneiec.org

Le Tableau 28 extrait du rapport RIVM n° 601 501 029 indique les concentrations de « bruit de fond » rencontrées aux Pays-Bas pour les eaux de surface, (fresh water), les eaux souterraines, (groundwater), les sols, (soil) et les sédiments. A noter que les Agences de l'Eau en France fournissent également des données sous forme de cartographies. On apprend ainsi que la Seine à Poses contient 2 µg/l de nickel et que le bruit de fond des sédiments en Ni est de 16 mg/kg de poids sec. (Agence de l'Eau Seine Normandie : Guide pratique et fiches des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin de Seine Normandie)

(<http://www.eau-seine-normandie.fr>)

Table 11. Background concentrations of nine elements in surface water, groundwater and soil.

Element	C ₀ freshwater total [µg.l ⁻¹]	C ₀ freshwater dissolved [µg.l ⁻¹]	C ₀ groundwater dissolved [µg.l ⁻¹]	C ₀ marine dissolved [µg.l ⁻¹]	C ₀ soil total [mg.kg ⁻¹]	C ₀ sediment total [mg.kg ⁻¹]
Be	0.017	0.017	0.05	n.a.	1.1	1.1
V	0.96	0.82	1.2	n.a.	42	42
Co	0.22	0.19	0.63	n.a.	9	9
Se	0.042	0.041	0.024	n.a.	0.7	0.7
Mo	1.4	1.3	0.69	n.a.	0.5	0.5
Sn	0.1	0.0082	<2	n.a.	19	19
Sb	0.32	0.29	0.091	n.a.	3	3
Ba	76	73	197	n.a.	155	155
Tl	0.04	0.038	<2	n.a.	1.0 ^b	1.0 ^c

n.a. = not available.

^aC₀ freshwater are based geometric mean values.

^bIn absence of background concentrations for sediment, the background concentrations for soil are used (Van de Plassche and De Bruijn, 1992).

^cCrommentuijn et al. (1997). Adjusted based on the advice of the Technical Soil Protection Committee (advice given in 1994).

Tableau 28 Concentrations de bruit de fond pour 9 éléments traces en Hollande, dans les eaux douces, les eaux souterraines, les sols et les sédiments

Source : Environmental Risk Limits for 9 trace elements. P.L.A. van Vlaardingen et al Report n° 601 501 029 /2005

Compte tenu de l'importance du bruit de fond, des progrès sont attendus en matière d'évaluation de la biodisponibilité, qui permettraient la prise en compte de la fraction biodisponible des concentrations totales. En attendant, la simple comparaison entre les valeurs d'exposition et les VTR, souvent déterminées pour des formes chimiques différentes, aboutit souvent à des quotients de risque supérieurs à 1. L'EPA de Grande Bretagne fait remarquer que la PNEC sol du nickel, calculée suivant le TGD, est de l'ordre de 3 mg/kg mais que le sol de Grande Bretagne présente une valeur moyenne de 22 mg/kg ! (31 mg/kg en France suivant Tableau 23)

Les éléments traces dans la chaîne alimentaire

L'EFSA a étudié les doses résultant de la présence de certains éléments traces dans l'alimentation et les risques en résultant :

- Avis scientifique de l'EFSA sur la présence d'**arsenic** dans les denrées alimentaires. EFSA Journal 2009 (7) 10, 1351 Question EFSA-Q-2008-425 Oct 2009

Les expositions à l'arsenic inorganique dans les aliments et l'eau ont été estimées entre 0,13 et 0,56 µg/kg de poids corporel par jour pour des consommateurs moyens, et entre 0,37 et 1,22 µg/kg de poids corporel par jour pour les consommateurs au 95ème percentile. L'exposition alimentaire

à l'arsenic inorganique chez les enfants de moins de 3 ans, y compris à travers des aliments à base de riz, est généralement estimée comme étant 2 à 3 fois celle d'un adulte. Il a été aussi estimé que les gros consommateurs de riz en Europe, parmi lesquels on retrouve certains groupes ethniques, subissaient une exposition alimentaire d'environ 1 µg/kg de poids corporel par jour à l'arsenic inorganique et que les gros consommateurs de produits à base d'algues pouvaient subir une exposition alimentaire d'environ 4 µg/kg de poids corporel par jour. A la lumière des derniers éléments relatifs à la toxicité de l'arsenic inorganique, la dose PTWI de 15 µg/kg du JECFA (OMS) ne paraît plus appropriée et une « benchmark dose » a été proposée. (0,3 à 8 µg/kg.j selon les effets, la limite basse correspondant à un risque de cancer du poumon)

En Europe, l'exposition alimentaire estimée à l'arsenic inorganique pour des consommateurs moyens et des gros consommateurs se situe dans l'étendue des valeurs BMDL01 définies par le groupe CONTAM et, de ce fait, il existe peu, voire aucune marge d'exposition, et l'éventualité d'un risque pour certains consommateurs ne peut pas être exclue. (BMDL limite inférieure de l'intervalle de confiance de la benchmark dose)

- Le **cadmium** dans l'alimentation (2009) Question n° EFSA-Q-2007-138) *The EFSA Journal* (2009) 980, 3-3

La moyenne de l'exposition alimentaire dans les pays européens a été estimée à 2,3 µg/kg par semaine (écart 1,9 – 3,0 µg/kg. par semaine) et la moyenne de forte exposition a été estimée à 3,0 µg/kg par semaine (écart 2,5 – 3,9 µg/kg par semaine). Étant donné leur forte consommation de céréales, de noix, de graines oléagineuses et de légumes secs, les végétariens ont un taux d'exposition alimentaire plus élevé pouvant aller jusqu'à 5,4 µg/kg m.c. par semaine.

Une dose de référence sanitaire pour le cadmium de 7 µg/kg de masse corporelle par semaine ou dose hebdomadaire tolérable provisoire (Provisional Tolerable Weekly Intake -PTWI) a été établie par le Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (JECFA), Bien que la dose de référence ne soit pas dépassée, l'EFSA estime que la marge d'exposition est faible.

Le Règlement 466/2001 fixe des teneurs limites en cadmium pour certaines denrées alimentaires en mg/kg de poids frais : céréales sauf blé et riz : 0,1, blé : 0,2, graines de soja : 0,2, légumes et fruits : 0,05 sauf légumes feuilles : 0,2 et pommes de terre : 0,1, viande de bœuf : 0,05, chair de poisson : 0,05, crustacés : 0,5, mollusques bivalves : 1,0

- **Le mercure et le méthylmercure** - Avis du groupe scientifique sur les contaminants de la chaîne alimentaire à la demande de la Commission.

Le JECFA a fixé une dose provisoire hebdomadaire tolérable du mercure organique de 1,6 µg/kg de poids corporel, d'après deux études épidémiologiques sur la relation entre l'exposition des mères au mercure et un développement neurologique anormal de leurs enfants. Une évaluation effectuée précédemment par le National Research Council, NRC) a établi une dose limite qui s'élève à 0,7 µg/kg de poids corporel par semaine.

En Europe, la quantité ingérée estimée varie par pays, en fonction de la quantité et du type de poisson. Dans la plupart des cas, la quantité moyenne est inférieure à la dose provisoire tolérable du JECFA, mais, dans certains pays, cette quantité dépasse la limite du NRC américain. Des quantités ingérées élevées peuvent aussi s'avérer supérieures à la dose provisoire fixée par le JECFA.

Le JECFA suggère que les femmes enceintes réduisent leur consommation de poisson, pour diminuer la charge de mercure, le poisson étant la principale source d'exposition.

Le Règlement 466/2001 fixe des teneurs limites en mercure pour certaines denrées alimentaires en mg/kg de poids frais : poissons : 0,5, sauf pour les 21 carnassiers : 1,0

- **Le plomb** dans l'alimentation - Avis du groupe scientifique de l'EFSA. EFSA Journal 2010- 8(4) 1570

L'exposition au plomb provient principalement de l'eau du robinet et des céréales, à l'exception du riz. L'exposition varie en moyenne dans les 19 pays européens étudiés entre 0,36 et 1,29 µg/kg.j. Pour les populations les plus exposées, la fourchette est de 0,73 à 2,43 µg/kg.j. Pour la France, la dose a été estimée à 10 à 50 µg/jour pour la population générale selon le Voluntary Risk Assessment Lead de Lead Development Association International (Fig 4-41). Le JECFA a fixé une dose tolérable hebdomadaire de 25 µg/kg. L'EFSA a déterminé des « benchmark doses » pour des troubles de pression sanguine systolique et de maladie chronique du rein, respectivement de 1,5 et 0,63 µg/kg.j mais conclut à un risque négligeable pour les adultes aux doses d'exposition relevées. Par contre une dose de 0,5 µg/kg.j est proposée pour les enfants en bas âge, pour éviter des troubles neurologiques, (6 µg par jour pour la FDA) dose qui risque d'être dépassée. Les études épidémiologiques ont montré des associations entre l'exposition au plomb et des troubles du développement psychomoteur ou intellectuel et des troubles du comportement jusqu'à l'âge scolaire chez l'enfant. Le plomb est particulièrement nocif pour le cerveau en développement des fœtus et des jeunes enfants et donc pour les femmes enceintes.

Le Règlement 466/2001 fixe des teneurs limites en plomb pour certaines denrées alimentaires en mg/kg de poids frais : lait de vache : 0,02, viande bovine : 0,1, chair de poisson : 0,2, crustacés : 0,5, mollusques bivalves : 1,0, céréales : 0,2, fruits : 0,1, légumes : 0,1 sauf feuillus : 0,3, vin : 0,2

Note : La BMDL₁₀, est la Benchmark Dose Limit, dose produisant 10% d'effets toxiques, déterminée à l'aide de la modélisation des données, analogue à une NOAEL, no-observed-adverse-effect level, mais avec l'avantage d'une incidence connue, contrairement à celle-ci. La VTR s'en déduit par application des facteurs d'incertitude.

12. LES SEUILS D'INVESTIGATION POUR LES SOLS

La notion de seuil d'investigation a perdu de sa pertinence puisque « la nouvelle approche » en matière de sols privilégie la prise en compte de l'examen du risque plutôt que celui du niveau de pollution intrinsèque (notion de risque acceptable pour un usage donné). (Circulaire Ministérielle aux Préfets du 8 Février 2007) Or, la notion de biodisponibilité est particulièrement importante pour les sols.

Il peut cependant être utile de disposer de valeurs indicatives. On trouvera ci-après un avis d'expert.

Propositions de l'INRA (Denis Baize) pour des valeurs " seuils d'investigation " pour les sols.
Denis Baize écrit :

« La teneur totale en tel ou tel élément permet de connaître le stock de cet élément à un moment donné, elle ne donne malheureusement aucun renseignement sur sa mobilité dans le sol ni sur sa disponibilité vis-à-vis des plantes. Il est pourtant souhaitable de bien faire la part de ce qui est naturel et de ce qui est contamination, car le métal des apports anthropiques présente certainement des risques supérieurs au métal naturel, souvent immobilisé sous des formes relativement inertes.

Il est pratiquement impossible de fixer une valeur unique de teneur totale d'un élément ayant une signification de risque utilisable pour tous les types de sols, toutes les plantes cultivées, tous les divers usages des sols.

En matière d'analyses de sang, il existe des valeurs normales (albumine, cholestérol, urée, etc.) ayant une certaine signification pour l'espèce humaine. On n'aurait pas idée de fixer la même valeur " normale " pour le sang des hommes, des porcs, des poules et des chevaux. Vouloir fixer une seule valeur-seuil " normale " pour tous les types de sols, aux propriétés granulométriques, physiques et chimiques pourtant si différentes, est à la fois impossible et déraisonnable.

Une valeur-seuil d'une norme ne peut donc servir que de " signal d'alerte " au dessus duquel une investigation plus détaillée est nécessaire. Les seuils actuels de l'arrêté du 8 janvier 1998 sont placés presque toujours trop haut pour signaler la plupart des anomalies, qu'elles soient naturelles ou anthropiques. »

Le tableau 29 ci-dessous présente les propositions exprimées en mg/kg. **Il faut cependant rappeler que la « nouvelle approche » en matière de sols pollués demande que soit pris en compte le risque et non la concentration, et donc de tenir compte de la biodisponibilité des polluants et du niveau d'exposition des cibles identifiées.**

Élément	Valeur seuil de l'arrêté du 8 janvier 1998	Proposition pour un " seuil d'investigation "
Cd	2,0	0,70
Co	(30) (Godin, 1983)	30
Cr	150	100
Cu	100	35
Ni	50	70
Pb	100	60
Zn	300	150

Tableau 29 Proposition de "seuils d'investigation" pour les sols (INRA D.Baize)

REFERENCES

ADEME (2005) Contamination des sols, transfert des sols vers les plantes (Anne Tremel-Schaub et Isabelle Feix) Editions EDP Sciences/ADEME

ACADEMIE des SCIENCES (1998) Contamination des sols par les éléments traces. Les risques et leur gestion Rapport n°42 Lavoisier

AGENCE DE L'EAU SEINE NORMANDIE (2008) Guide pratique et fiches des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin de Seine Normandie
<http://www.eau-seine-normandie.fr>)

AGENCE SUISSE DE L'ENVIRONNEMENT (2005) Manual on risk assessment and measures for polluted soils. Risk assessment for soils RA Mailander, M.Hamman VU-4817-F Berne

ALTERRA Report 1355 (2006) Critical Loads of copper, nickel, zinc, arsenic, chromium and selenium for terrestrial ecosystems at a European scale

AQUAREF (Laboratoire de référence pour la surveillance des milieux aquatiques. Méthodes validées www.aquaref.fr)

BAIZE Denis (2000) INRA Orléans. Teneurs totales en métaux lourds des sols français. Résultats du programme ASPITET. Le courrier de l'Environnement n°39 Fév.2000.

BARWICK M. (2003) Biotransference and biomagnification of selenium, copper, cadmium, zinc, arsenic and lead, in a temperate seagrass ecosystem of Lake Macquarie estuary. Marine Environmental Research, 56, 471-502

BENOIT G. and Rozan T.F. (1999) The influence of size distribution on the particle concentration effect, and trace metal partitioning in rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 113-127.

BEYER, W. N., et al (1990), "Trace Elements in Soil and Biota in confined disposal facilities for dredged material," Environmental Pollution, 65(1):19-32.

BLANCHARD C. (2000) Thèse INSA Lyon: Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. N° 001SAL0021

BRGM (2003) J.F.Thomassin et al. Le mercure et ses composés. Comportement dans les eaux, les sols, et les boues de sédiments. Rapport BRGM/RP-51890 FR

BRGM : Darmendrail D., Baize D., Barbier J., Freyssinet P., Mouvet C., Salpéteur I., Wavrer P.(2000) - Fond géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale - BRGM/RP-50158-FR.

BRGM (GUYONNET D. et al) (2007) Plomb et santé. Influence de la spéciation. Géosciences n°5, 40-45

BROWN D.S. et J.D.ALLISON (1987) Equilibrium Metal Speciation Model. A user's manual US EPA (modèle MINTEQA1)

CAMPBELL P.G.C. (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms. A critique of the free ion activity model, in Tessier and Turner: Metal speciation and bioavailability in aquatic systems Wiley Ed.

CAUSSY D. (2003) Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic. Ecotoxicol. Env. Safety 56,164-167

CEN: EN 14405: Leaching behaviour test: upflow percolation test. Essai NF CEN/TS 14405 de juillet 2005 (Caractérisation des déchets - Essai de comportement à la lixiviation - Essai de percolation à écoulement ascendant)

CETE Lyon (2007) F.Marseille Mobilité et biodisponibilité des contaminants présents dans les sols aux abords des infrastructures et impact sur la santé. Rapport n°52311-11. Certu-re_07-21-FR

CITEAU L. (2004) Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu) Thèse INRA Institut National d'Agronomie

CROCKER D. et al (2002) Methods for estimating daily food intake with wild birds and mammals. DEFRA project PN 0908

CROMMENTRUIJN T et al (1997). Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report 601501001

CSTEE (1999) Cstee opinion on the revised proposal for a list of priority substances in the context of the Water Framework Directive

CSTEE (2004) Opinion on the results of the Risk Assessment of Cadmium Metal and Cadmium Oxide. Environmental part.

CSTEE (2004) Opinion of the CSTEE on the setting of Environment Quality Standards for the priority substances included in Annex X of Directive 2000/60/EC C7/GF/csteep/WFD/280504 D(04)

DANGE C. (2002) Etude du comportement des éléments traces dans les milieux estuariens. Approche expérimentale et modélisation. Application à la spéciation du Cd, Co, Cs, dans les estuaires majeurs français. Thèse Ifremer-Université de Reims-Champagne

DARMENDRAIL D. et al (2000). Fond géochimique naturel. Etat des connaissances à l'échelle Nationale. BRGM/RP 50158-FR

DE FOREST D.K. et al (2007) Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments. The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentrations. *Aquatic Toxicology* 84, 236-246

DEGRYSE F. et al (2009) Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – a review. *European Journal of Soil Science* 60: 590-612.

DOYLE P.J. et al (2003) An ecological risk assessment of air emissions trace metals from copper and zinc production facilities. *Human and Ecological Risk Assessment* Vol 9, 607-636

DUFAILLY V. (2008) Spéciation de l'arsenic dans les produits de la pêche par couplage HPLC-ICP-MS après extraction assistée par micro-ondes. Contribution à l'évaluation des risques par l'estimation de sa bioaccessibilité. Thèse Agro Paritech n°2008-AGPT0077

ECHA (2008) Appendix R 7-13-2 Environmental risk assessment for metals and metal compounds (REACH)

EFSA Avis du groupe scientifique sur les contaminants de la chaîne alimentaire

ENVIRONNEMENT CANADA (2007) Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME)

Extrait de la publication no 1300; ISBN 1-896997-36-8 Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux protection de la vie aquatique. <http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe>
http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.asp

ENVIRONNEMENT CANADA Evaluation de substances d'intérêt prioritaire (LSIP1)

Composés du chrome hexavalent, composés inorganiques de l'arsenic, composés inorganiques du cadmium, composés oxygénés, sulfurés, et solubles du nickel, composés organo-stanniques
<http://www.ec.gc.ca/substances/ese/pesip/LSIP1> nom de la substance.cfm

EUROCHLOR (1999) Marine risk assessment Mercury sur <http://www.eurochlor.org/science>

EUROPEAN CHEMICAL BUREAU Risk Assessment Zinc metal (Final 2008) Risk Assessment Cadmium (Final 2007) consultables sur le site de l'ECB

Les Propriétés Environnementales des éléments traces - Rév 1– Roger Papp

© CNEEIC – Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique - www.cneiec.org

EUROPEAN CHEMICAL BUREAU: ORATS On line European Risk Assessment tracking system. Consultation des Risk Assessment Reports Existing Chemicals
<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=ora>

EUROPEAN CHEMICAL BUREAU (2006) Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of the Directive 93/67/EEC on risk assessment on new notified substances, and Regulation 1488/94 on Risk Assessment of existing substances 2^e édition

EUROPEAN COPPER INSTITUTE (2008) Voluntary Risk assessment of COPPER, COPPER II SULPHATE PENTAHYDRATE, COPPER(I)OXIDE, COPPER(II)OXIDE, DICOPPER CHLORIDE TRIHYDROXIDE consultable sur le site European Chemical Agency
http://www.echa.europa.eu/chem_data/transit_measures/vrar_en.asp.

FEIDT C. et al. (2009) Biodisponibilité des polluants du sol. Définition caractérisation et utilisation potentielle dans la gestion des sites et sols pollués ; ENSAIA- INPL Vandoeuvre les Nancy (Publication Adème : 2^e Rencontres Nationales de la recherche sur les sites et sols pollués ; Paris 20-21 Octobre 2009)

FERREIRA D. (2009) Caractérisation de la biodisponibilité du cuivre dans les écosystèmes aquatiques par échantillonnage passif (DGT), bio-indication (bryophytes aquatiques) et modélisation (Biotic Ligand Model) Thèse Univ. Aix Marseille III- CEMAGREF
<http://www.edf.com/fichiers/fckeditor/Commun/Innovation/theses/TheseFerreira.pdf>

GARNAUD S. (1999) Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Thèse CEREVER ParisTech http://pastel.paristech.org/70/00/chapitre_2.pdf

GELABERT A. et al (2009) PIREN Seine : Spéciation des métaux lourds en Seine
http://www.sisyphes.upmc.fr/piren/?q=webfm_send/865

GILBIN R. (2001) Caractéristiques de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité. L'exemple du cuivre. Thèse des Universités de Genève et Montpellier n°3315 Genève

GRAVELLIER A. (2007) Biodisponibilité des métaux lourds dans les sols et impact de sa prise en compte dans l'évaluation du risque sanitaire. Ecole Nationale de Santé Publique Rennes et ANTEA

GOURLAY-FRANCE C. et al. (2010) Que sait-on de la biodisponibilité des contaminants dissous dans le milieu aquatique ? Sciences, Eaux et Territoires n°01 6-11

HARMSSEN J. et al (2007) Measuring bioavailability: from a scientific approach to standard methods. J. Environ. Qual. 36, 1420-1428

HOPKIN T. Ecophysiology of metals in terrestrial invertebrates Elsevier Applied Science NY

IFREMER (2005) Les substances prioritaires de la Directive cadre sur l'eau (DCE) Fiches Toxicologiques C. Tissier et al
http://www.ifremer.fr/delapc/pdf/RAPPORT_FICHES33_SUBSTANCES.pdf

INERIS (2004) Analyse critique des méthodologies pour la détermination et l'application des normes de qualité environnementales pour les métaux. Rapport DRC-03-46822 HMa/JL-03-0681 M.Coquery et al.

INERIS (2004) Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM. Rapport DRC-03-46822.Flg/03-0693 F. Le Goff et V. Bonnomet

INERIS Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (nombre assez limité : 70) <http://www.ineris.fr/index.php?module=cms>

INERIS 2003) R.Bonnard : Evaluation de l'impact pour la santé des rejets atmosphériques d'une tranche charbon d'une grande installation de combustion. Partie I exposition et risques par inhalation Mai 2003 Partie II exposition par voies indirectes Juin 2003
http://www.ineris.fr/recherches/eis_1.htm

INERIS (2006) Etat des lieux de la contamination des milieux aquatiques par les substances dangereuses. Campagne exceptionnelle 2005. B.Lepot Rapport n°DRC-06-66026

INERIS (2009) Inventaire des données de bruit de fond de l'air ambiant, l'air intérieur, les eaux de surface et les produits destinés à l'alimentation humaine en France Rapport n° DRC 08 94882-15772A

INERIS (2009) Biodisponibilité et spéciation. Bilan des modèles BLM Rapport DRC-09-102844-02073A K. Tack et al.

INERIS (2009) Point sur les VTR Rapport DRC-08-94380-11776 C

IRSN (2009) K. Beaugelin-Seillier et al. Vers la proposition d'une norme de qualité environnementale pour l'Uranium en eau douce. Rapport DEI/SECRE/2009-015

INSTITUT de SANTE PUBLIQUE du Québec (2005) Validation des critères de la politique de protection des sols. Annexes

ISO: Norme ISO/DIS 17924-1 (2005) Soil quality. Assessment of human exposure from ingestion of soil and soil material. Part 1: Guidance on the application and selection of physiologically based extraction methods for estimation of the human bioaccessibility/bioavailability of metals in soil.

ISO: Norme ISO/DIS 18772 (2006) Soil quality: Guidance on leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soils and soil materials.

IUPAC (2006) International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of chemical technology <http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html>

JONDREVILLE.C. et al. (2007) Modélisation et risques de transfert des contaminants du sol vers les produits issus de volailles élevées en plein air. 7^e Journées de la Recherche Avicole Poitiers 28-29 Mars 2007

JOY A. et al (2002) (HydroQual Inc) Use of AVS and SEM approach in predicting metal toxicity in sediment. Fact Sheet on environmental risk assessment n°10 International Council of Mining and Metals.

KEMP P.F. et R.C.SWARZ (1986) Acute toxicity of interstitial and particle-bound cadmium to a marine amphipod. Marine Env. Res. 26, 135-153

LASKOWSKI R. (1991) “Are the top carnivores endangered by heavy metals biomagnification?” Oikos, 60(3):387-390.

LAVOIE M. (2010) Toxiques les métaux ? Les modèles écotoxicologiques aident à y voir plus clair. INRSciences Québec Capsule n°9

MA W. et al (1983) Uptake of Cd, Cu, Zn, Pb by earthworms near a zinc smelting complex, Influence of soil pH and organic matter. Bull. Env; Contam. Toxicol. (30) 424-427

MARCHAND M. et C.TISSIER (2002) Evaluation du risque chimique dans l’environnement marin. Exemple d’application aux installations industrielles du Nord Cotentin (Cellule INERIS IFREMER de Nantes) repris par Hydroécologie Appliquée 2006 Tome 15 , 43-85 EDP Sciences

MEEDDAT Circulaire du 7 mai 2007 définissant les normes de qualité environnementales provisoires impliquées dans l’état chimique des masses d’eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l’eau

Mc GEER J.C et al. (2004) Issue paper on the bioavailability and bioaccumulation of metals. Natural Resources Canada, and US.EPA region 7

Mc GEER, J.C. et al. (.2003). Inverse relationship between bioconcentration factors and exposure concentration for metals: implication for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol 22, N°5, 1017-1037

MANEUX et al (1999) Temporal patterns of wet deposition of Cu, Zn, Cd, Ni, and Pb : the Arcachon lagoon. *Water air and soil pollution* 114, 95-120

MERAG (2007) Metals Environmental Risk Assessment Guidance (International Council of Mining and Metals, Eurométaux..)

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1998) Recommended dietary allowances. Commission of life sciences. The National Academy Press (USA)

NENDZA et al. (1997) : Potential for secondary poisoning and biomagnification in marine organisms. *Chemosphere* (1997) vol 35 n°9 1875 – 1885.

OCDE (1995) Guidance document for aquatic assessment OECD Env. Monograph n°92

OCDE (1994) Binding Models concerning natural organic substances in performance assessment. http://db.nea.fr/html/science/docs/pubs/nea0165_binding.pdf.

PANEL de NUTRITIONISTES (2002) Dietary references for Vit A, Vit K, As, B, Cr, Cu, I, Mn, Mo, Ni, Si, V, Zn, Food and Nutrition Board, Institute of Medecine Nat Acad Press Washington

PELLETIER E. et P.G.C. CAMPBELL (2008) L'écotoxicologie aquatique - comparaison entre les micropolluants organiques et les métaux : constats actuels et défis pour l'avenir » *Journal of Water Science*, vol. 21, n° 2, 2008, p. 173-197.

PERNET-COUDRIER B. (2008) Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. Thèse Université Paris-Est. <http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/pernet-c/these-BPC.pdf>

PETRE M.A. (2008) Etude de la spéciation des métaux traces dissous en Seine. Relation avec le pH et la matière organique dissoute Thèse Ecole des Mines de Paris, Université P. et M. Curie, ENGREF

PIREN SEINE (2009) D.R.Thévenot et al. Les métaux dans le bassin de la Seine : Connaitre la fraction biodisponible des métaux en vue d'évaluer leur impact écotoxicologique (Fascicule n°7 du PIREN) http://www.sisyphes.upmc.fr/piren/?q=webfm_send/822
<http://leesu.univ-paris-est.fr/IMG/pdf/2-PIREN-Seine-Fascicule-7-Metaux-24-33.pdf>

POLDER M.D. et al (1995) Validation of models on uptake of organic chemicals by plant roots Environ. 14, 1615-1623

RAIS Risk Assessment Information System Oak Ridge National Laboratory.
<http://rais.ornl.gov>

RECORD Rapport n° 0505/2A (2002) P.Moszkowics. (INSA de Lyon) Caractérisation de la mobilisation des polluants inorganiques présents dans les sols pollués. 2è phase

REEDER SAMS et al (2007) (US EPA) Workshop overview: arsenic research and risk assessment. Toxicology and Applied Pharmacology 222, 245-251

RIBERA. D (1996). Uranium in the Environment: Occurrence, Transfer, and Biological Effects. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 146.

RIVM (1997) Estimation methods for bioaccumulation in risk assessment of organic chemicals Report 679 102 013 DT Jager et J.Hamers. Les rapports RIVM sont consultables sur <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/679102013.html> en indiquant le n° du rapport à la place de 679102013, qui est celui de ce rapport particulier.

RIVM (2001) Technical evaluation of the intervention values for soil, sediment, and groundwater Report n° 711 701 023 JPA Lijzen et al.

RIVM (2001) Evaluation and revision of the Csoil parameter set. Report n° 711 701 021 P.F. Otte et al

RIVM (1997) Maximum Permissible Concentrations for metals, taking the background concentration into account. T.Crommentuijn et al. Report n° 601 501 001

RIVM (2005) Environmental Risk limits for 9 trace elements. P.L.A. van Vlaardingen et al Report n° 601 501 029 /2005

RIVM (2000) Secondary poisoning of cadmium, copper, mercury. Implication for the Maximum Permissible Concentration and Negligible Concentration in water, sediment and soil. Report n°601 501 009 C.E.Smit et al.

RIVM (2001) Report 711 701 025 Reevaluation of human maximum permissible risk levels. A.J. Baars et al.

SAMPLE B.E. et al (1998) Development and validation of literature based bioaccumulation models for earthworms; Oak Ridge National Laboratory ES/ER/TM 220, accessible sur le site RAIS <http://rais.ornl.gov/guidance/tm220.html>

SAMPLE B.E. et al. (1999) Literature derived bioaccumulation models for earthworms. Derivation and validation. *Env; Toxicol.Chemistry* 18, 2110-2120

SAMPLE B.E. et al (1998) Derivation and validation of bioaccumulation models for small mammals ES/ER/TM 219 accessible sur le site RAIS <http://rais.ornl.gov/guidance/tm219.html>

SAMPLE B.E. et al (1996) Toxicological benchmarks for wildlife. Revision 1996 Report ES/ER/TM-86 /R3 Oak Ridge National Laboratory, accessible sur le site RAIS (Risk Assessment Information System. Technical memoranda tm) <http://rais.ornl.gov/guidance/tm86.html>

SANTORE RC et DRISCOLL CT (1995) The CHESS Model for calculating the chemical equilibria in soils and sediments. 1995. p. 357-375 In R. Loeppert, A.P. Schwab, and S. Goldberg (ed.) *Chemical Equilibrium and Reaction Models*. American Society of Agronomy, Madison, WI

SAUVE S. et al. (2000) Solid solution partitioning of metals in contaminated soils. Dependence of pH, total metal burden, and organic matter. *Env. Science Technolog.*34, 1125-1131

SETAC (2009) Ecological assessment of selenium in the aquatic environment. Setac Pellston Workshop Pensacola Florida

SIGG L. et al (2006) (ACS) Comparison of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Environ. Sci. Technology* 40 (6) 1934-1941

SLOOFF et al (1995): Integrated Criteria Document Mercury Report n°601014008 from National Institute of Public Health and Environment Protection (RIVM NL).

STRUIJS R.M. et al (1997) Added risk approach to derive maximum permissible concentration for heavy metals. *Ecotoxicology and Env. Safety* 37, 112-117

THAYER J.S. et al (1982) The biological methylation of metals and metalloids. *Adv in organometallic chemistry*. 20; 313-356

TIPPING (1998), Humic ion binding Model. An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry* 4, 3-48

- TUSSEAU-VUILLEMIN M.H. (2005)** Mémoire présenté à l'Université Paris VI
Hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/08/58/77/MHT_HDR.pdf
- TUSSEAU-VUILLEMIN M.H. et al (2003)** Systèmes d'estimation intégrative de la contamination par les micropolluants et de leur biodisponibilité.
Piren-Rapport-Tusseau-412-421-2003-03-11.doc
- US EPA (1999)** Understanding variations in partition coefficients Kd values Volumes 1, 2, 3
EPA 402-R-99-004A
- US EPA (2007a)** Framework of metal risk assessment Report EPA 120/R-07/001
www.epa.gov/osa
- US EPA (2007b)** Aquatic Life Ambient Freshwater Criteria: Copper EPA-822-R-07-001
- US EPA (2004)** Framework for inorganic metals risk assessment Report EPA/630/P04/068B
- U.S. EPA (Environmental Protection Agency). (1992)** Ground water issue: behavior of metals in soils. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC; EPA 540-S-92-018.
- US EPA (2005) J.Allison et al:** Partition coefficients of metals in surface water, soil and waste
EPA/600/R-05/074
- US EPA (2005) N.T. Loux et al** Empirical models for Pb and Cd partitioning using data from 13 soils sediments and aquifer materials EPA/600/R-05/077
- UTHUS E.O. (1992)** Evidence for arsenic essentiality *Env. Geoch.Health* 14, 2, 55-58
- VAN GESTEL C.A.M. (1998)** Evaluation of the status of ecotoxicity tests in soil fauna, in *Handbook of Soil Invertebrate Toxicity Tests*. John Wiley UK
- VIARENGO A. et al (1999)** Metallothionein as a tool in biomonitoring programmes *Biomarkers* 4, 455-466
- VIGNATI D. (2004)** Trace metal partitioning in freshwater as a function of environmental variables and its implication in metal bioavailability. Thèse de la Faculté des sciences de l'Université de Genève n° 3477
- VIJVER M.G et al (2008)** Uncertainty of water type specific hazardous copper concentration derived with biotic ligand model. *Env. Toxicology and Chemistry*. Vol 27 n°11, 2311,2319

VIJVER M.G et al (2005) Thèse de l'Université d'Amsterdam. The ins and the outs of bioaccumulation. Metals bioaccumulation in soil invertebrates in relation with availability and physiology.

WHO (1998) Vitamin and mineral requirements in human nutrition. A report of a FAO/WHO experts consultation.

WHO (2002) Environment Health Criteria n°228 Principles and methods for the assessment of risk from essential trace elements. www.inchem.org/document/ehc/ehc228.htm

YOUNG S.D. et al (2006) Characterizing the availability of metals in contaminated soils. Part I: the solid phase. Sequential extractions and isotopic dilution. Soil use and management 21, 450-458

ZHOU Yue (2009) Evaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments Rapport d'étude. Agence de l'Eau Artois-Picardie et Université des Sciences et Technologies de Lille I, UMR Géosystèmes

LISTE DES SIGLES UTILISES DANS CE DOCUMENT

AESN	Agence de l'eau Seine Normandie
AFSSA	Agence française de sécurité sanitaire des aliments
AFSSET	Agence française de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail,
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Edite la base de données toxicologiques du Ministère Fédéral de la Santé des Etats Unis Health Department)
AVS :	Acid Volatile Sulphides (Sulfures volatils à l'acide)
BCF	Bioconcentration Factor
BAF	Bioaccumulation Factor
BMF	Biomagnification Factor
BSAF	Biota Sediment Accumulation Factor
CEMAGREF	Institut de recherche en sciences et technologies pour l'environnement
CEREVE	Centre d'enseignement et de recherches sur l'eau, la ville et l'environnement
CETE	Centre d'études techniques de Lyon (Service Technique du MEEDDM)
CE_x	Concentration efficace ou effective produisant une inhibition de X% de l'activité de l'organisme testé dans des conditions définies.
CSTEE	Comité Scientifique sur la Toxicité, l'Ecotoxicité, et l'Environnement de l'Union Européenne
COD	Carbone organique dissous
COP	Carbone organique particulaire
COT	Carbone organique total
ECB	European Chemical Bureau de l'Union Européenne (Ispra Italie)
ECHA	European Chemicals Agency (Helsinki Finlande)
EFSA	Autorité européenne de sécurité des aliments
IRD	Institut de Recherche pour le développement
IRIS	Integrated Risk information System (base de données toxicologiques de l'US EPA)
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IFREMER	Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRA	Institut National de Recherches Agronomiques
INRS	Institut National de la Recherche Scientifique
InVS	Institut de Veille Sanitaire
JECFA	"Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives" désigne le comité international mixte FAO/OMS d'experts sur les additifs alimentaires.
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
MERAG	Metals Environmental Risk Assessment Guidance (Eurométaux, International Council on Mining and Metals)
MES	Matières en suspension
MOD	Matières organiques dissoutes

MOP	Matières organiques particulières
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	Non Observed Effect Concentration
NRC	National Research Council (USA) Organisme de Recherches pour la National Academy of Sciences, la National Academy of Engineering et l'Institute of Medicine. Il existe aussi un NRC Canada
PIREN- SEINE	Programme Interdisciplinaire de recherches sur l'Environnement de la Seine. Le PIREN-Seine rassemble des équipes du CNRS, de l'ENSMP, de l'INRA, du CEMAGREF, du CERREVE et de diverses Universités et Grandes Ecoles.
PNEC	Predicted No Effect Concentration
RAIS	Risk Assessment Information System, du Oak Ridge National Laboratory (USA)
RDA	Recommended Dietary Allowance, (USA) publiées par le US National Research Council, (NRC) Food and Nutrition Board
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Pays Bas)
SEM	Simultaneous Extractible Metals
TGD	Technical Guidance Document de l'Union Européenne (manuel technique d'évaluation du risque chimique commun à l'Union Européenne)
US EPA	Environmental Protection Agency des Etats Unis
WHO	World Health Organisation : Organisation Mondiale de la Santé (OMS)

ooo000ooo

ANNEXE 1 Les coefficients de distribution Kp pour les sols sédiments et MES, par distribution statistique

APPENDIX R.7.13-2 – METALS

Example 2-4. Overview of metal partition coefficients for suspended matter, sediment (freshwater environment) and soil (median, 10P, 90P) (l/kg) (EU RAR)

Metal	Kp suspended matter (l/kg)				Kp sediment (l/kg)			
	N° of data	50P	10P	90P	N° of data	50P	10P	90P
Cadmium (Cd)	6	130,000 Log Kp=5.11	Min: 17,000 Lo g Kp=4.23	Max: 224,000 Log Kp=5.35	-	Cfr. Kpsusp. matter	Cfr. Kpsusp. matter	Cfr. Kpsusp. matter
Copper (Cu)	24	30,246 Log Kp=4.48	5,752 Log Kp=3.76	194,228 Log Kp=5.29	11	24,409 Log Kp=4.39	8,934 Log Kp=3.95	99,961 Log Kp=5.0
Lead (Pb)	19	295,121 Log Kp=5.47	50,119 Log Kp=4.70	1,698,244 Log Kp=6.23	5	154,882 Log Kp=5.19	35,481 Log Kp=4.55	707,946 Log Kp=5.85
Nickel (Ni)	39	26,303 Log Kp=4.42	5,754 Log Kp=3.76	117,490 Log Kp=5.07	17	7,079 Log Kp=3.85	2,138 Log Kp=3.33	16,982 Log Kp=4.23
Zinc (Zn)	14	110,000 Log Kp=5.04	Min: 64,000 Log Kp=4.81	Max: 176,000 Log Kp=5.25	-	73,000* Log Kp=4.86	42,667* Log Kp=4.63	117,333* Log Kp=5.07

* Kp sediment derived as Kp suspended matter / 1.5

Metal	N° of data	Kpsoil l/kg		
		50P	10P	90P
Cadmium (Cd)		280 Log Kp=2.45	ND	ND
Copper (Cu)	70 studies	2,120 Log Kp=3.33	Min: 6.8 Log Kp=0.83	Max: 82,850 Log Kp=4.92
Lead (Pb)	60	6,400 Log Kp=3.81	600 Log Kp=2.78	43,000 Log Kp=4.63
Nickel (Ni)	46	631 Log Kp=2.86	Min: 9 Log Kp=0.95	Max: 3,547 Log Kp=3.55
Zinc (Zn)	11	158 Log Kp=2.2	ND	ND

A number of reviews on appropriate Kd values have also recently been published. For example, the publications of Sauvé et al. 2000 and Degryse et al., 2006 contain Kd values for different metals in soils with min, max, mean and median values reported. Regression equations between Kd and soil constituents from the literature can also be used for predictive purposes provided that they have been developed based on data from soil types similar to those under consideration³.

Source: ECHA 2008 Appendix R7-13-2 Environmental risk assessment for metals and metal compounds.

50P est la valeur 50% 10P la valeur 10% et 90P la valeur 90% de la distribution statistique.

ANNEXE 2 MODELES DE REGRESSION POUR LA DETERMINATION DE K_d

En fonction du pH et de la teneur en carbone organique OC

Table 2 Selected regression models for logK_d (in litre kg⁻¹), derived from pore water-based K_d values. The regression equations were fitted on K_d values that were based on total solid phase concentrations (K_d^{tot/free}) or on labile solid phase concentration (K_d^{lab}).

Metal	K _d	Regression coefficients			Based on data from		
		intercept	pH	log%OC ^c	n	R ²	
Cd	K _d ^{tot}	-0.83	0.56		123	0.65	de Groot <i>et al.</i> (1998), Degryse <i>et al.</i> (2003), Zhao ^a
		-1.04	0.55	0.70	123	0.72	
	K _d ^{lab}	-1.59	0.65		86	0.66	Degryse <i>et al.</i> (2003), Zhao ^a
Zn	K _d ^{tot}	-1.7	0.62	0.61	86	0.71	de Groot <i>et al.</i> (1998), Degryse <i>et al.</i> (2003), Zhao ^a
		-1.54	0.68		143	0.65	
	K _d ^{lab}	-1.77	0.66	0.79	143	0.72	Degryse <i>et al.</i> (2003), Zhao ^a
Cu	K _d ^{tot}	-2.31	0.72		97	0.66	Degryse <i>et al.</i> (2003), Zhao ^a
		-2.48	0.69	0.67	97	0.71	
	K _d ^{tot/free}	0.60	0.37		129	0.34	de Groot <i>et al.</i> (1998), Smolders <i>et al.</i> (2000), Nolan <i>et al.</i> (2003b), Vulkan <i>et al.</i> (2000), Weng <i>et al.</i> (2001a) ^b , Römken <i>et al.</i> (1999) ^b
Pb	K _d ^{tot}	0.45	0.34	0.65	128	0.44	Weng <i>et al.</i> (2001a) ^c
		-1.88	1.05	0.65	32	0.97	
Ni ^d	K _d ^{tot}	1.43	0.42		79	0.58	de Groot <i>et al.</i> (1998), Smolders <i>et al.</i> (2000), Nolan <i>et al.</i> (2003b), Weng <i>et al.</i> (2001a) ^b
		1.32	0.40	0.50	78	0.66	
Ni ^d	K _d ^{lab}	0.99	0.30		63	0.36	de Groot <i>et al.</i> (1998), Smolders <i>et al.</i> (2000), Oorts <i>et al.</i> (2006)
		-0.58	0.44		16	0.71	

^a F.J. Zhao, personal communication; ^b only data for the topsoils were used; ^c free ion concentration determined with Donnan dialysis; ^d K_d^{tot} values based on partitioning of native Ni in soil, K_d^{lab} based on partitioning of Ni in NiCl₂ amended soils (cf. Figure 7b); ^e If organic matter (OM) content was reported, the OM content was converted to OC content assuming 50% C in organic matter

Source : F.Degryse (2009)

Ce tableau fournit des corrélations pour K_d établies à partir des concentrations totales de la phase solide (tot) ou à partir des concentrations labiles de la phase solide (lab) La mention total free signifie que le K_d est le rapport entre la concentration de la phase solide et celle de l'ion libre en solution. %OC est le pourcentage de carbone organique.

Exemple : pour le **cadmium** (tot) la corrélation de F.Degryse est la suivante :

$$\text{Log Kd (l/kg)} = -1,04 + 0,55 \text{ pH} + 0,70 \text{ Log\%OC}$$

Et pour la phase labile (lab) :

$$\text{Log Kd (l/kg)} = -1,7 + 0,62 \text{ pH} + 0,61 \text{ Log\%OC}$$

ANNEXE 3 MODELES DE REGRESSION POUR BCF ET BAF

Table 8. Regression coefficients (slope and intercept given with SEM) for the linear relationship of waterborne metal exposure concentration and BCF value (Log_{10} : Log_{10} basis). Data are shown for all data pooled together and for species groupings where the mean is shown. Adapted from McGeer et al. (2003). Note that for Ag there were insufficient data to subdivide the data into species groups.

Metal	Data grouping	Regression variables		
		Slope	Intercept	Correlation Coefficient
Zn	all data	-0.84 ± 0.03	1.74 ± 0.06	-0.88
	mean of species groups	-0.86 ± 0.04	1.80 ± 0.11	
Cd	all data	-0.49 ± 0.04	1.25 ± 0.12	-0.62
	mean of species groups	-0.65 ± 0.13	0.84 ± 0.34	
Cu	all data	-0.30 ± 0.07	2.10 ± 0.15	-0.36
	mean of species groups	-0.55 ± 0.09	1.67 ± 0.38	
Pb	all data	0.01 ± 0.09	2.33 ± 0.17	0.01
	mean of species groups	-0.35 ± 0.13	1.67 ± 0.22	
Ni	all data	-0.53 ± 0.07	1.11 ± 0.16	-0.73
	mean of species groups	-0.40 ± 0.08	1.33 ± 0.15	
Ag	all data	-0.54 ± 0.07	1.22 ± 0.23	-0.80
	mean of species groups	na	na	
Hg	all data	-0.74 ± 0.08	1.04 ± 0.20	-0.68
	mean of species groups	-0.54 ± 0.29	1.78 ± 0.88	

Source : Mac Geer (2004) page 88 et F.Degryse (2009) (Ci-dessous)

Les coordonnées sont en Log/log et les concentrations en $\mu\text{g/l}$

Voir aussi l'article de James McGeer (2003)

		Slope	Intercept
As	FW	3.716	3.912
	SW	-1.531	3.968
Cd	FW	-0.208	3.793
	SW	-0.691	3.536
Cr	FW	-0.386	3.525
	SW	-0.428	2.994
Cu	FW	-0.873	4.541
	SW	-1.009	4.176
Pb	FW	-0.474	3.659
	SW	-0.723	3.969
Hg (total)	FW	-0.985	2.532
	SW	-0.893	2.722
Hg (methyl)	FW	-0.206	5.571
Se	FW	-0.443	3.384
	SW	-0.692	3.356
Zn	FW	-0.669	5.038
	SW	-0.886	5.189

SW = saltwater; FW = freshwater.

ANNEXE 4 NORMES DE QUALITE US EPA (Protection de la vie aquatique) INFLUENCE DE LA DURETE DE L'EAU SUR LA NORME DE QUALITE

La dureté d'une eau est due principalement à sa teneur en calcium et magnésium. Elle s'exprime en mg/l de CaCO₃

Entre 0 et 30 mg/l, l'eau est très douce.

Entre 30 et 60 mg/l l'eau est douce

Entre 60 et 120 mg/l l'eau est moyennement douce

Entre 120 et 180 mg/l l'eau est dure

Au-delà de 180 mg/l l'eau est très dure

Relation entre l'alcalinité et le pH

L'alcalinité et le pH sont liés. L'alcalinité à pH 8 est trois fois plus élevée qu'à pH 6.

L'US EPA admet la correspondance suivante à titre d'exemple :

pH	6	7	8	9
Alcalinité en CaCO ₃ mg/l	81,5	205	250	263

La toxicité du métal dissous diminue avec l'augmentation de la dureté de l'eau. En conséquence, la norme de qualité, déterminée après filtration à 0,45 µm augmente. L'explication de ce phénomène tient pour partie à une plus grande complexation du métal avec les hydroxydes et carbonates de calcium et magnésium. On émet aussi l'hypothèse d'une compétition entre le métal et les ions Ca et Mg vis-à-vis du bio-récepteur de l'espèce, entraînant une moindre absorption de métal.

Les normes de qualité des eaux en France ne considèrent que 2 métaux ayant une dépendance à la dureté : le cadmium (0,08 à 0,25 µg/l suivant dureté, et le zinc : 3,1 ou 7,8 µg/l au dessous ou au dessus de 24 mg/l de dureté.

L'US EPA considère que 7 métaux ont des toxicités dépendantes de la dureté : Cd, Cr³⁺, Cu, Pb, Ni, Ag, Zn. Les normes de qualité sont en cours de détermination à l'aide du modèle BLM, et devraient donc tenir compte de la biodisponibilité. (Développement en cours, en fonction de la disponibilité du modèle). Les normes de qualité US sont définies comme des concentrations ne présentant pas d'effets inacceptables pour la faune aquatique.

Le tableau 1 ci-dessous indique les normes de qualité des eaux douces, National Recommended Water Quality Criteria, selon l'US EPA, (2010), déterminées pour une dureté de 100 mg/l et le tableau 2 indique ces valeurs en fonction de la dureté de l'eau.

Element	Eau douce	Eau de mer	Elément	Eau douce	Eau de mer
Arsenic	150	36	Mercure	0,77	0,94
cadmium	0,25	8,8	Nickel	52	8,2
Chrome 3	74	-	Plomb	2,5	8,1
Chrome 6	11	50	Selenium	5	71
Cuivre		3,1	Zinc	120	81

Tableau 1 : US EPA National Recommended Water Quality Criteria (µg/l)

Appendix B—Parameters for Calculating Freshwater Dissolved Metals Criteria That Are Hardness-Dependent

Chemical	ma	ba	mc	bc	Freshwater Conversion Factors (CF)	
					CMC	CCC
Cadmium	1.0166	-3.924	0.7409	-4.719	$1.136672 - [(\ln(\text{hardness})) (0.041838)]$	$1.101672 - [(\ln(\text{hardness})) (0.041838)]$
Chromium III	0.8190	3.7256	0.8190	0.6848	0.316	0.860
Copper	0.9422	-1.700	0.8545	-1.702	0.960	0.960
Lead	1.273	-1.460	1.273	-4.705	$1.46203 - [(\ln(\text{hardness})) (0.145712)]$	$1.46203 - [(\ln(\text{hardness})) (0.145712)]$
Nickel	0.8460	2.255	0.8460	0.0584	0.998	0.997
Silver	1.72	-6.59	—	—	0.85	—
Zinc	0.8473	0.884	0.8473	0.884	0.978	0.986

Hardness-dependant metals' criteria may be calculated from the following:

$$\text{CMC (dissolved)} = \exp\{\text{ma} [\ln(\text{hardness})] + \text{ba}\} \text{ (CF)}$$

$$\text{CCC (dissolved)} = \exp\{\text{mc} [\ln(\text{hardness})] + \text{bc}\} \text{ (CF)}$$

Tableau 2 : Normes de qualité en fonction de la dureté de l'eau

L'équation est de la forme suivante si d est la dureté en mg/l de CaCO₃

$$\text{NQS } \mu\text{g/l} = \exp \{(\text{mc} \times \text{Ln} d) + \text{bc}\} \times \text{CF}$$

CF est un facteur tenant compte de la disponibilité, Ce facteur vise à transformer la concentration totale extractible en concentration dissoute. Pour le plomb, ce facteur se calcule par l'équation :

$$\text{CF} = 1,46203 - \text{Ln} d \times 0,145712$$

CCC correspond aux effets chroniques

Pour le zinc et pour les effets chroniques, $\text{NQS } \mu\text{g/l} = \exp \{(0,8473 \times \text{Ln} d) + 0,884\} \times 0,986$

Ce qui donne le tableau 3 ci-dessous :

Dureté mg/l	30	60	120	180	240
NQS $\mu\text{g/l}$	42	75	138	192	246

Tableau 3 : Normes de qualité des eaux de surface en fonction de la dureté pour le zinc

Source; US EPA National Recommended Water Quality Criteria (2010)

<http://water.epa.gov/scitech/swguidance/waterquality/standards/current/index.cfm>