Université **L**ibre de **B**ruxelles
IGEAT
Diplôme d'Etudes Spécialisées en Gestion de l'Environnement

Risques des sols pollués: libération et biodisponibilité des métaux lourdes

Mémoire de Fin D'Etudes présenté par
Concetta VITTI
en vue de l'obtention du grade académique de
Diplôme d'Etudes Spécialisées en Gestion de l'Environnement

Directeur : Prof. Jacques Kummer
Assesseurs : Dr. Sc. Catherine Bouland
Prof. Michel Devleeshouwer
Prof. Nadine Mattielli
Prof. Pierre Jacques Meerts
Prof. Anne Steenhout

Année académique 2005-2006

RESUME

La présence de métaux lords dans les sols est due soit à des sources naturelles soit à sources anthropogéniques. Les polluants sont transférés de l'air dans les sols ou dans l'hydrosphère après la déposition des particules atmosphériques par voie sèche ou humide. Une fois qu'ils se trouvent dans les sols, ils peuvent être liés aux composants du sol, rejoindre les eaux souterraines ou être relâchés dans l'atmosphère par méthilation biologique.

Chaque sol présente des propriétés physiques et chimiques particulières qui sont le résultat de processus d'altération et de pédogenèse. En fonction du contenu et du type d'argile, de la matière organique et des oxyde hydratés de Fe et Mn, les métaux lourds ont un comportement chimique différent. Ces composants du sol constituent, en effet, les phases porteuses dominantes des éléments en traces cationiques à cause de leur surface chargée négativement. Ils déterminent la sorption des métaux dans les sols et la capacité d'échanges ioniques (CEC) entre la surface et la solution-sol. En outre, selon les propriétés physico-chimiques des contaminants (solubilité, stabilité…) et les conditions acido-basiques et d'oxydoréduction du milieu, les métaux lourds présentent une mobilité différente et donc une possibilité différente de migrer dans les eaux souterraines ou superficielle ou d'être disponibles.

Les métaux lourds passent ensuite du sol aux plantes par le prélèvement racinaire et peuvent être transportés et distribués à l'intérieur de la plante. Ils peuvent enter ainsi dans la chaîne alimentaire et, avec le dépôt des polluants sur les feuillages, contaminer la biocénose terrestre. En fonction de l'espèce et de la variété des plantes et des formes chimiques des éléments dans les sols, les plantes donnent une réponse à la présence des métaux qui est spécifique. En effet, les plantes sensibles tolèrent peu ou pas les concentrations des métaux lourds, les plantes qui sont résistantes peuvent aussi accumuler des quantités considérables de métaux dans leurs tissus et si elles sont comestibles, elles peuvent constituer un risque majeur pour la santé. Certaines d'entre elles peuvent être utilisées pour le nettoyage sur le site de sols contaminés. Une concentration excessive des métaux essentiels à la croissance des plantes (oligoéléments) et de ceux non essentiels est toxique pour les plantes et peut causer des désordres du métabolisme et peut inhiber leur croissance. Pour cette raison, certains plantes développent la capacité de tolérer l'excès d'un métal donné par des techniques comme l'exclusion, la détoxification ou la tolérance biochimique.

Dans les sols, cependant, les métaux lourds sont distribués de façon hétérogène et ils se trouvent sous différentes formes qui rendent les comportements différents en mobilité, en biodisponibilité, en toxicité potentielle, en réaction sur les constituants organiques et minéraux. La mesure des concentrations et de la distribution des polluants des sols est une étape importante pour identifier une source de pollution des sols, pour connaître les concentrations auxquelles sont exposées les populations présentes sur les sites et pour évaluer les risques. Il existe des techniques d'extraction à simple réactif et des techniques d'extraction multiples ou sélectives. Les premières sont beaucoup plus simples et donc plus adaptées à la standardisation. Les deuxièmes fournissent beaucoup plus d'informations et sont préférées dans les études de spéciation. Ces procédures doivent être couplées avec des techniques d'analyse de spéciation. Dans les méthodes directes de spéciation, les composants du sol et des sédiments qui dérivent de la phase d'extraction sont soumis directement à la phase d'analyse. Dans les méthodes de spéciation combinées, les résultats de l'extraction sont soumis d'abord à une phase de séparation suivie par une phase d'analyse.

La biodisponibilité et la toxicité des métaux sont fonctions des propriétés chimiques de l'eau de pore (spéciation), laquelle détermine l'activité des ions métalliques libres. Le concept d'équilibre de partition (EqP), la technique du gradient diffusive dans les pellicules fines (DGT) et le Modèle des Ligands Biotiques (BLM) sont utilisés en général pour calculer la distribution des métaux en forme d' ions libres et pour prédire la biodisponibilité des métaux et donc, leurs effets toxiques.

Divers pays européens ont adopté des politiques de protection du sol avec un système à deux ou à trois niveaux appelé système de valeurs A-B-C. Par l'établissement des normes, des mesures dans le cadre législatif se mettent en place au niveau belge et européen et des traitements des sols fortement pollués sont aussi a envisager.

TABLE DES MATIERES

RESUME III

INTRODUCTION GENERALE IV

Note : rappel méthodologique sur les procédures d'évaluation des risques VI

1 LES POLLUTIONS ANTHROPIQUES PAR LES METAUX LOURDS 1

1.1 Le cycle géochimique des métaux lourds 2
1.2 Les sources des contamination 3

2 LE PROCESSUS DE FORMATION ET LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES SOLS 8

2.1 La formation du sol 8
2.2 Le processus d'altération 9
2.3 Le processus de pédogenèse 9
2.4 Les caractéristiques physiques des sols 10

3 LES PROPRIETES CHIMIQUES ET LES PROCESSUS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DANS LES SOLS 12

3.1 Les principales propriétés chimiques des sols 12
3.1.1 Le PH du sol 12
3.1.2 L'oxydation et la réduction dans les sols 12
3.1.3 La matière organique du sol 13
3.1.4 Les minéraux d'argiles 14
3.1.5 Les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium 14
3.2 La solubilité 14
3.3 La mobilité 15
3.4 Le transport 18
3.5 La sorption et l'adsorption 18
3.5.1 L'echange cationique 20
3.5.2 L'adsorption spécifique 21
3.5.3 La co-précipitation 21
3.5.4 La complexation 21
3.5.5 La méthylation biologique 22
3.6 Conclusion 22

4 LES MÉTAUX LOURDS ET LES PLANTES 25

4.1 Le prélèvement des métaux par les racines des plantes 25
4.2 L'absorption par les feuilles 27
4.3 Le transfert des métaux à l'intérieur des plantes 28
4.4 Les réponses des plantes 29
4.5 Les oligoéléments 32
4.6 La toxicité des métaux lourds dans les plantes 33
4.7 La tolérance des plantes aux métaux lourds 34
4.8 Les échanges structuraux après l'exposition à des métaux lourds 35

5 LES PROCEDURES D'EXTRACTION DES ELEMENTS EN TRACES 36

5.1 L'analyse de spéciation 36
5.2 L'échantillonnage 37
5.3 La préparation des échantillons 37
5.4 Les aspects de la technique d'extraction sélective 38
5.5 L'extraction séquentielle 38
5.6 Un exemple d'extraction séquentielle 38

5.7 Les méthodes d'extraction séquentielle 40
5.8 Les procédures d'extraction séquentielle spécifique de quelques métaux 42
5.9 Les limites des techniques d'extraction sélective 42
5.10 Vers une standardisation des procédures d'extraction sélective 43
5.11 La procédure d'extractions sélectives du BCR 43
5.12 Une approche simplifiée pour la standardisation: l'extraction à simple étape 45
5.13 La digestion totale 45
5.14 La tritation acide 46

6 L'ANALYSE DE SPECIATION DES ELEMENTS EN TRACES 47

6.1 Les méthodes directes de spéciation 47
6.2 Les méthodes de spéciation combinée 49
6.3 Les méthodes d'analyse et les détecteurs d'espèces 49
6.4 Les techniques de séparation 53
6.4.1 La chromatographie en phase gazeuse 53
6.4.2 La chromatographie liquide (LC) 54
6.4.3 L'électrophorèses capillaires (CE) 55
6.5 Une comparaison entre les méthodes de spéciations 56
6.6 Des exemples d'études de spéciation 57
6.7 Des méthodes de spéciation spécifique 57

7. LA BIODISPONIBILITE 59

7.1 Les facteurs influençant la biodisponibilité 59
7.2 L'équilibre de partition 60
7.3 La technique DGT (Diffusive Gradient in Thin Films) 61
7.4 Le Modèle des Ligands Biotiques (BLM) 61
7.5 Les mécanismes d'adaptation cellulaire aux métaux 63
7.6 Les rôle des facteurs hôtes (Host factors) sur la biodisponibilité 64
7.7 La biodisponibilité et les normes : conclusion préliminaire 65

8. LA NORMALISATION ET LA LEGISLATION DES SOLS 66

8.1 Les standards de qualité pour les sols 66
8.2 Les politiques sur la pollution des sols dans quelques pays
(La Belgique, les Pays-Bas, l'Allemagne, la France, l'Italie, la Suisse, le Canada) 69

9 LA GESTION DES RISQUES 76

9.1 Les méthodes de traitement des sols 77
9.2 Les méthodes physiques et physico-chimiques 78
9.3 Les méthodes biologiques 79

CONCLUSION 82

ANNEXE 1 L'origine naturelle des métaux lourds 84
ANNEXE 2 La classification des sols 85
ANNEXE 3 Les plantes et les micronutriments 87
ANNEXE 4 Les applications spécifiques de RP-LC avec ICP-MS 88
ANNEXE 5 L' application de la chromatographie à échange ionique 90
ANNEXE 6 Le résumé de quelques méthodes de spéciation 91
ANNEXE 7 Les procédures d'évaluation des risques: les lignes guides de la Communauté Européenne 93

REFERENCES 97

INTRODUCTION GENERALE

Le présent travail traite de la problématique de la pollution des sols par les métaux lourds. Il vise à mettre en évidence l'application du concept de biodisponibilité dans les méthodes d'analyse et dans l'élaboration des normes de qualité des sols pollués afin d'avoir une meilleure évaluation et une meilleure gestion des risques pour les écosystèmes et la santé humaine qui en dérivent. Le sujet de ce travail doit être placé dans le cadre des études sur les relations entre l'environnement et la santé humaine afin d'intégrer les résultats scientifiques dans les processus de décision politique et dans l'adoption des mesures et stratégies importantes pour la sauvegarde de l'environnement et de la qualité de la vie humaine.

Nous sommes conscients qu'il s'agit d'une problème vaste et complexe et que la connaissance scientifique en ce domaine présente plusieurs questions encore ouvertes et à développer. La multiplicité des facteurs dont il faut tenir compte dans l'analyse et la gestion des risques liées à la présence des métaux lourds dans le sol requiert une approche multidisciplinaire du problème.

La démarche utilisée dans ce travail suit, grosso modo, les procédures d'évaluation et de gestion des risques environnementaux. Nous sommes partis de l'identification des dangers pour l'écosystème liés à la présence des métaux lourds dans le sol par les différentes sources de pollution due aux activités industrielles, minières, agricoles et domestiques (**chapitre 1**). Ensuite, nous avons jugé opportun, pour des raisons de clarté, de définir le sol et de donner une introduction à ses principales caractéristiques physiques en utilisant des notions de géologie et de science du sol (**chapitre 2**). Ces connaissances de base sur les sols nous ont permis de déterminer la genèse et la répartition des métaux lourds dans les sols. Les propriétés physiques (structure, texture) nous ont aidés à comprendre la perméabilité différente des sols qui influence la mobilité et le transfert de ces éléments. Cette mobilité conduit à des transferts vers les solutions, les eaux superficielles et profondes, les sédiments, les plantes, les animaux et les hommes. Nous avons introduit les propriétés géochimiques du sol puisqu'elles ont une grande influence sur la mobilité et la sur la biodisponibilité des métaux dans les sols, donc sur les effets potentiels dangereux pour les écosystèmes (**chapitre 3**). En effet, divers mécanismes chimiques, physico-chimiques et biologiques influencent la dynamique de dissolution, précipitation, fixation et désorption. Ils sont essentiellement liés à des processus d'acidification, de complexation, d'oxydation, de réduction des métaux lourds et de leurs phases porteuses.

Pour évaluer les effets de la pollution par les métaux lourds, il est nécessaire d'entreprendre des études écotoxicologiques et toxicologiques des rapports dose-réponse. Nous avons traité les effets des métaux lourds dans les plantes (**chapitre 4**) en tenant compte de mécanismes de prélèvement et d'accumulation car elles constituent un maillon fondamental dans la chaîne alimentaire. Certaines d'entre elles, ayant des propriétés hyper accumulatrices, peuvent être utilisées pour traiter les milieux pollués.

L'étape suivante est l'évaluation de l'exposition, l'estimation de la quantité biodisponible du métal et la concentration prédite de l'exposition (PEC). Elle est une démarche fondamentale dans la procédure d'évaluation du risque et elle représente le point central de ce travail. Elle commence avec l'extraction des espèces métalliques présentes dans le sol (**chapitre 5**). La spéciation dans la phase solide contribue à définir la mobilité de ces éléments et permet d'établir des perspectives de comportement et d'évaluation des métaux lourds en fonction des conditions du milieu et de leur modification. Nous avons décrit et comparé plusieurs méthodes. Pour mesurer les concentrations des métaux contenus dans les espèces extraites, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de chimie analytique. Nous avons consacré le **chapitre 6** à la présentation de ces méthodes. Nous avons, enfin, montré que la biodisponibilité (**chapitre 7**) influence l'exposition effective aux métaux lourds et qu'elle

joue donc un rôle très important dans l'évaluation de l'exposition et dans la formulation des normes de qualité du sol. Elle a des conséquences dans le cadre législatif qui se met en place aux niveaux belge et européen. Nous voulons souligner, en outre, qu'en ce qui concerne l'évaluation des expositions, il faut tenir compte des voies de transfert et des transformations ou dégradations d'une substance. Mais si d'un côté, les transferts vers les plantes ont été mieux étudiés pour des raisons agronomiques, écotoxicologiques et toxicologiques, d'un autre côté, subsistent encore beaucoup d'inconnues et d'imprécisions sur les quantifications des flux vers les eaux de surface et vers les nappes sous forme soluble ou particulaire en suspension par des phénomènes de ruissellement et de lixiviation et sur leur manifestation à long terme. La caractérisation des risques écologiques est effectuée sur base d'évaluations des effets indésirables qui se produisent après l'exposition à une substance (comme nous venons de le dire) et du degré d'incertitude. Elle conduit à l'estimation de la probabilité du risque pour chaque catégorie d'effet.

Dans la dernière partie du travail, nous avons examiné le problème de la gestion du risque. Nous avons considéré la possibilité d'introduire le concept de biodisponibilité des métaux dans les normes de qualité des sols. Celles-ci sont classées en différents risques (haut, moyen et bas) et envisagent son acceptabilité. Elles fournissent le cadre législatif pour la gestion des problèmes liés à la pollution des métaux lourds (**chapitre 8**). La gestion du risque inclut ensuite les différentes techniques de traitement et de réhabilitation des sols (**chapitre 9**).

NOTE : **rappel méthodologique sur les procédures d'évaluation des risques. Fondements généraux.**

L'évaluation des risques représente la caractérisation des effets écologiques dangereux (pour la santé humaine et pour l'environnement) d'expositions environnementales à des dangers imposés par les activités humaines (NRC, 1993 in A. Steenhout, 2005).

L'analyse du risque crée par les éléments en traces présents dans les sols est un processus complexe qui met en évidence plusieurs aspects. Ca nécessite donc une approche multidisciplinaire. Pour estimer le risque, il est nécessaire de comprendre l'exposition et la biodisponibilité du métal qui cause un effet néfaste. Les risques dépendent de la mobilité et de la toxicité des éléments, qui eux-mêmes sont dépendants de la spéciation et du milieu. Cette analyse requiert l'identification des sources, les différents voies de l'exposition chimique et elle quantifie les risques qui résultent de ces événements.

Le risque est défini par la combinaison de trois facteurs (Miquel, 2001) :

- le danger de la source polluante lié à la quantité et à la nocivité ;
- le transfert des substances vers le milieu ;
- la cible : l'homme ou l'environnement.

Le risque n'existe que par la présence simultanée de ces trois facteurs. Il y a deux types d'analyses du risque: les risques pour la santé humaine et les risques pour l'environnement. Dans le premier cas, on distingue d'une part les risques liés aux substances toxiques pour lesquelles une dose admissible est connue. Le critère fixé est que la dose journalière ingérée (DJI) ne doit pas dépasser la dose admissible (DJA).

Dans le cas du risque pour l'environnement, il faut encore distinguer deux catégories de risques. Il y a d'une part, les risques relatifs à la quantité des eaux souterraines ou superficielles destinées directement ou potentiellement à l'alimentation en eau potable. Le principe retenu est qu'il faut pouvoir conserver les captages existants et que l'installation de nouveaux captages ne soit pas compromise. D'autre part, les risques relatifs aux autres impacts sur l'environnement doivent être estimés par des études spécifiques qui permettront de déterminer l'impact du site sur la faune et la flore, notamment, et de définir les objectifs de réhabilitation vis-à-vis de ces enjeux. L'évaluation du risque est un outil méthodologique structuré en quatre étapes distinctes (National Research Council (NRC), 1983 ; Environmental Protection Agency (US EPA), 1992) :

- **l'identification des dangers** : l'objectif de cette étape est de caractériser qualitativement les effets indésirables qu'une substance est intrinsèquement capable de provoquer quand on est exposé à elle.

  Le but est d'identifier si un danger existe, et si oui, de déterminer les types d'informations scientifiques requises pour évaluer le degré de risque présent et les alternatives. L'analyse se focalisera essentiellement sur les effets chroniques car, en environnement, c'est d'avantage la répétition des doses qui perturbe les organismes qu'une dose aiguë. L'identification des dangers environnementaux s'appuie sur les tests écotoxicologiques terrestres et aquatiques sur des populations de niveaux trophiques différents. L'observation des effets sur la santé humaine repose sur les résultats toxicologiques et épidémiologiques ;

- **l'évaluation des effets**, ou l'évaluation du rapport dose-réponse. La dose est la quantité de polluant ou substance en contact avec l'organisme. L'objectif de cette étude est de quantifier la relation de l'étape précédente entre l'exposition (ou dose) et l'effet et d'estimer la nature et la quantité du risque pour la population avec des courbes dose-

réponse. Ces courbes permettent aussi d'identifier l'existence d'une souille d'action ou non de cette substance et leur construction s'appuie sur les données issues des études toxicologiques et épidémiologiques ayant conduit à la mise en évidence d'effets. Pour déterminer la dose sur les populations humaines, on utilise des études de reconstruction où on détecte un effet néfaste dans le champ, où on détermine les niveaux des métaux dans l'organisme entier ou dans les tissus et où on démontre qu'un certain métal cause des effets néfastes dans des expérimentations de laboratoire contrôlées. Ensuite, on examine les niveaux des métaux dans les tissus pour évaluer la réponse des biomarqueurs dans les matrices biologiques traditionnelles (sang, foie, reins, cerveau, muscle) et on établit une relation entre la dose et les concentrations dans l'environnement. Il y a enfin des problèmes pour la comparaison des résultats liés aux méthodes de laboratoire (poids à sec ou mouillé). En ce qui concerne les atteintes aux écosystèmes, c'est la concentration qui est le terme de référence de l'écotoxicologie. Les concentrations sans effet toxique (NOEL, No-Observed-Effect Level ou NOEC, No-Observed-Effect Concentration) déduites en laboratoire sont converties en taux prédits sans effets pour l'homme ou pour l'écosystème (PNEL, Predicted-No-Effect Level, ou PNEC, Predict-No-Effect Concentration), moyennant l'application de facteurs d'incertitude. Il est ainsi possible de déterminer des concentrations responsables d'un effet (mortalité) observé par exemple chez 10 et 50% des animaux exposés : CL10 et CL50 respectivement. Lorsqu'on extrapole les données expérimentales de laboratoire à l'homme, il faut prendre en considération des facteurs d'extrapolation qui reflètent le degré d'incertitude scientifique. Cela a des répercussions lors des choix de réglementation. L'incertitude porte non seulement sur la variation des sources d'exposition et sur la variation de sensibilité au sein d'une même espèce, mais aussi sur les variations entre espèces;

- **l'évaluation de l'exposition** : cette étape tient compte de la distribution et de la concentration des métaux et de l'étendue de l'exposition de l'homme ou de divers compartiments de l'environnement à la substance dangereuse en question.

C'est une étape-clef de la démarche. La mesure de l'exposition repose sur la connaissance de la concentration des substances dans les milieux physiques et biologiques (végétaux, animaux) qu'elle soit mesurée ou prédite. Les hommes et les autres êtres vivants sont exposés à différents environnements et à différentes voies d'exposition. Les éléments nécessaires à une bonne appréciation sont la détermination des niveaux de contamination concernant les différentes formes chimiques des éléments traces, notamment celles dites biodisponibles, l'identification des différentes modalités d'exposition que sont l'absorption racinaire, l'absorption cutanée, l'absorption digestive, la contamination par la chaîne alimentaire, l'évaluation des durées d'expositions (expositions permanentes, périodiques, accidentelles, etc.). L'étude de la circulation et de la distribution des contaminants chimiques dans l'environnement, l'étude de leur devenir et de leurs éventuelles transformations ou dégradations. Pour le calcul des valeurs PEC (Predicted Exposure Concentration), il faut tenir compte de scénarios d'émission et de modèles d'évolutions prenant en considération le comportement et les transformations des formes émises (figure N.1 European Commission, 1996). Pour évaluer les expositions, on définit deux types de PEC : le PEC local qui représente la concentration moyenne des zones avec une distance limitée de la source et le PEC régional qui tient compte de la redistribution et du transport du polluant. Il fournit la valeur de base pour des pollutions successives.

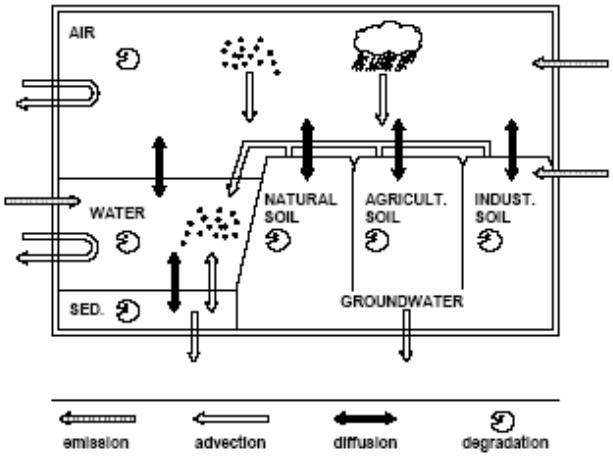


Figure N.1 La modélisation de la redistribution et du transport du polluant. (European Commission, 1996)

Ces modélisations tiennent compte des propriétés physico-chimiques des éléments en traces considérés (solubilité, adsorption, coefficient de partage octanol-eau (Kow), biodégradation et coefficient de bioconcentration), et des caractéristiques des biotopes interférant sur leur comportement (mobilité) et leur devenir (complexation) (granulométrie des sols, pH, potentiel d'oxydo-réduction, teneur en argile, CEC, teneur en matière organique, possibilité de methylation et biotransformation). Dans tous les cas, l'évaluation des PEC concernant les éléments traces au niveau des sols est peu précise. Ces incertitudes sont dues à l'hétérogénéité des sols, aux limites dans la représentativité des échantillons analysés, au manque d'informations précises sur les formes présentes et sur leur biodisponibilité, leur mobilité et leur transformation au cours de temps. Il est possible de confirmer la biodisponibilité de certains éléments par la recherche d'indicateurs biochimiques aux niveaux de populations exposées comme le dosage des protéines (métallothionéines). La mesure de marqueurs biologiques de dose permet aussi d'évaluer l'exposition. Ils déterminent la quantité de polluant ou de substance qui est pénétrée dans l'organisme ;

- **la caractérisation du risque** : elle inclut (1) la description de la nature et de l'intensité du risque écologique, (2) une évaluation qualitative et quantitative du degré d'incertitude, et (3) une estimation de la probabilité du risque qui doit être liée directement au problème posé et aider à la prise de décision.

Le calcul du risque pour l'homme ou les population ou communautés des écosystèmes consiste à mettre en relation les données sur les niveaux d'exposition avec les courbes dose-réponse ou concentration-effet. On exprime souvent les risques comme le quotient PEC/PNEC. Mais ce rapport n'est pas une mesure absolue du risque puisqu'on ne connaît pas le risque réel de substances pour lesquelles la valeur PEC excède la valeur PNEC. On sait seulement que la probabilité d'effets néfastes augmente quand le rapport PEC/PNEC augmente. Au stade actuel des connaissances, nous ne pouvons pas adéquatement prédire les effets néfastes sur les écosystèmes, ni le degré avec lequel les populations humaines seront affectées. Nous sommes éventuellement capables d'évaluer les risques de manière relative. La caractérisation des risques pour les écosystèmes nécessite donc de garder présent à l'esprit que les éléments en traces sont toujours présents sous différentes formes et à des concentrations variables dans l'environnement, notamment dans les sols. Il faut

tenir compte que les formes biodisponibles sont susceptibles d'interférer à différents niveaux de processus biologiques et d'être responsables de graves perturbations et que la biodisponibilité et la mobilité des éléments en traces dans le sol sont fonction de plusieurs paramètres dont la spéciation. La grande hétérogénéité des sols est une autre source d'incertitude majeure. Les caractéristiques du sol conditionnent le transfert et la biodisponibilité des substances. De même, la biocénose présente dans le sol joue un rôle capital en intervenant également sur la mobilité et la biodisponibilté des différentes formes des éléments en traces et sur leur évolution au cours du temps; toutes ces incertitudes concourent à augmenter le risque calculé. Malgré ces lacunes, l'estimation de gradient de risques permet d'aborder des questions dans la phase d'aménagement des risques et aide à la décision. L'objectif de cette technique scientifique serait de promouvoir la prise de « bonnes » décisions environnementales, non de fournir une vérité.

Dans le but de donner une application des concepts développés dans ce paragraphe, nous examinons, dans l'**annexe 7**, la partie concernant l'évaluation du risque applicable aux sols pollués par les métaux lourds du « Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances».

CHAPITRE 1 : LES POLLUTIONS ANTHROPIQUES PAR LES METAUX LOURDS

Les études sur les risques liés à la santé humaine et aux écosystèmes terrestres par la présence de métaux lourds (ou éléments en traces) [1] dans les sols et dans les sédiments se sont intensifiées dans les dernières années. Elles ont atteint une place importante dans le cadre des problèmes de gestion environnementale. Ces études, conduites sur les sols des surfaces fortement polluées, sont finalisées, pour la plupart, à la vérification du degré de contamination par l'évaluation de la présence et du contenu des métaux lourds. Dans le sol, cependant, ces éléments sont distribués de façon hétérogène, soit à l'échelle du champ, soit à l'échelle microscopique et ils se trouvent dans différentes formes qui rendent les comportements différents pour la biodisponibilité, la toxicité potentielle, l'attitude à réagir avec les constituants organiques et minéraux, la mobilité tout au long du profil.

.

Un sol pollué présente trois types de risques:

- des risques pour la santé humaine (mise en contact direct des polluants avec l'occupant du sol, réintroduction des polluants dans la chaîne alimentaire);
- des risques pour l'écosystème (perte de fertilité des sols, effets toxiques pour les plantes et les animaux) ;
- des risques pour les eaux (lessivage des polluants par les eaux d'infiltration et transfert des polluants vers les eaux souterraines et superficielles avec la pollution possible des ressources en eau).

Les sols, comparés à l'air et à l'eau, représentent des récepteurs privilégiés de pollution. Ils sont le milieu qui reçoit les plus grandes quantités d'éléments en traces produits par les activités humaines et constituent des véritable « puits » à éléments en traces (tableau 1.1 Bourrelier et Berthelin, 1998).

Élément	Air	Eau	Sol
Antimoine	3,5	18	26
Arsenic	19	42	82
Cadmium	7,6	9,1	22
Chrome	31	143	898
Cuivre	35	112	971
Plomb	332	138	759
Mercure	3,6	6,5	8,3
Nickel	52	114	294
Sélénium	6,3	41	41
Vanadium	86	33	128
Zinc	132	237	1322

Tableau 1.1 L'estimation sur l'ensemble de la Terre des quantités d'éléments en traces d'origine industrielle relâchées dans l'air, l'eau et le sol (en 10^9 g/an) (Bourrelier et Berthelin, 1998).

[1] Le terme **«métaux lourd»** désigne pour les chimistes des éléments métalliques naturels, métaux et dans certains cas, des métalloïdes (l'arsenic par exemple) caractérisés par un numéro atomique élevé, une densité supérieure à 5 grammes par cm^3 et qui sont présents dans les systèmes naturels en général en quantité très faible (inférieure à < 0.1%). Pour cette raison, ils sont aussi appelés «éléments en traces», «métaux en trace» ou «éléments en traces métalliques–ETM-». Le cadmium, le manganèse, le cobalt, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc sont les métaux lourds les plus souvent rencontrés dans les sols.

La composition des sols et des sédiments réfléchit la nature des roches-mères, le degré de dégradation, la lixiviation causée par les cycles atmosphériques et l'influence des entrées externes. Du point de vue chimique, les composés chimiques des sédiments peuvent être des carbonates, hydroxydes, silicates, sulfites, phosphates et organiques dans différents états de cristallisation et de contenu d'eau.

Les sols ont une capacité « accumulatrice et épuratrice » mais la biodégradation et la minéralisation (épuration sensu stricto) sont limitées. Une fois que la charge critique est dépassée, le sol ne joue plus son rôle tampon. Ces limites ont été rarement atteintes au cours de l'époque préindustrielle, mais avec le développement technologique de la société actuelle, les niveaux de contamination ont énormément augmenté jusqu'à la mise en question du caractère durable des sols et à constituer une sérieuse menace pour la santé humaine et le fonctionnement des écosystèmes terrestres. En outre, il faut considérer que la capacité épuratrice est relativement importante pour les composés organiques mais elle n'est pas la même pour les composés minéraux, et notamment pour les éléments en traces.

Plusieurs éléments comme le bore, le zinc, le cuivre, le nickel et le cobalt, même présents en petite quantité, sont utiles et mêmes essentiels pour la croissance des plantes (micronutriments ou oligoéléments). Une concentration excessive de ces éléments peut, au contraire, sérieusement l'endommager. D'autres éléments comme l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure méritent la plus grande attention à cause de leur toxicité élevée et du fait que les plantes ou les animaux, susceptibles d'entrer dans l'alimentation humaine, peuvent les accumuler avec des concentrations considérablement supérieures et entraîner un risque sérieux pour l'homme. L'entrée et surtout l'action d'un élément en trace à un niveau quelconque de la chaîne alimentaire est directement liée à sa biodisponibilité, laquelle à son tour dépend de formes chimiques sous lesquelles l'élément est présent dans les sols et l'aptitude de l'organisme à absorber l'élément.

Dans les zones urbaines ou dans les villes, la déposition des particules (poussières) qui dérivent de la pollution atmosphérique et les précipitations atmosphériques sont la cause significative des modifications du contenu métallique du sol, et donc de sa composition élémentaire surtout pour les métaux comme Pb, Cd, Hg, et As qui ont implication sur la fertilité des sols. La plus grande partie de l'acidité des pluies (70%) est la résultante des émissions de SO_2 due principalement au chauffage urbain. Elle résulte de la transformation respectivement en acide sulfurique et en acide nitrique des oxydes de soufre et des oxydes d'azote qui existent dans les atmosphères polluées. La récente augmentation de la quantité de pluies acides a aggravé le problème de la pollution des sols puisque, comme cela sera décrit ensuite, la mobilité des métaux augmente avec l'acidité des sols et donc, l'acidification due aux pluies vise à remobiliser les métaux précédemment entretenus dans les sols pollués.

L'augmentation de la mobilité avec le pH a aussi des conséquences quand l'usage auquel est destiné un sol change. Les programmes européens pour le reboisement des sols avec une qualité agricole basse risquent d'entraîner la libération des métaux introduits dans le sol par l'usage agricole précédent. En fait, les sols des fôrets ont une acidité plus haute et une plus grande présence des substances organiques.

1.1 Le cycle géochimique des métaux lourds

Suivant le jeu de la circulation atmosphérique et du cycle de l'eau, les substances sont transférées de l'air dans les sols ou directement dans l'hydrosphère et déposées par voie humide (précipitations) ou dans des conditions sèches. Avant d'arriver au sol, les polluants (engrais, pesticides, déchets chimiques, dépôts de particules) peuvent subir diverses réactions parmi lesquelles les oxydations ou les dégradations photochimiques. La figure 1.1 (Bourrelier

et Berthelin, 1998) montre bien que le sol est un lieu de transit ou d'accumulation de la plupart des polluants, qu'ils soient de nature minérale ou organique. De nombreux métaux lourds se trouvent en petite quantité dans les sols. Ils peuvent être stockés pour un temps plus ou moins long selon leur stabilité, être liés plus ou moins fortement aux composants du sol comme l'argile et la matière organique, être transportés par les eaux superficielles ou rejoindre les eaux souterraines par des phénomènes de ruissellement et d'infiltration, être dans certains cas relâchés dans l'atmosphère en forme de gaz ou passer à l'intérieur des tissus des plantes. La contamination des biocénoses terrestres s'effectue par translocation radiculaire à partir des sols et par dépôt des aéropolluants sur les feuillages des végétaux. Donc, ces éléments subissent des migrations vers les autres compartiments de l'environnement qui se produisent sous forme soluble, mais aussi sous forme colloïdale et particulaire, par lixiviation et par érosion hydrique ou éolienne en surface, ou par entraînement en profondeur vers les nappes. Il y a donc une relation étroite entre les sols et les hydrosystèmes dans les pollutions des sols. Ce transfert des métaux lourds vers les eaux et vers les plantes est conditionné, comme on le verra, par la mobilité et la biodisponibilité de ces éléments. Le ruissellement, l'infiltration des eaux de pluie ou de surface et la dispersion aérienne des polluants suivie de retombées sur les sols représentent les vecteurs qui effectuent le transfert des polluants vers les autres compartiments de l'environnement.

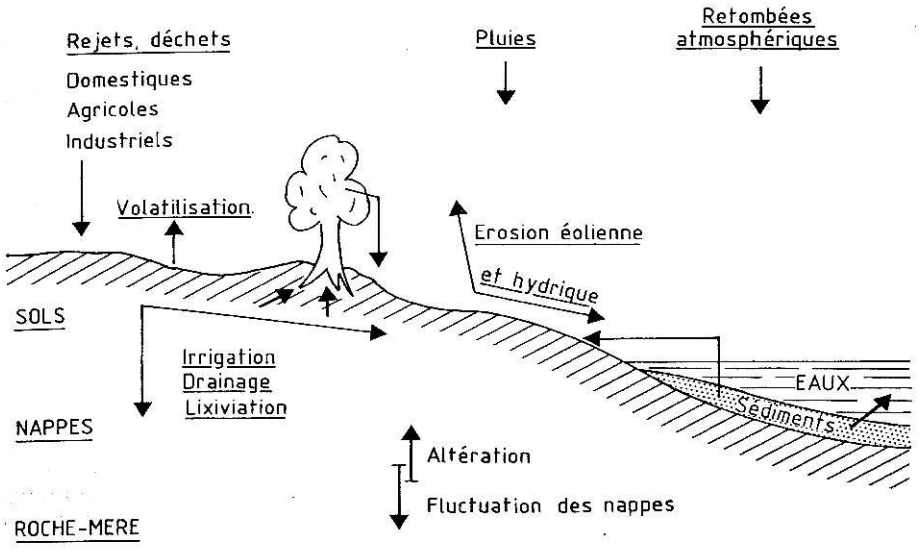


Figure 1.1 Le cycle géochimique des éléments dans les sols et dans les hydrosystèmes (Bourrelier et Berthelin, 1998)

1.2 Les sources des contamination

Les métaux sont introduits dans le sol soit par sources naturelles (voir annexe 1), et constituent le fond géoghimique[2], soit par sources anthropogéniques. Les premières sont dues aux éléments en traces déjà présents dans les roches mères, à la déposition atmosphérique des particules émises par des incendies de forêt et par l'activité volcanique. Les sources anthropogéniques sont la cause première de la contamination des sols.

[2] **Le fond géochimique** représente la teneur naturelle ou originelle en éléments en traces trouvée dans les sols.

En effet, les activités humaines ont un impact sur la répartition des métaux, sur leurs formes chimiques (spéciations) et sur les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, voitures, égouts…) qui émettent une grande partie de ces éléments dans l'atmosphère et dans une moindre mesure, directement dans les sols et les eaux. Les principales sources anthropogéniques sont dues essentiellement aux activités industrielles et minières, aux activités agricoles et domestiques (boues de station d'épuration des eaux usées, déchets …) et aux retombées atmosphériques (utilisation de combustibles fossiles, essence au plomb, poussières des industries métallurgiques, incinération des ordures ménagères …).

Ces activités anthropiques libèrent dans l'environnement une grande variété de substances potentiellement dangereuses, appelées globalement contaminants ou polluants.[3] Ces substances interfèrent sur les phénomènes biogéochimiques et perturbent le fonctionnement de la biosphère. Par la suite, on examinera brièvement certains des apports des métaux lourds dans les sols, liés à quelques activités humaines. Dans cette analyse des sources de contamination, n'a pas été prise en compte la forme (spéciation) avec laquelle les métaux se trouvent dans les sols.

La contamination liée aux industries

L'industrie est à l'origine de la plus grande part des émissions, tous métaux confondus. Cependant ; les métaux qu'on rencontre le plus fréquemment et en abondance sont le Pb, le Cr, le Zn et le Cu. La métallurgie des métaux non ferreux et ferreux est à l'origine de l'existence des sites les plus intensément pollués et nombreux.

Selon les types d'activités, la pollution présente des caractéristiques très variées: elle peut être très localisée (quelque m^2) ou s'étendre sur plusieurs hectares. Elle peut être due à des produits organiques, minéraux ou aux deux à la fois.

L'usage des métaux lourds dans l'industrie a considérablement diminué. Pratiquement tous les secteurs sont concernés et les dernières utilisations « qui résistent » sont des applications pour lesquelles ou il n'a pas été trouvé de substitut technique (cas des batteries automobiles au plomb, par exemple, utilisation de cadmium dans les piles et accumulateurs, utilisation de mercure dans les instruments de mesure, dans les tubes fluorescents…) ou la nécessité de remplacer le métal en question reste controversée. Les métaux lourds, au premier rang desquels le plomb, ont été utilisés de façon massive dans les peintures jusque dans les années 60. Pour les bateaux, ces peintures assuraient une protection anticorrosion et prévenaient la fixation des algues et des coquillages. Pour les ouvrages en fer et les portes métalliques, ces peintures empêchaient la très facile corrosion du fer. La plupart des peintures au plomb sont désormais soit interdites, soit étroitement réglementées par des directive européennes.

[3] **Contamination et pollution.** Les deux termes sont souvent utilisés de façon interchangeable, mais pollution est plus péjoratif. Un contaminant est une substance potentiellement dangereuse qui est introduite artificiellement dans un milieu naturel. Lorsque la teneur du contaminant atteint les valeurs limites fixées par les normes (valeurs guides), le contaminant est alors un polluant.

La contamination liée aux sites miniers

Les concentrations en métaux lourds dans les zones de mines sont très importantes. Cependant, ces sols peuvent poser moins de problèmes dans la mesure où les micro-éléments qu'ils renferment sont généralement inclus dans les structures cristallines des minerais, donc sous formes peu altérables et peu mobiles. Les risques résultent de l'érosion et de la présence de sulfures (pyrites…) qui, exposés à l'air et à la pluie, s'oxydent et forment l'acide sulfurique. L'effet de cette acidification permet aux éléments métalliques présents d'être transportés en forme dissoute. En raison de l'excès d'acidité et des toxicités métalliques qui en résultent, les sols situés aux environs immédiats de la mine sont stériles.

La contamination liée aux pratiques agricoles

La contribution de l'agriculture à la contamination des sols par les métaux lords doit être prise en compte principalement parce que ce type d'activité concerne une grande partie des surfaces et parce que les fertilisations répétées entraînent dans le temps une accumulation des métaux lourds dans les sols et donc leur disponibilité dans les plantes où ils peuvent s'accumuler et devenir source d'une possible contamination de la chaîne alimentaire.

Les pesticides et les fertilisants qui sont appliqués directement au sol peuvent être une source importante des métaux comme l'arsenic, le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure. En ce qui concerne le mercure et l'arsenic, des quantités importantes de ces deux éléments ont été employées dans le passé pour lutter contre les ennemis des cultures. Aujourd'hui, ils ne sont presque plus utilisés mais il sont stockés en grande partie dans les sols et peuvent porter atteinte à l'environnement.

Un débat est en cours au niveau européen à propos de la quantité de cadmium que peut contenir un fertilisant. Dans la législation européenne actuelle, il n'y a pas des limites pour ces éléments. L'Autriche, la Finlande et la Suède qui adoptaient une législation plus stricte sur la concentration du cadmium autorisé dans les fertilisants avaient eu une dérogation qui leur permettait de garder leurs limites et de bloquer les importations des fertilisants des autres pays européens. Cette dérogation est arrivée à échéance…

Les métaux lourds et les déchets

Les métaux lourds se trouvent dans les différentes catégories de déchets : déchets industriels (métallurgie, chimie, textiles, pneumatique…), mais aussi déchets ménagers (papiers, plastiques, piles, lampes, thermomètres…). La mise en décharge et l'incinération libèrent les métaux lourds contenus dans les déchets soit par ruissellement et lixiviation entraînant des quantités de métaux solides, soit par émissions aériennes.

Avec l'incinération, le flux de ces éléments est partagé en trois parties :

- une partie sous forme gazeuse dans les gaz de combustion,
- une partie sous forme solide ou liquide dans les cendres volantes,
- une partie sous forme solide ou liquide dans le mâchefer et sur les parois du four.

Un métal lourd peut être parfaitement inoffensif pendant son usage et poser un problème en fin de vie lorsqu'il devient déchet. Le cas est très fréquent. L'usage du mercure dans les thermomètres ou les baromètres est absolument sans danger. Le produit ne devient dangereux –en l'espèce moins pour l'environnement que pour l'utilisateur- qu'en cas de bris. Le mercure et le cadmium des piles contamine les sols (en cas de mise en décharge) ou les fumées (en cas d'incinération) et réduisent les possibilités de valorisation et de recyclage des déchets (compostage de déchet, épandage des boues, valorisation des mâchefers en sortie d'incinération…). Ces deux métaux justifient des mesures particulières, non seulement parce qu'ils sont les deux principaux constituants toxiques des piles, mais aussi parce qu'ils compromettent l'ensemble de la filière du recyclage des piles, si difficile à mettre en place.

Les métaux lourds et les boues d'épuration

Les boues sont des sous-produits des stations de traitement des eaux usées. Les stations d'épuration récupèrent les eaux usées des habitants qui proviennent des éviers et des installations sanitaires les eaux pluviales, et les rejets d'activités artisanales, commerciales et industrielles. A la sortie de la station, on trouve de l'eau épurée et des résidus d'épuration, constitués notamment de boues, mélanges d'eau et de matières sèches dans des proportions variables. Dans ces matières sèches, on trouve des matières organiques qui présentent un intérêt agronomique, des microorganismes (virus, bactéries, prions et dioxines), des métaux lourds, des micropolluants organiques persistants (PCB), souvent liés aux incendies de forêts, à la combustion des carburants. Les boues peuvent être éliminées par mise en décharge, incinération et épandage agricole.

Les éléments en traces se trouvent dans les eaux usées en trois états physiques :

- l'état particulaire matières solides décantables,
- l'état colloïdal matières solides non décantables,
- l'état dissout dans les eaux usées, et donc difficilement éliminable (Pb, Cd, Cr).

A l'issue du traitement des eaux, les éléments traces se retrouvent dans leur grande majorité (70 à 90%) dans les boues produites, et pour la partie restante, dans les eaux épurées. En Europe, la qualité des boues s'est beaucoup améliorée depuis dix ans grâce aux reglementations réglementaire communautaires. Des études sur l'épandage des boues on montré une diminution des apports de certains métaux dans les plantes, notamment le cadmium. Tout ça est lié au fait que l'apport des boues entraîne non seulement un apport de cadmium, mais aussi un apport de zinc ; zinc et cadmium étant antagonistes, l'absorption de cadmium est ralentie. En plus, il faut considérer que les boues n'apportent pas plus de cadmium que les engrais, voire même dans certains cas, en apportent moins.

Le plomb et la chasse

Ce type de chasse entraîne une concentration des plombs dans certains marais (en milieu naturel, une balle de plomb met de 30 à 200 ans pour être désagrégée et dissoute). Les plomb de chasse, quand il est accessible, est souvent pris pour de la nourriture par les gibiers d'eau. Une bille de plomb absorbée est rongée par les acides de l'estomac de ces oiseaux et se dissout en vingt jours dans la partie musculaire de l'estomac. En se dissolvant, les billes de plomb libèrent des sels de plomb qui se diffusent dans le sang et qui s'accumulent dans toutes les parties du corps notamment les tissus d'organes internes tels que le foie et les reins, mais aussi les os. Selon la quantité de plomb ingéré, les effets sur les animaux varient. Avec quatre plombs ingérés, la mortalité est quasi certaine. D'autres effets agissent sur le comportement des animaux. Il y a des effets immédiats. L'oiseau qui a ingéré du plomb se nourrit, vole moins bien, s'oriente moins bien. Les effets décalés dans le temps affectent la reproduction et peuvent mettre en péril la pérennité de l'espèce.

Le plomb dans l'essence

Pendant longtemps, l'automobile a été la principale source d'émission du plomb dans l'air. En Europe, à partir du milieu des années 80, une réduction du pourcentage de plomb incorporé dans l'essence apparaît grâce aux progrès des carburants et des moteurs. Cette réduction passe ensuite par des mesures de prohibition instaurées par une directive européenne (directive auto oil 98/69 et 98/70 qui interdit l'essence plombée). Cette substitution est aujourd'hui totale. Restent néonmoins les émissions de plomb des industries.

CHAPITRE 2 : LE PROCESSUS DE FORMATION ET LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES SOLS

Dans ce chapitre, on examinera les processus physiques et chimique qui conduisent à la composition chimico-minéralogique du sol et les principales propriétés physiques du sol qui influencent l'évolution et le transfert de la pollution.

Le sol, composant fondamental de l'écosystème terrestre, supporte la plus grande part des activités humaines et des productions végétales. Il est un corps naturel et dynamique en constante évolution qui ne peut pas être séparé des eaux et des sédiments superficiels avec lesquels il forme un continu. Le sol est situé à l'interface de l'atmosphère, de l'hydrosphère, de la lithosphère et de la biosphère. Il est composé des particules autant minérales qu'organiques qui sont soumises sans arrêt aux activités chimiques, physiques et biologiques. Il est aussi constitué des substances qui se trouvent dans le trois états de la matière : solide, liquide et gazeuse. Les propriétés d'un sol dérivent de l'équilibre physique et chimique entre ces trois phases.

La **phase solide** est constituée de substances organiques et inorganiques. Les premières dérivent de restes d'organismes végétaux et animaux (racines, micro-organismes et humus colloïdal) ; les deuxièmes sont les minéraux qui dérivent de la désagrégation météorique des roches et minéraux secondaires qui dérivent des processus d'altération (carbonate, minéraux d'argile, oxydes de fer, aluminium et manganèse).

La **partie liquide** des sols, « solution du sol », est une solution chimique complexe, composée par l'eau avec suspension colloïdale et substances dissoutes en sels libres et ions de ces sels. Elle est nécessaire au développement de la vie et des réactions chimiques qui se vérifient dans les sols.

Les **gaz** présents dans les espaces vides des pores des sols sont des gaz qui se trouvent dans l'atmosphère et des gaz qui sont libérés par les activités chimiques et biologiques qui ont lieu dans les sols.

Le sol représente, en général, une couche peu épaisse de 1 à quelques mètres, où la teneur en matières organiques et en organismes décroît avec la profondeur et où les caractéristiques biologiques, chimiques et physiques varient avec la profondeur et avec les saisons.

2.1 La formation du sol

Le sol est formé par la dégradation météorique des roches sous-jacentes suive d'une série de transformations qui modifient sans arrêt la structure et la composition du sol. Pendant ces processus, les roches se cassent de plus en plus en profondeur. Les sels qui ont plus de solubilité sont emportés et déplacés, la substance organique s'accumule en surface et elle est soumise au processus d'humidification et se place dans les différentes couches. Une fois que la décomposition est complète, il y a les nouveaux minéraux qui donnent au sol-même des caractéristiques particulières. La formation des sols à partir de la roche-mère est déterminée par deux processus:

- l'altération des minéraux qui constituent la roche mère par un processus physique et chimique ;
- la pédogenèse, la création d'un profil de sol par l'altération de la roche et le développement d'un sol mature.

Les processus d'altération et de pédogenèse ne peuvent pas être facilement distingués parce qu'ils ont lieu simultanément et qu'ils sont souvent corrélés.

2.2 Le processus d'altération

Le processus d'altération est le processus de base de la formation du sol. Il inclut des interactions complexes entre la lithosphère, l'atmosphère et l'hydrosphère qui sont toutes propulsées par l'énergie solaire (Kabata-Pendias, 2003).

Du point de voie chimique, l'altération peut être caractérisée par les phases suivantes :

- la dissolution : les minéraux sont solubles dans la phase aqueuse ;
- l'hydratation : les minéraux augmentent leur contenu en eau ;
- l'hydrolyse : des réactions des minéraux avec l'eau et la production des nouveaux ions ;
- l'oxydation : l'incorporation de l'oxygène dans les composants chimiques ou augmentation du potentiel de l'élément ;
- la réduction : une réaction inverse à l'oxydation ;
- la carbonisation : l'altération d'un compost en carbonates par l'incorporation de CO2.

L'altération chimique conduit à la destruction de la roche-mère et au transfert des minéraux en solution et en suspension. Les minéraux et les composés chimiques qui dérivent de ces processus sont relativement stables et en équilibre dans le sol particulier. L'équilibre dynamique entre les composants du sol est gouverné par plusieurs interactions entre les phases solides, liquides et gazeuses et les organismes vivants ; par les équilibres chimiques, en particulier par le pH et par le système redox (Eh). Cependant, les sols ne sont pas en équilibre, en ce qui concerne particulièrement le potentiel redox (Eh).

Les organismes vivants et leurs produits de décomposition jouent aussi un rôle particulier dans l'altération. Le rôle des micro-organismes (bactéries et champignons) et des plantes est très important pour la solubilisation des minéraux et donc dans l'entrée des éléments chimiques dans la solution-sol. Ces processus sont appelés **altération biologique**. Les composants libérés par la matière organique et par les organismes qui sont entraînés dans l'altération sont particulièrement l'acide carbonique, formé du CO2 relaxé pendant la dégradation de la matière organique et les chélates organiques.

2.3 Le processus de pédogenèse

Les processus de pédogenèse sont très différents mais ils incluent tous les états suivants (Kabata-Pendias, 2003) :

- l'addition de matière organique et minérale au sol ;
- la fuite (perte) de matière du sol ;
- la mobilisation de matière à l'intérieur du sol tant en position verticale que horizontale ;
- la transformation des substances organiques et minérales dans le sol.

Ces processus peuvent être constructifs ou destructifs dans la formation du sol.
Cinq facteurs contrôlent la formation des sols :

- le climat (température, précipitation) ;
- la végétation et les autres êtres vivants du sol ;
- la roche-mère (nature des minéraux) ;
- la topographie ;
- le temps.
- L'augmentation de la température augmente l'activité chimique et l'action des bactéries. Dans les climats froids, la croissance des bactéries est lente, donc l'humus

peut s'accumuler au sol. Au contraire, avec des climats chauds, l'activité bactérienne est plus élevée, et tous les restes végétaux qui se trouvent sur le sol sont détruits. Il y a peu d'humus qui s'accumule. Les précipitations fournissent l'eau au sol qui délivre les composants chimiques et libère les ions.

Tant les plantes que les animaux influencent profondément le développement des sols. Les plantes gardent la fertilité du sol en apportant le calcium, le magnésium et le potassium des niveaux plus profonds du sol aux troncs et feuilles et en déposant ces éléments quand elles meurent. Les bactéries du sol, au-delà de détruire l'humus, peuvent fixer l'azote gazeux de l'air et le synthétiser en composant chimique.

La roche-mère détermine les minéraux de base et la texture du sol. Le type de versant et son exposition influencent le sol. Dans des versant raides, il y a plus d'érosion par ruissellement et peu d'infiltration. Sur les surfaces plates, un sol puissant s'accumule.

La durée de la pédogenèse est de milliers d'années pour avoir un sol mur. Au début de l'altération et de la pédogenèse, la composition des éléments en traces du sol sera héritée de la roche-mère (tableau A.1 et A.2 en annexe 1). Avec le temps, l'état des éléments en traces du sol changera à cause de l'influence des processus de pédogenèse et d'anthropogenèse. On peut donc imaginer la grande variété des sols qui se trouvent sur notre planète grâce à l'extrême variabilité de ces conditions environnementales qu'influence la pédogenèse.

2.4 Les caractéristiques physiques des sols

En observant le profil d'un sol, on peut distinguer ses divers horizons qui constituent des couches différentiées par couleur, texture et structure (figure 2.1, Manahan, 1984). Fondamentalement, les **horizons** principaux sont au nombre de trois : une strate plus superficielle, ou horizon A, habituellement plus foncée avec la majeure partie des substances organiques. Il représente une zone d'intense activité biologique, popularisé par des vers, insectes, racines des plantes et nombreux micro-organismes. Les minéraux de cette strate superficielle sont par la plupart argileux ou représentés de résidus insolubles, ex : le quartz. Les minéraux solubles sont complètement absents. En poursuivant vers le bas du profil, on trouve une strate intermédiaire, l'horizon B, où la matière organique colloïdale est accumulée et où il y a des minéraux solubles et des oxydes de Fer. Les horizons A et B représentent le vrai sol, ou « solum ». Plus en profondeur, se trouve l'horizon C, constitué de la roche-mère altérée et enfin le substrat rocheux qui délimite l'horizon D.

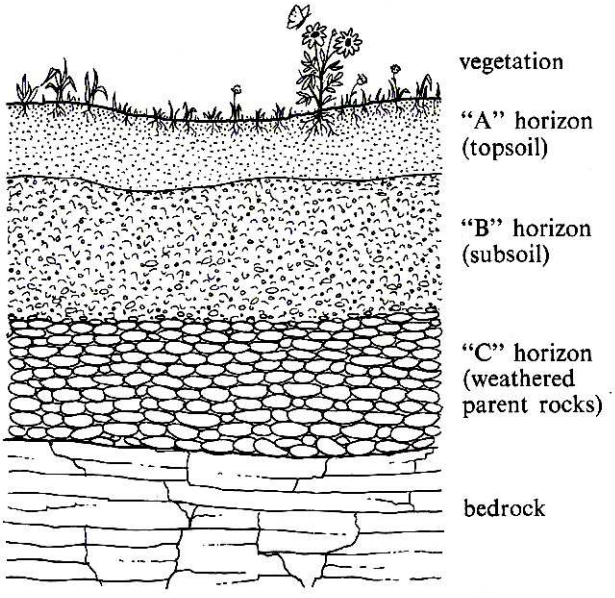


Figure 2.1 Le profil d'un sol avec les horizons (Manahan, 1984).

La **couleur** d'un sol donne une indication sur sa genèse et sur les éléments qui le constituent. En effet, les sols foncés (brun et noir) indiquent la présence d'humus et sont donc associés à une végétation abondante et à une intense activité microbienne. Ils sont liés au régime des pluies et à la température des latitudes moyennes. Les couleurs des sols brun clair et gris sont associées aux zones désertiques et aux steppes semi-arides. Ils dénotent la rare présence d'humus. Le rouge est associé aux sols avec Fe_2O_3 et indique normalement que le sol est bien drainé ; le jaune montre la présence de Fe combiné avec l'eau (oxyde de Fer hydraté). Dans les sols des climats humides, il est possible de trouver des horizons gris ou bleus qui indiquent la présence des composés de Fe comme FeO et des conditions de drainage difficiles. Le blanc peut indiquer la présence des sels dans les sols. Les couleurs des sols complètement évolués ne dépendent pas des caractéristiques de la roche-mère.

Une autre caractéristique très importante pour un sol est la **texture**. A part les éléments plus grands comme le gravier, les trois composants principaux sont en ordre décroissant: le sable, le limon et l'argile. La combinaison en variation de la proportion de ces éléments détermine la texture d'un sol. La texture est importante parce qu'elle détermine les propriétés de rétention et de percolation de l'eau d'un sol. Par ex : le sable permet à l'eau un filtrage rapide. Par contre, les étroits espaces entre les éléments d'un sol argileux (texture argileuse < 0.002 mm) permettent un faible drainage ; un pourcentage élevé de limon rend difficile la pénétration des racines. En général, les textures de type mixte sont les meilleures pour la croissance des plantes. Les sols argileux contiennent des minéraux colloïdaux. Les particules colloïdales, de matière tant organique qu'inorganique, sont très petites (0.001-1.0 micron) et restent en suspension dans l'eau pour un temps indéterminé. Quand l'humus est constitué d'éléments si petits, il constitue les colloïdes d'humus ou colloïdes organiques. Les colloïdes du sol sont utiles pour retenir l'eau du sol-même.

La **structure** d'un sol constitue une autre propriété physique du sol. Elle représente la façon avec laquelle les granules sont agrégés en éléments plus grands tenus par les colloïdes du sol (figure 2.2, Manahan, 1984). Elle détermine donc la granulométrie et la forme des éléments du sol. La structure du sol influence la quantité d'eau qu'il peut absorber, sa prédisposition à l'érosion, et sa facilité à être cultivé.

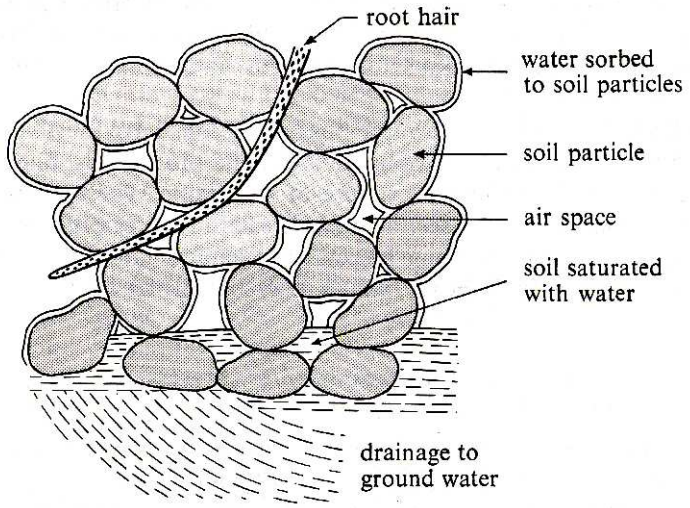


Figure 2.2. La structure d'un sol avec les phases solide, liquide et gazeuse (Manahan, 1984).

CHAPITRE 3 : LES PROPRIETES CHIMIQUES ET LES PROCESSUS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DANS LES SOLS

Dans ce chapitre, on abordera les principales caractéristiques chimiques des sols qui déterminent le comportement des éléments en traces et les processus physiques et/ou chimiques qui déterminent le transport d'un polluant et sa répartition entre les phases liquide et solide afin de comprendre l'évolution de la pollution et le transfert vers les nappes. Pour caractériser les propriétés essentielles d'un sol contaminé par des polluants inorganiques comme les métaux lourds, il est important de comprendre les analyses physiques et chimiques du profil du sol et de considérer les processus physiques et chimiques déterminant la rétention et la libération des métaux dans la phase solide.

3.1 Les principales propriétés chimiques des sols

3.1.1 Le PH du sol

Le concept de pH dans le sol n'est pas si précis que celui d'une solution en vitre à cause de l'hétérogénéité du sol, de la petite quantité de solution dans les pores et de l'adsorption des ions H^+ par les surfaces solides. Le pH du sol est la concentration des ions H^+ (cations) de la solution présente dans les pores qui est en équilibre dynamique avec la surface des particules du sol (qui ont une charge négative). Les ions d'hydrogène sont fortement attirés par la charge négative de la surface solide du sol et ils ont la capacité de remplacer plusieurs cations.

Le pH du sol est influencé par les changements du potentiel redox qui se vérifient quand le sol est inondé. Le pH peut varier dans le temps (fluctuations journalières) et dans l'espace (en horizontal et en vertical). Dans les régions humides, le pH augmente habituellement avec la profondeur par la lixiviation des bases tout le long du profil. Au contraire, dans les régions arides, le pH diminue avec la profondeur puisque l'évaporation accumule les sels en surface. Le pH des sols varie généralement entre 4 et 8.5.

En général, la capacité d'un sol à retenir les métaux en traces augmente avec l'augmentation du pH. En outre, le pH peut affecter la charge de surface des minéraux d'argile, de la matière organique et des oxydes de Fe et Al et par conséquent avoir effet sur la sorption des cations (elle augmente par pH basiques), sur la complexation avec la matière organique, sur les réactions de précipitation et de dissolution, sur la mobilité, sur la libération et la biodisponibilité de ces éléments.

3.1.2 L'oxydation et la réduction dans les sols

Une réaction rédox ou d'oxydoréduction est un transfert d'électrons entre un donneur (le réducteur) et un accepteur (l'oxydant). Les équilibres redox sont contrôlés par l'activité des électrons libres qui peuvent être exprimés par le potentiel rédox ou potentiel d'oxydo-réduction (Eh) (différence en millivolt (mV) du potentiel entre un électrode Pt et l'électrode standard H) ou par le valeur du pE (le logarithme négatif de l'activité des électrons). Le facteur de conversion est Eh (mV) = 59.2 pE. Les valeurs positives d'Eh favorisent l'existence des espèces oxydées (accepteur d'électrons), milieu oxydant, au contraire des valeurs négatives d'Eh qui sont associées à des espèces réduites (donneur d'électrons), milieu réducteur.

La couleur du sol peut donner une bonne indication de l'état redox. Les couleurs rouges et brunes indiquent des conditions d'oxydation, tandis que les couleurs vert-bleues et grises indiquent des conditions de réduction. Cependant, une roche mère de la couleur forte peut masquer la couleur de l'état redox.

Les sols subissent des variations dans l'état d'oxydoréduction (redox) et ça influence principalement les éléments C, N, O, S, Fe et Mn et, de manière moindre, Ag, As, Cr, Cu, Hg et Pb. Les réactions redox dans les sols sont fréquemment lentes mais elles sont catalysées par les micro-organismes du sol. La respiration des micro-organismes et des racines des plantes consume une quantité relativement grande d'oxygène. Si l'oxygène d'une zone du sol est épuisé, comme dans le cas d'inondation ou de compaction, les micro-organismes avec une respiration anaérobique prédomineront.

3.1.3 La matière organique du sol

La caractéristique principale qui distingue le sol et la roche décomposée est la présence d'humus[4], d'organismes vivants et d'autre en décomposition. Tous les sols contiennent de la matière organique même si les quantités sont nettement différentes. La matière organique présente soit des propriétés d'échange cationique soit est habilitée à former des complexes chélatants.

La matière organique colloïdale des sols a une influence majeure sur les propriétés chimiques de ceux-ci. Les colloïdes ont la propriété d'être chargés électriquement et donc ils peuvent attirer et retenir les ions et ensuite, ces ions peuvent passer des colloïdes aux plantes. La capacité des colloïdes d'attirer les ions permet l'échange des bases (Mg, Ca, K, etc.) avec les plantes qui cèdent des ions H^+. Cette activité est réglée par le pH du sol. La matière organique colloïdale peut être divisée en substances humiques et non humiques. Les substances non humiques comprennent des biochimiques qui se trouvent dans la même forme avec laquelle ils étaient synthétisés par les organismes vivants : aminoacides, hydrates de carbone, acides organiques, graisses, etc. Les substances humiques sont une série d'acides, de couleurs comprises entre le jaune et le noir et de poids moléculaire relativement haut. Ils sont formés par des réactions de synthèse secondaire avec des micro-organismes et ils ont des caractéristiques différentes par rapport aux substances d'origine. Les substances humiques constituent la classe la plus importante des agents complexants naturels et elles ont un grand effet sur les propriétés de l'eau.

Traditionnellement, les substances humiques ont été séparées en laboratoire en trois fractions :

- humine, insoluble aux alcalis et acides ;
- acide humique, soluble aux alcalis et insoluble aux acides ;
- acide fulvique, soluble aux alcalis et acides.

Ces trois types d'humus ne sont pas nettement séparés dans un sol mais varient en continu avec leurs propriétés. Le poids moléculaire, le contenue de C, le contenu d'O, l'acidité et la capacité d'échange cationique (CEC) varient dans l'ordre suivant: humine > acide humique > acide fulvique. Au contraire, le contenu de N est décroissant dans la même séquence. (Alloway, 1995)

[4]**Humus :** matière organique du sol provenant de la décomposition partielle des matières animales et végétales.

3.1.4 Les minéraux d'argiles

Les minéraux d'argiles sont le produit d'altération des roches. Ils ont un effet évident tant sur les propriétés physiques que chimiques du sol grâce à leur grande surface chargée négativement. Dans les sols, les minéraux d'argile existent rarement sous leur forme pure; ils sont habituellement attachés aux colloïdes humiques et aux précipités d'oxydes hydratés. Ce complexe combiné organique minéral joue un rôle très important dans le contrôle des concentrations des ions de la solution-sol.

3.1.5 Les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium

Les oxydes des Fe, Mn et Al qui sont communément appelés oxydes hydratés jouent un rôle important dans le comportement chimique des métaux dans les sols. Ils sont habituellement mélangés à l'argile, comme on l'a déjà dit, et dans les sols librement drainés. Ils précipitent de la solution-sol et se retrouvent comme :

- revêtement sur les particules des sols où ils sont souvent mêlés à l'argile ;
- remplissement des vides ;
- nodules concentriques.

Les oxydes hydratés de Fe sont les plus abondants oxydes du sol. Les variations dans les conditions redox ont un effet sur la quantité d'oxydes hydratés présents dans le sol ; en présence de réduction, les oxydes se dissolvent et libèrent les ions adsorbés. Les oxydes de Fe, Mn et Al, les argiles et la matière organique constituent les phases porteuses dominantes des éléments en traces cationiques. En effet, leur présence joue un rôle de piège pour les contaminants métalliques.

3.2 La solubilité

La solubilité définit la concentration maximale d'une substance se dissolvant dans l'eau lorsque l'eau et la substance sont on équilibre. Cette propriété indique la tendance à la mobilisation de la substance par lessivage lors d'épisodes pluvieux ou par ruissellement ou inondation. La solubilité des métaux lourds dépend de l'élément concerné, des propriétés chimiques de la phase aqueuse (pH, potentiel redox, concentration en ligands) et des phases solides environnantes, qui interagissent avec la composition de cette phase. Dans les sols, les équilibres de solubilité sont locaux et peuvent changer sensiblement dans peu de centimètres du même sol. Les diagrammes de solubilité des métaux sont généralement exprimés en fonction du pH et Eh parce que ces deux facteurs influencent de plus la solubilité des ces éléments (figure3.1 Kabata-Pendias, 2003). En général, avec l'augmentation du pH (pH basique) dans le substrat du sol, la solubilité de la plupart des cations des métaux diminue. En effet, la concentration de ces éléments traces métalliques est plus basse dans la solution-sol de sols alcalins et neutres que dans les sols modestement acides. En ce qui concerne le potentiel redox, comme on peut le voir en figure 3.1, la solubilité du Pb^{2+}, Cd^{2+} et Zn^{2+} augmente quand le Eh diminue.

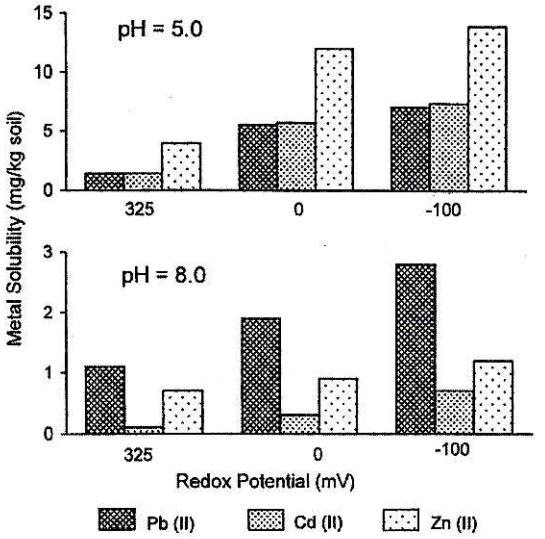


Figure 3.1: La solubilité des quelques ions métaux en rapport au Ph et Eh (Kabata-Pendias, 2003).

La diversité des espèces ioniques des métaux, et leurs différentes affinités à former des complexes avec les ligands organiques et inorganiques, rend possible la dissolution de chaque élément avec un large domaine d'amplitude de pH et Eh. En condition normale, le pH varie entre 5 et 7 et l'Eh entre + 400 mV (sols aérés) et – 200 mV (sols anaérobiques), sauf s'il y des hauts états de réduction dans des sols fortement drainés.

D'autres facteurs régulent la dissolution, mais aussi la mobilisation et la rétention des métaux dans le système-sol. Ce sont la température, l'aération des sols (un sol aéré permet d'activer les composés de fer et de manganèse présents dans le sol, un tassement des sols lié par exemple au passage d'engins accroît la mobilité et la diffusion dans les eaux souterraines), le type et la nature d'un sol, la répartition entre la phase solide et liquide d'un sol, la concentration du contaminant en question, la concentration et le type des ions qui peuvent être en compétition, les ligands complexants organiques et inorganiques, le type d'argile et la capacité d'échange ionique (CEC), l'espèce des plantes présentes. Tous ces facteurs déterminent la réactivité des éléments en traces. Chaque élément peut aussi être rapidement précipité ou adsorbé à cause de petits changements dans les conditions d'équilibre.

3.3 La mobilité

La mobilité des éléments en traces dans les sols représente la probabilité pour un contaminant de migrer dans les eaux souterraines ou superficielles, d'être disponible pour les plantes et d'entrer dans la chaîne alimentaire. La mobilité des éléments en traces dépend des propriétés physico-chimiques du contaminant (solubilité, stabilité…) et des conditions acido-basiques et d'oxydoréductin du milieu. Habituellement, la fraction la plus mobile des cations métalliques est pour les petites valeurs de pH (acide), figure 3.2 (Kabata-Pendias, 2003), et pour un petit état d'oxydation des sols peu aérés, (Eh < 100mV). Le contraire vaut pour les anions. Donc, en règle générale, un sol acide facilite la mobilisation. Un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux (l'arsenic, par contre, est plus mobile dans un sol calcaire). On peut observer dans la figure 3.2 que le Cd^{2+} a une mobilité plus importante que les autres métaux du graphique, à parité de Ph. Il a déjà une mobilité moyenne à Ph 5.5. Par contre, le Pb^{2+} et Hg^{2+} ont une mobilité équivalente à celle du Cd^{2+} à partir d'un Ph 4.

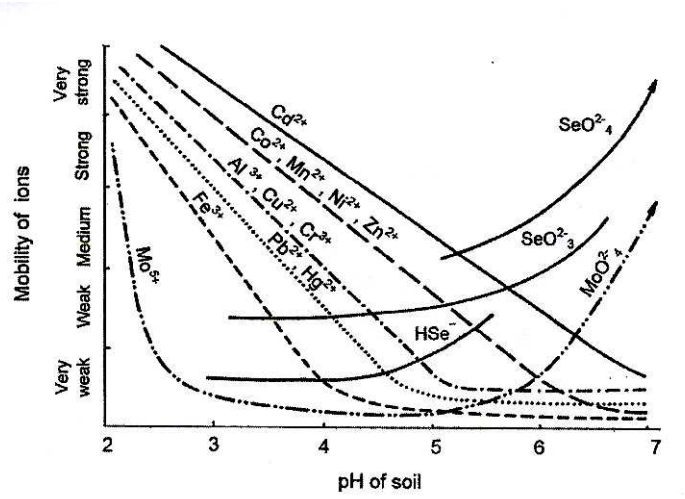


Figure 3.2 La mobilité des ions métaux en rapport au Ph (Kabata-Pendias, 2003).

D'autres facteurs abiotiques influencent le comportement des éléments en trace dont la richesse des sols en fer et en sulfites d'hydrogène (tableau 3.1 Kabata-Pendias, 2003). Ce tableau met en évidence, encore une fois, une mobilité des métaux dans les sols acides mais surtout montre l'importance de la présence des oxydes de Fer et des sulfites d'hydrogène dans la rétention des métaux, dans la phase particules du sol tandis qu' Ankley et al. (1996) incluent les systèmes des sulfites acides volatiles dans le développement d'un système de qualité des sédiments (SQC).

Conditions	**pH**	**Very Mobile**	**Mobile**	**Somewhat or scarcely mobile**
Oxidizing and acid	<3	Cd, Co, Cu, Ni, and Zn	Hg, Mn, Re, and V	All others
Oxidizing in the absence of abundant Fe-rich particulates	>5	Cd, Zn	Mo, Re, Se, Sr, Te, and V	All others
Oxidizing with abundant Fe-rich particulates	>5	None	Cd, Zn	All others
Reducing in the absence of hydrogen sulphide	>5	None	Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Sr, Zn	All others
Reducing with hydrogen sulfide	>5	None	Mn, Sr	All others

Tableau 3.1 La mobilité des ions métaux en fonction de la présence de Fer et du sulfite d'hydrogène (Kabata-Pendias, 2003)

Les sols riches en oxyde de fer et en sulfite d'hydrogène, tant neutres qu'alcalins, fournissent un bon stockage pour les métaux lourds. Ces sols donnent ces métaux lourds aux plantes, lentement. La lente libération peut, cependant, provoquer des effets de déficiences de certains des micronutriments dans le développement des plantes. Les sols pauvres en ces facteurs, au contraire, peuvent être une source des métaux facilement disponibles mais peuvent aussi perdre l'ensemble de leur micronutriments rapidement (Kabata-Pendias, 2003).

Enfin, les propriétés électro chimiques des éléments en trace jouent aussi un rôle dans le comportement des ions en solution. La « nature chimique » d'un élément est déterminée principalement par ses paramètres d'électronégativité et par sa dimension ionique. Ces paramètres déterminent le comportement d'un ion dans une solution, et en particulier, ses propriétés d'affinité avec les autres éléments (tableau 3.2 Kabata-Pendias, 2003).

Major Elements (boldface) and Associated Trace Element	pH of Hydrous Oxide Precipitation	Ionic Radii (Å)	Electronegativity (kcal/g atom)	Ionic Potential (charge/radius)	Diameter of Hydrated Ion in Aqueous Solution (Å)
K^{+}	—	1.7–1.6	0.8	0.6	3.0
Na^{+}	—	1.2–1.1	0.9	0.9	4.5
Cs^{+}	—	2.0–1.9	0.7	0.5	2.5
Rb^{+}	—	1.8–1.7	0.8	0.6	2.5
Ca^{2+}	—	1.2–1.1	1.0	1.8	6.0
Mg^{2+}	10.5	0.8	1.2	2.5	8.0
Sr^{2+}	—	1.4–1.3	1.0	1.5	5.0
Ba^{2+}	—	1.7–1.5	0.9	1.3	5.0
Pb^{2+}	7.2–8.7	1.6–1.4	1.8	1.9	4.5
Se^{3+}	—	0.8	1.3	3.7	9.0
Fe^{2+}	5.1–5.5	0.9–0.7[a]	1.8	2.6	6.0
Cu^{2+}	5.4–6.9	0.8	2	2.5	6.0
Ge^{4+}	—	0.5	1.8	8.3	—
Mo^{4+}	—	0.7	—	5.5	—
Mn^{2+}	7.9–9.4	1–0.8	1.5	2.0	6.0
Zn^{2+}	5.2–6.3	0.9–0.7	1.8	2.6	6.0
Fe^{3+}	2.2–3.2	0.7–0.6[a]	1.9	4.4	9.0
Co^{2+}	7.2–8.7	0.8–0.7	1.7	2.6	6.0
Cd^{2+}	8.0–9.5	1.03	—	—	—
Ni^{2+}	6.7–8.2	0.8	1.7	2.6	6.0
Cr^{3+}	4.6–5.6	0.7	1.6	4.3	9.0
Mn^{4+}	—	0.6	—	6.5	—
Li^{+}	—	0.8	1.0	1.2	6.0
Mo^{6+}	—	0.5	1.8	12.0	—
V^{5+}	—	0.5	—	11.0	—
Al^{3+}	3.8–4.8	0.6–0.5[a]	1.5	5.6	9.0
Be^{2+}	—	0.3	1.5	5.7	8.0
Cr^{6+}	—	0.4	—	16.0	—
Ga^{3+}	3.5	0.7–0.6	1.6	4.9	—
La^{3+}	—	1.4–1.3	1.1	2.3	9.0
Sn^{2+}	2.3–3.2	1.3	1.8	1.5	—
Y^{3+}	—	0.9	1.2	3.1	—
Si^{4+}	—	0.4	1.8	12.0	—
Ti^{4+}	1.4–1.6	0.7	1.5	5.8	—
Zr^{4+}	2.0	—	1.4	4.3	11.0

[a] Values given for high and low spin, respectively.

Tableau 3.2 Les propriétés et association géochimique des principaux éléments en trace (Kabata-Pendias, 2003)

Ce tableau montre que certains éléments en trace ont des affinités avec des éléments majeurs dans les différents environnements géochimiques. En effet, les éléments avec un potentiel ionique inférieur à 3 prédominent comme ions libres, tandis que les éléments avec un potentiel entre 3 et 12 ont tendance à former des hydrolysâtes ou des complexes ioniques.

On peut donc voir comment les ions Pb^{2+}, Sn^{2+} se trouvent principalement comme ions libres. Au contraire, des ions comme Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, Mn^{4+}, Al^{3+} etc., en ayant un potentiel > 3, ont tendance à s'associer. Dans la phase aqueuse, les composants organiques et l'eau sont les ligands les plus abondants. Donc, l'hydrolyse et la complexation organique sont les plus communes réactions dans la solution sol. Ces réactions sont sensibles au pH et peuvent être corrélées avec la dimension et la charge des cations. Les potentiels ioniques hauts indiquent habituellement un niveau élevé d'hydratation dans la solution et donc une précipitation plus facile. La variation du pH pour la précipitation des hydroxyles de certains cations indique que l'ordre de mobilité cationique dans la phase aqueuse en régime d'oxydation varie d'un maximum en Mg^{2+} à un minimum en Ti^{4+} (colonne 2, tableau 3.2).

3.4 Le transport

Les propriétés du sol influant sur le transport des contaminants vers les nappes sont la porosité, la texture, la composition chimico-minéralogique, l'acidité, l'état rédox et la teneur en matière organique. Le transport des métaux dissout peut avoir lieu soit par la solution sol (diffusion) soit par les mouvements de la solution solide-même (lixiviation). La lixiviation est étroitement liée à la spéciation chimique des métaux puisque celle-ci détermine si un métal est disponible pour les processus chimiques. En général, dans les sols formés dans des climats froids et humides, la lixiviation des métaux tout au long des profils est plus grande que leur accumulation, à moins qu'il n'y ait pas une entrée importante de ces éléments au sol. Dans les climats chauds et secs, et dans une moindre mesure dans les climats chauds et humides, le transport vers le haut des métaux dans les profils des sols est le mouvement le plus commun. De toute façon, chaque profil de sol a ses caractéristiques de mobilité des métaux et la vitesse de migration des métaux dans le profil est influencée par les propriétés chimiques, physiques et biologiques du sol. Dans les sols acides, la diminution des métaux est due principalement à leur mobilité ver le bas avec les eaux percolant et au prélèvement des plantes (Kabata-Pendias, 2003).

3.5 La sorption et l'adsorption

Le terme sorption est utilisé pour tous les phénomènes de rétention des espèces chimiques (atomes, ions et molécules) qui se produisent à l'interface entre le solide et la phase liquide. Les sols sont considérés comme des puits pour les métaux en traces puisqu' ils jouent un rôle important dans le cycle environnemental des ces éléments. Ils ont une grande habilité à fixer beaucoup d'espèces d'ions métalliques. Les composants du sol impliqués dans la sorption des métaux sont :

- les oxydes (hydratés, amorphies), principalement de Fe et Mn et dans une moindre mesure, Al et Si ;
- la matière organique et le biote ;
- les carbonates, les phosphates, les sulfites et les sels basiques ;
- l'argile.

De tous ces composants, les minéraux d'argile, les oxydes hydratés et la matière organique sont les plus importants pour la sorption.

Blume et Brummer ,1987, in Kabata-Pendias (2003) ont décrit la capacité de liaison entre les composants du sol et certains éléments en traces (tableau 3.3).

	Liaison très forte	Liaison forte	Liaison moyenne
Matière organique	Cr^{3+}, Fe^{3+}, Pb, Hg	Cd, Ni, Co	Mn, Zn
Minéraux d'argile	Fe^{3+},	Cd, Ni, Co	Tous les autres
Oxydes	Cr^{3+}, Pb, Hg	Tous les autres	

Tableau 3.3 La capacité de liaison des différents composants du sol et des certains éléments en traces (Blume et Brummer ,1987)

Le terme adsorption est communément utilisé par les processus de sorption qui arrivent entre les particules du sol et la solution sol. L'adsorption est donc une réaction cinétique basée sur les lois d'équilibre thermodynamique. Les forces impliquées dans l'adsorption des espèces ioniques sur des surfaces chargées sont des forces électrostatiques. Dans la solution-sol, les ions chargés sont situés sur les surfaces de contact de la phase solide et finissent par attirer les ions chargés de signe opposé et à neutraliser la surface. En même temps, sur la surface, il y a un échange des ions de la même charge entre la phase solide et la phase liquide. Ainsi, les ions métalliques de la phase solide du sol peuvent passer en solution et donc être plus biodisponibles. L'adsorption des éléments en traces est très influencée par le Ph de la solution porale, avec un taux d'adsorption augmentant avec le Ph pour les cations et diminuant pour les anions.

Traditionnellement, l'adsorption des ions du sol peut être quantitativement décrite, en condition d'équilibre, par les isothermes d'adsorption de Langmuir ou de Freundlich (Keeney, 1979 in Alloway, 1995).

L'équation de Langmuir a la forme suivante:

$$\frac{C}{X/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b}$$

où C est la concentration du ion dans la solution en équilibre, X/m est la quantité de C absorbée par unité d' absorbant, K est un constant lié a l'énergie de liaison, b est la quantité maximale des ions qui seront absorbés part un absorbent donné. Cette équation utilisée a pour avantage que K ou b peuvent être facilement déterminés avec des expériences. On peut donc estimer la quantité de métal adsorbé à partir d'une certaine entrée.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a la forme suivante:

$$x = kc^n \quad \text{ou} \quad \log x = \log k + n \log c$$

où x est la quantité adsorbée par unité d' adsorbant à la concentration c d' adsorbat et k et n sont constants (il n'y a pas considération de l' absorption maximale).

Différents mécanismes sont impliqués dans l'adsorption des ions métalliques parmi lesquels l'échange des cations (ou adsorption non spécifique), l'adsorption spécifique, la co-précipitation, la complexation organique et la méthylation biologique. Cependant, une fois que l'adsorption a été mesurée, il n'est pas facile de préciser lequel de ces processus est responsable pour la rétention des métaux dans un sol particulier.

3.5.1 L' echange cationique

L'échange ionique (CEC) est défini comme la capacité d'adsorption ou la quantité des ions nécessaire à occuper tous les sites d'adsorption par unité de masse (Kabata-Pendias, 2003). Le CEC se réfère à l'échange des cations entre la surface et la solution-sol. En effet, plusieurs métaux lourds existent principalement comme cations dans la solution-sol et leur adsorption dépend de la densité de charge négative à la surface des sols colloïdaux. Pour maintenir la neutralité électrique, la charge électrique négative de la surface est donc balancée par une charge égale des cations. Le CEC a les caractéristiques suivantes : il est reversible, contrôlé par la diffusion, stoechiométrique et sélectif (préférence pour un ion par rapport à un autre de la part de l'adsorbant).

Dans les sols superficiels, les minéraux d'argile sont généralement recouverts d'oxydes de Fe et Mn et de matière organique. Ces substances constituent d'importants échangeurs naturels d'ions des métaux en traces. Par conséquent, la CEC du sol est largement dépendante de la quantité et du type d'argile, de la matière organique et des oxydes de Fe, Al et Mn. Ces composants du sol ont différentes propriétés d'échange cationique. En général, plus grande est la quantité d'argile d'un sol, plus grande est la CEC. La CEC de différents sols varie en quantité et en qualité et peut varier entre 1 à 150 meq/100g de sol. Les propriétés de surface des particules de sol sont les facteurs les plus importants pour définir la capacité d'adsorption. Normalement, les phases solides du sol avec des larges surfaces superficielles montrent aussi des hautes valeurs de CEC et des hautes capacités d'adsorption, tableau 3.4 (Kabata –Pendias, 2003). Comme on peut le voir, parmi les minéraux d'argile, la montmorillonite et la vermiculite ont des valeurs de CEC beaucoup plus grandes que la kaolinite.

Mineral	Total Surface Area ($m^2\ g^{-1}$)	Cation Exchange Capacity (meq 100 g^{-1})	Total Sorption of Microcations ($\mu M\ g^{-1}$)	Sorption of Cations (meq 100 g^{-1})			
				Cd^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Hg^{2+}
Kaolinite	7–30	3–22	30–70	3.1	3.5	3.4	0.46
Halloysite	30	3–57	—	—	—	—	—
Montmorillonite	700–800	80–150	390–460	60–86	72–116	88–108	0.4–2.2
Illite	65–100	20–50	65–95	—	—	—	—
Chlorite	25–40	10–40	—	—	—	—	—
Vermiculite	700–800	100–150	—	98	92	98	9.7
Gibbsite	25–58	—	—	—	—	—	—
Goethite	41–81	—	51–300	—	—	—	—
Manganese oxides	32–300	150	200–1000	—	—	—	—
Imogolite	900–1500	30–135	—	—	—	—	—
Zeolites	720–880	—	—	—	—	—	—
Allophane	145–900	5–50	—	—	—	—	—
Palygorskite	5–30	—	—	—	—	—	—
Sepiolite	20–45	—	—	—	—	—	—
Muscovite	—	15	—	—	—	—	—
Plagioclase	—	7	—	0.47	0.26	1.2	0.14
Quartz	—	7	—	—	—	—	—

Tableau 3.4 Les propriétés de superficie et de sorption des minéraux du sol (Kabata –Pendias, 2003).

3.5.2 L'adsorption spécifique

L'adsorption spécifique implique l'échange des cations métalliques et plusieurs anions avec des ligands des surfaces pour former une liaison partiellement covalente avec les ions des réticules (Alloway, 1995). Le résultat est que les ions métalliques sont adsorbés en quantité beaucoup importante que ce que l'on s'attend par le CEC du sol. Brummer (in Alloway, 1995) a montré que les capacités de sorption des oxydes amorphes de Fe et Al pour le Zn étaient respectivement 7 et 26 fois plus grandes que leur CEC à pH 7.6.

3.5.3 La co-précipitation

La co-précipitation est définie comme la précipitation simultanée d'un agent chimique en conjonction avec un autre élément par n'importe quel mécanisme. Le tableau 3.5 inclut les métaux lourds qui se trouvent normalement co-précipités avec minéraux secondaires dans les sols (Sposito, 1983 in Alloway, 1995).

Mineral	**Métaux lourds co-précipitate**
Oxides Fe	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Oxides Mn	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Carbonates Ca	V, Mn, Fe, Co, Cd
Mineral d'argile	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

Tableau 3.5 La co-précipitation des métaux lourds (Sposito, 1983 in Alloway, 1995)

3.5.4 La complexation

Un ion métallique ou une molécule potentiellement polluante peuvent se lier avec d'autres substances (les ligands : donateurs d'électrons) présentes dans le sol ou l'eau et former des complexes. Les complexes ainsi formés peuvent avoir des propriétés très différentes de la substance polluante : par exemple, être beaucoup plus stables dans l'eau. Les ligands organiques de petits poids moléculaires peuvent former un complexe soluble avec les métaux et les empêcher d'être adsorbés ou précipités.
Les substances humiques de la phase solide (humine, acide humiques et acide fulvique) peuvent adsorber les métaux en formant des complexes chélatants qui sont très importants. Un agent chélatant a plus qu' un atome qui peut être lié à un ion métallique pour former une structure annulaire. Pour cette raison, les complexes chélatants sont beaucoup plus stables que les complexes avec les ligands. Les constants de stabilité des chélates avec les métaux son dans l'ordre suivant : Cu > Fe =Al > Mn = Co > Zn. La complexation organique peut provoquer des échanges dans l'état d'oxydation du métal et dans sa solubilité. En effet, la formation d'un complexe chélatant insoluble peut déplacer les ions métalliques de la solution et diminuer leur mobilité.

3.5.5 La méthylation biologique

Certains éléments, incluant Hg, As et Se, peuvent subir une méthylation de la partie des micro-organismes pour former des molécules volatiles, comme CH_3Hg^+, CH_3Se, CH_3As, et ce mécanisme de méthylation peut être une voie de perte pour ces éléments dans le sol (Fergusson, 1990 in Alloway 1995). La méthylation est faite d'espèces aérobiques et anaérobiques des bactéries et champignons, mais elle est plus rapide dans les sédiments anaérobiques des environnements aquatiques. La vitesse de la méthylation biologique dépend de conditions environnementales comme la température, le pH et le potentiel redox.

3.6 Conclusion

Après cet aperçu sur les influences des propriétés chimiques et géochimiques des métaux lourds sur les processus physiques, chimique et biologique qui ont lieu dans les sols, nous considérons qu'il est important d'insérer ce tableau qui résume de façon claire l'impact des paramètres environnementaux sur la fraction biodisponible des métaux lourds (figure 3.3 Baker et al., 2003).

Parameter	Processes affected	Type of impact
pH	1. Sorption to biotic and abiotic solid phases	1. Decreasing pH lowers sorption, thus increasing (pore) water concentrations.
	2. Leaching	2. Similarly, decreasing pH will lower sorption, increase (pore) water concentrations, and thus increase the potential for leaching.
	3. Uptake of metals by biota	3. Apart from directly affecting metal levels in the aqueous phase, and thus directly influencing metal uptake via the (pore) water, pH may have a direct impact on biota and thus indirectly modify uptake and effects.
Ionic strength, presence of competing cations (often expressed as hardness)	4. Sorption to biotic and abiotic solid phases	4. Increasing levels of cations competing for the same sorption sites (be it on biotic or abiotic surfaces) will decrease sorption or uptake.
	5. Uptake of metals by biota	5. Increasing the ionic strength of solution will generally increase the concentrations of complexing species, decrease the free metal activity, and thus decrease metal uptake via the aqueous phase. In addition, increasing ionic strength will affect the well being of organisms.
Dissolved organic carbon (DOC)	6. Complexation in the aqueous phase	6. Increasing levels of DOC will increase complexation of metals and hence reduce the free metal activity.
	7. Uptake	7. Increases of DOC will reduce metal availability for organisms for which the free metal ion is the bioavailable species, but will at the same time increase the bioavailable fraction for biota capable of exploiting organic metal species.
	8. Leaching	8. Increases of DOC will increase (pore) water concentrations, thus increasing the potential for leaching.
Temperature	9. Direct and indirect on all exchange and equilibration processes and on biotic species	9. As a rule of thumb, increases of temperature will decrease sorption to interfaces: increased (pore) water concentrations at higher temperatures will to a varying degree be compensated by decreased sorption to biotic surfaces, and the net effect of temperature changes is difficult to predict. Organisms are sensitive to changes in temperature and any temperature change will affect the well being of biotic species.
Organic chelating agents (like humic and fuliv acids)	10. Complexation in the aqueous phase	10. Increasing levels of chelating agents will increase complexation of metals and hence reduce the free metal activity
	11. Uptake	11. Reduction of the free metal activity will reduce metal availability for organisms for which the free metal ion is the bioavailable species, but will at the same time increase the bioavailable fraction for biota capable of exploiting organic metal species.
	12. Leaching	12. Increases of chelating agents will increase (pore) water concentrations, thus increasing the potential for leaching.
Inorganic ligands	13. Complexation in the aqueous phase	13. Increasing levels of inorganic ligands will increase complexation of metals and reduce free metal activities.
	14. Uptake	14. Reduced free metal activities reduce metal availability for organisms for which the free metal ion is the bioavailable species, but at the same time increase the bioavailable fraction for biota capable of exploiting inorganic metal species.
	15. Leaching	15. Increases of inorganic ligands will increase (pore) water concentrations, thus increasing the potential for leaching.
Methylating agents	16. All processes	16. Methylating agents will affect chemical speciation: the fate of the methylated species is dependent on their properties. In some cases, species are formed that are more volatile than the nonmethylated species, and in these cases methylating will increase the impact of uptake via the air.
Redox conditions—Redox potential	17. All processes	17. Changing redox conditions will drastically affect the chemical nature of sorbents present in soil or sediment; reduction will lead to formation of stable reduced precipitates (like sulfides) that will strongly bind metals. In addition, there will be direct and indirect effects on organisms resulting in shifts in species composition. The effects will be most apparent in sediments. In a general sense, due to an increase of strongly binding ligands-precipitates, reduced conditions will reduce the external dose

Fig. 3.3. Le résumé de l'impact des paramètres environnementaux sur la fraction biodisponible des métaux lourds (Baker et al., 2003).

Parameter		Processes affected		Type of impact
				and uptake via the pore water. On the other hand, metal bioavailablility of sediment and soil-dwelling organisms that are capable of digesting reduced materials might increase.
Sulfides	18.	Sorption + uptake (indirectly)	18.	Presence of sulfides will reduce metal availability for organisms exposed via the pore water. However, the formation of metal sulfides might increase the effective external dose for organisms that are capable of digesting reduced materials.
	19.	Leaching	19.	The presence of sulfides will decrease pore water concentrations and hence reduce the potential for leaching.
Organic carbon content	20.	Sorption + uptake by biota	20.	Increasing levels of organic carbon will increase the sorption capacity of solid materials, thus reducing metal concentrations in the aqueous phase. Hence, metal availability for organisms exposed via the pore water will be reduced. However, increasing levels of organic matter in the solid phase might increase the effective external dose for organisms that are capable of exploiting solid material as a food source.
	21.	Leaching	21.	Increasing amounts of solid-phase organic carbon will reduce (pore) water levels, thus reducing the potential for leaching (assuming that DOC levels are similar).
Suspended material	22.	Sorption + uptake by biota	22.	Suspended material will act as an additional sorption phase. The impact of increasing amounts of suspended material is similar to the impact of increasing amounts of organic matter.
	23.	Leaching	23.	Impact is similar to the impact of organic matter
Inorganic oxides	24.	Sorption + uptake by biota	24.	Inorganic oxides act as (effective) sorption phases: increasing levels of inorganic oxides will have effects similar to those of organic carbon or suspended material.
	25.	Leaching	25.	Impact is similar to the impact of organic matter or suspended material.
Clay	26.	Sorption + uptake by biota	26.	Clay is a complex material made up of several constituents, including oxides and organic carbon. The impact of increasing amounts of clay in general is similar to the impact of increasing amounts of organic matter.
	27.	Leaching	27.	Impact is similar to the impact of organic matter.
Cation exchange capacity (CEC)	28.	Sorption	28.	CEC is an expression of the capacity of solid materials to adsorb metals. Increasing the CEC will increase the amount of metal sorbed, and will reduce the external dose for organisms exposed via the aqueous phase. The effect of varying the CEC on the uptake of metal by species that are exposed via the solid phase depends on their efficiency at competing for metal with sorption sites on the solid material Increasing the CEC of the solid material will, as a rule of thumb, decrease metal uptake by these organisms, although exceptions to this rule have been reported.
	29.	Leaching	29.	Increasing CEC will reduce the potential for leaching.
Vapor pressure	30.	Uptake by organisms via air	30.	Increasing vapor pressure will increase the fraction that is available for inhalation.
	31.	All additional processes	31.	Increasing vapor pressure will reduce available concentrations in all other compartments and therefore reduce uptake, sorption, leaching, etc.
Aqueous solubility	32.	Uptake	32.	Increased aqueous solubility in principle allows for higher concentrations in water. When solubility is the limiting factor controlling levels in (pore) water, then increased solubility will lead to increased uptake (usually this effect is relevant only for hydrophobic organics).
	33.	Leaching	33.	Increased solubility will increase the leaching potential.
Henry's law constant	34.	Uptake via air	34.	The higher the Henry's law constant, the higher the exposure levels and the higher the effective uptake.
Aerosols	35.	Uptake via air	35.	Increased concentrations of aerosols will on the one hand result in increased levels of contaminants in the air, while on the other hand aerosols might limit bioavailability. Usually, the net effect is an increase of uptake with increasing levels of aerosols.

Fig. 3.3 (suite). Le résumé de l'impact des paramètres environnementaux sur la fraction biodisponible des métaux lourds (Baker et al., 2003).

CHAPITRE 4 : LES METAUX LOURDS ET LES PLANTES

Le système sol plante est un système ouvert et par rapport aux métaux lourds, il est soumis à des entrées parmi lesquelles les contaminants, les fertilisants et les pesticides et à des pertes dues au déplacement des métaux par les récoltes, la lixiviation, l'érosion et la volatilisation. La dynamique des métaux lourds dans les systèmes sol plante est illustrée en figure 4.1 (Alloway, 1995).

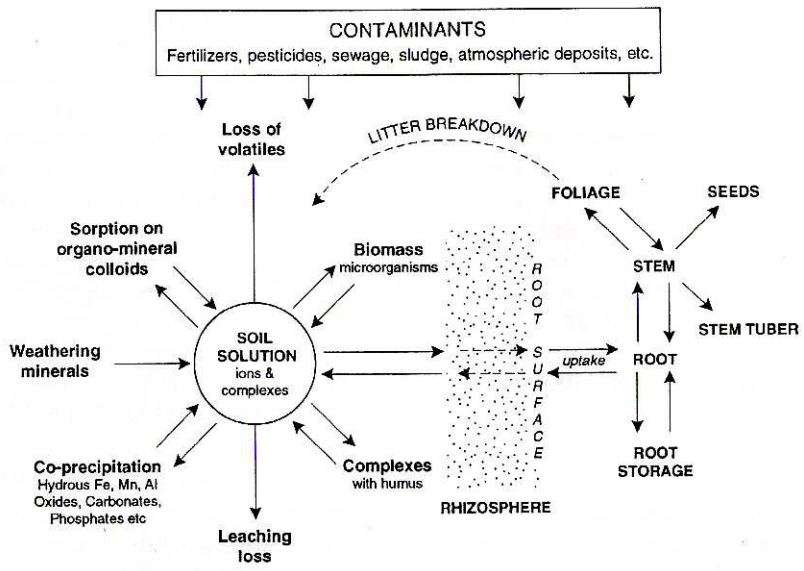


Figure 4.1: La dynamique des métaux lourds dans les systèmes sol plante (Alloway, 1995).

Nous examinerons dans ce chapitre le processus de prélèvement et d'absorption des métaux lourds par les plantes et les effets toxiques de ceux-ci sur les plantes afin de comprendre les risques qui en dérivent pour les animaux et pour l'homme. En effet, ce système est un point de focalisation indispensable pour l'établissement du risque lié à la pollution des sols par les métaux lourds puisque la plante joue un rôle de premier compartiment de la chaîne alimentaire et de vecteur des éléments en traces vers les animaux et vers l'homme. Elles représentent donc un danger potentiel pour la santé animale et la santé humaine du fait de l'accumulation possible de ces éléments toxiques dans leurs tissus. En outre, en cas de teneurs élevées d'éléments en traces dans les sols, les rendements peuvent être gravement affectés avec des conséquences en termes de dommages économiques.

4.1 Le prélèvement des métaux par les racines des plantes

Les éléments passent de la phase solide à la solution-sol (échange des ions, dissolution, réduction, complexation, minéralisation) et sont ensuite transportés vers les surfaces racinaires où ils sont prélevés par celles-ci, transportés et distribués à l'intérieur
de la plante. Le prélèvement par les plantes des ions mobiles de la solution-sol est lié à la teneur des ions présents dans le sol mais aussi à la quantité des racines de la plante. Avant d'atteindre la surface racinaire, les éléments en traces sont soumis aux conditions spécifiques de l'interface sol-racine ou rhizosphère. La rhizosphère est la zone de 1-2 mm de largeur entre les racines des plantes et le sol circonstant. Elle reçoit une quantité appréciable de matière

organique par les racines. Ces composants organiques causent une intense activité biochimique et microbiologique dans la rhizosphère. En fait, la présence des micro-organismes, rhizobactéries, dans la rhizosphère, modifie la mobilité et la biodisponibilité des éléments en traces par la minéralisation de la matière organique, la production de composés solubles et la dissolution des complexes organiques (Marschner, 1986 in Alloway, 1995).

Les racines ont en outre une CEC significative, due principalement à la présence des groupes carboxyliques des composés des parois (Alloway, 1995) et, à l'exsudation racinaire qui exerce un rôle dans les échanges des métaux entre le sol et la solution au voisinage de la surface racinaire. Les racines peuvent complexer ces éléments et les mobiliser ou au contraire les immobiliser (Bourrelier et Berthelin, 1998).

La superficie des racines de plusieurs plantes, en majorité des arbres développe des champignons symbiotiques mycorhizes qui augmentent la surface absorbante des racines et facilitent l'absorption des ions nutriments. Mais si, d'un côté, les mycorhizes améliorent la croissance et la nutrition des plantes, d'un autre côté, pour les teneurs en métaux relativement élevées, les mycorhizes ralentissent leur transfert vers les plantes et leur absorption par la plante (Weissenhorn et al.,1995 ; Weissenhorn et Leyval,1995 in Bourrelier et Berthelin, 1998 ; Kabata-Pendias, 2003).

Le prélèvement des métaux par les racines peut être soit passif (non métabolique) soit actif (métabolique). Le prélèvement passif est la diffusion des ions de la solution sol à l'endodermique des racines. Le prélèvement actif doit s'opposer au gradient des concentrations et nécessite de l'énergie métabolique et peut donc ainsi être inhibée par les toxines. Les mécanismes de prélèvement sont différents selon les métaux; par exemple, le prélèvement du Pb et Ni est généralement considéré comme passif au contraire de celui du Cu, Mo et Zn considéré comme un actif métabolique ou une combinaison d'actif et de passif (Kabata-Pendias, 2003). Les ions prélevés par les racines, avec le même mécanisme probablement, seront en compétition entre eux. Par exemple, l'absorption du Cd^{2+} est réduit par les cations comme Ca^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} (figure 4.2 Cataldo et al.,1983 ; Costa et Morel, 1994 in Bourrelier et Berthelin, 1998), l'absorption du Zn est inhibée par Cu et Hg ; l'absorption du Cu est inhibée par Zn, NH_4^+, Ca et K (Barber, 1984 in Alloway, 1995).

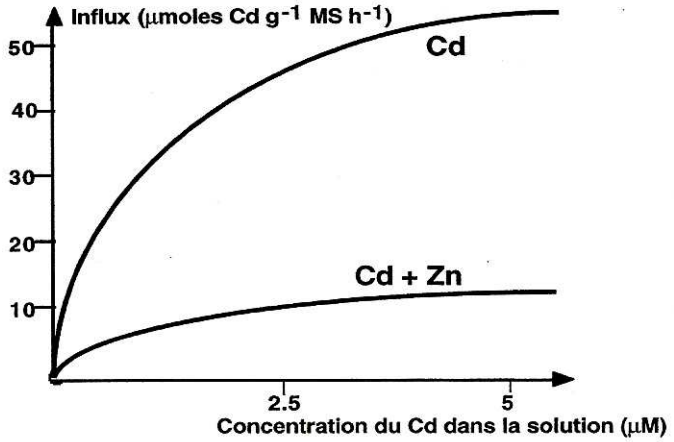


Figure 4.2 L'influence de la présence du Zinc sur l'absorption du cadmium par la laitue (Costa et Morel, 1994 in Bourrelier et Berthelin, 1998).

Donc, il faut considérer que dans le sol, à la surface des racines, peuvent arriver des interactions d'antagonisme ou de synergie entre les différents métaux qui peuvent influencer l'absorption (figure 4. 3 Kabata-Pendias, 2003).

Major Element	Antagonistic Elements	Synergistic Elements
Ca	Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, and Zn	Cu, Mn, and Zn
Mg	Al, Be, Ba, Cr, Mn, F. Zn, Ni[a], Co[a], Cu[a] and Fe[a]	Al and Zn
P	Al, As, B, Be, Cd, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sl, Sr, and Zn	Al, B, Cu, F, Fe, Mo, Mn, and Zn
K	Al, B, Hg, Cd, Cr, F, Mo, Mn, and Rb	—
S	As, Ba, Fe, Mo, Pb, Se, and Zn	F[b] and Fe
N	B, F, Cu, and Mn	B, Cu, Fe, and Mo
Cl	Br and I	—
Na	Mn	—
Si	B, Mn	—

[a]Reported for microorganisms.

[b]Mutual pollution causes significant injury.

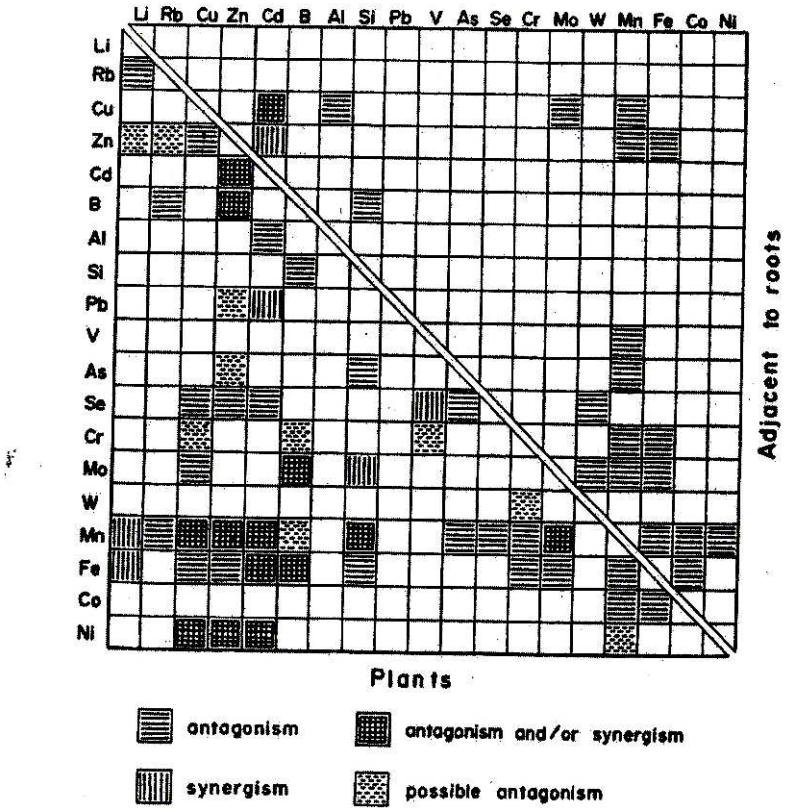


Figure 4.3 L'antagonismes et les synergies entre métaux pour l'absorption (Kabata-Pendias, 2003).

4.2 L'absorption par les feuilles

Les plantes absorbent une quantité significative d'éléments par les feuilles. Ce mécanisme est utilisé en agriculture pour fournir à la plante des micronutriments comme le Mn ou le Cu, mais l'absorption par les feuilles est aussi une entrée significative pour les polluants atmosphériques dans la plante et donc dans la chaîne alimentaire. L'absorption des

feuilles dépend des espèces des plantes, du type de feuillage, de son état nutritionnel, de l'acidité des pluies et de l'humidité à la superficie de la feuille (Marschner, 1986, in Alloway, 1995). Ces phénomènes sont à l'origine de l'incorporation dans les aliments de quantités qui excèdent largement celles prédites à partir de la seule absorption racinaire mesurée en condition contrôlée (Pinder et Mc Lead, 1988 in Bourrelier et Berthelin, 1998). L'absorption par les feuilles des végétaux permet aussi de prélever les formes volatiles des métaux. En fait, elle représente une voie majeure d'absorption du mercure (métal ou methylé) par les plantes, alors que l'élément a une très faible mobilité dans le sol. Les ions métalliques absorbés par les feuilles peuvent être incorporés dans les protéines ou déplacés dans les phloèmes[5] avec la photosynthèse vers d'autres tissus de la plante, et aussi vers les racines où les excès de certains métaux sont stockés. Une fraction de métaux absorbée par les feuilles peut être déplacée par lixiviation avec la pluie.

4.3 Le transfert des métaux à l'intérieur des plantes

Une fois que les ions ont été absorbés par les racines ou par les feuilles, ils peuvent bouger dans toute la plante et être distribués dans les différents organes. Le déplacement des ions dans les tissus et les organes de la plante fait appel au mouvement dans les vaisseaux xylèmes, au mouvement dans le phloème, au stockage, à l'accumulation et à l'immobilisation. Les métaux peuvent être immobilisés dans le cytoplasme par la formation des complexes avec des ligands organiques (acides organiques tels que les acides citriques, malique, acides aminés et les phytochélatines). Ensuite, ils sont transférés dans la vacuole, puits très important pour la séquestration des éléments toxiques dans les cellules racinaires (Wagner et Krots' 1989 in Bourrelier et Berthelin, 1998) ou transportés vers les parties aériennes. L'entrée des métaux toxiques dans le cytoplasme induit la synthèse des phytochélatines (SH et COOH) qui immobilisent les métaux libres. Les ligands chélatants sont les plus importants dans le contrôle de la translocation des cations dans les plantes. Dans le xylème, les charges négatives des parois des cellules peuvent interagir avec les cations libres et limiter leur transfert. Toutefois, plusieurs autres facteurs comme le pH, l'état redox, les cations en compétition, l'hydrolyse, la polymérisation et la formation de sels insolubles (phosphates, oxalates, etc.) gouvernent la mobilité dans les tissus des plantes. Après l'absorption de la part des racines, la quantité des éléments déplacés décroît dans l'ordre suivant: Cd >B >Zn >Cu >Pb. Pour Kabata-Pendias (2003) ; les éléments qui sont déplacés avec facilité à partir des racines jusqu'à la partie aérienne de la plante sont Ag, B, Li, Mo et Se ; les éléments moyennement mobiles sont Mn, Ni, Cd et Zn ; les éléments avec une plus forte liaison avec les racines sont Co, Cu, Cr, Pb, Hg et Fe. La distribution des métaux dans la plante varie en raison de l'élément de la plante, de l'espèce et de la saison. Un phénomène relativement commun à la plupart des espèces végétales est l'accumulation et l'immobilisation de la majeure partie des métaux lourds absorbés dans les racines (80 à 98 % de la quantité totale de métal absorbé) (Jarvis et al., 1976 in Bourrelier et Berthelin, 1998).

Quelques espèces, cependant, transfèrent de fortes quantités de métaux vers leur partie aérienne. C'est le cas de la laitue et du tabac (Gérad, 1997 in Bourrelier et Berthelin, 1998). Dans la partie aérienne, les éléments en traces sont surtout présents dans les feuilles et les tiges et relativement moins dans les grains. Pour des plantes comme le radis, le chou, la carotte, le haricot, le maïs, et la tomate, cultivées sur des sols pollués, il n'y a pas ou peu d'accumulation d'éléments en traces (Cd, Cr, Pb) tandis que les parties non consommées

[5] Phloème : tissu vasculaires servant à la distribution des éléments nutritifs chez les plantes

(feuilles) de ces espèces peuvent accumuler des quantités très élevées (Keefer et al., 1986 in Bourrelier et Berthelin, 1998).

4.4 Les réponses des plantes

La phytodisponibilité[6] et la quantité de métal absorbée par la plante sont contrôlées par des facteurs liés à la plante (génotypes, prélèvement, transport du métal de la surface des racines à leur intérieur et accumulation de l'élément), au sol (concentration, spéciation du métal, activité des ions libres dans la solution du sol à la surface racinaire, Ph, Eh, matière organique et argile), et aux conditions climatiques (température et humidité) (Bourrelier et Berthelin, 1998). Les métaux plus facilement disponibles pour les plantes sont, en général, ceux qui sont adsorbés par des minéraux d'argile (spécialement montmorillonite et illite). Au contraire, ceux fixés par les oxydes ou liés aux micro-organismes sont beaucoup moins disponibles.

En fonction de l'espèce et de la variété des plantes, des formes chimiques des éléments dans les sols et de l'intensité de l'exposition, les plantes donnent une réponse différente qui est spécifique et il n'est donc pas possible de déterminer la quantité totale d'éléments phytodisponibiles à partir de l'étude d'un seule plante. En fait, les plantes sensibles sont peu ou pas tolérantes et disparaissent pour des concentrations très fortes des métaux lourds dans les sols tandis que les plantes résistantes sont favorisées (métallophytes) et certaines d'entre elles peuvent accumuler des quantités considérables de métaux dans leurs tissus (hyperaccumulateurs) selon l'espèce et la variété. D'outres ont des réactions de défense et freinent l'absorption en sécrétant des acides qui vont augmenter le pH et par conséquent réduire la mobilité des éléments en traces. En général, les plantes accumulent très peu de plomb par les sols et les traces de plomb que l'on retrouve sur les plantes émanent en général d'une source atmosphérique (Miquel, 2001).

Le prélèvement des éléments en traces est contrôlé par les besoins (micronutriments ou oligo-éléments) des plantes et par leur aptitude à prélever ou à exclure les éléments toxiques de leurs tissus. Il existe des différences considérables de concentrations en éléments en traces entre différentes espèces cultivées sur un même milieu (Bourrelier et Berthelin, 1998, figure 4.4).

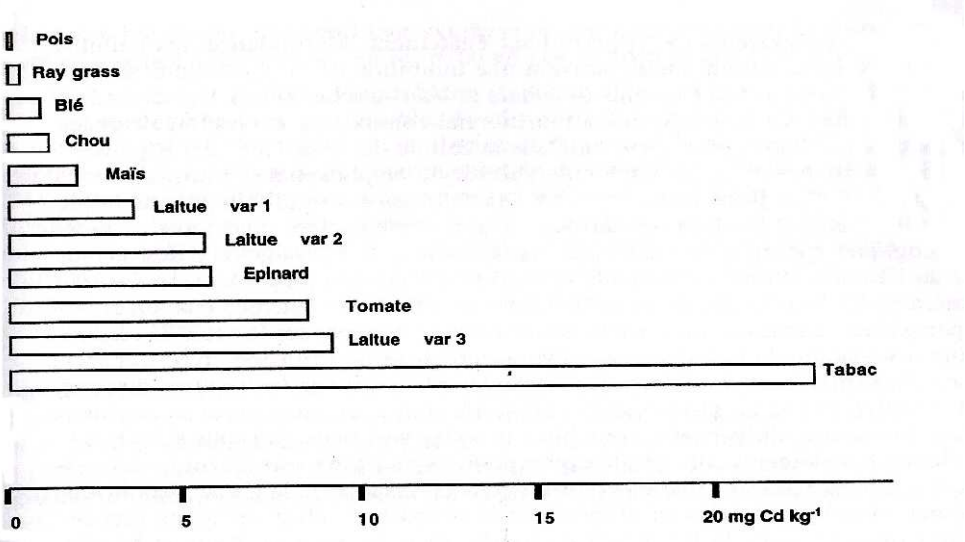


Figure 4.4 La concentration du cadmium dans les feuilles de diverses espèces cultivées sur le même sol contaminé (Bourrelier et Berthelin, 1998).

[6]La phytodisponibilité est la quantité de l'élément donné qui peut être transférée dans la plante durant son développement.

Les légumes-feuilles (betteraves, laitues, épinards et tabac) prélèvent plus d'éléments en traces que les graminées. Les espèces végétales cultivées sur un même sol accumulent le Cd selon l'ordre suivant : plantes à feuilles > légumes racines > céréales (Bingham et al., 1979 et John 1973 in Bourrelier et Berthelin, 1998). Le prélèvement des métaux du même sol par les plantes en pots est plus grand que celui des même plantes en champs en raison de la différence de microclimat, de l'humidité et de la possibilité des racines des plantes des champs de se déplacer jusqu'à des parties du terrain moins contaminées (Marschner, 1986 , in Alloway).

Une mesure utilisée pour évaluer le prélèvement est le rapport entre la concentration de l'élément dans la plante et la concentration de l'élément dans le sol. Il porte le nom de Biological Absorption Coefficient (BAC) ou Index of Bioaccumulation (IBA) ou Transfer Factor (TF). La figure 4.5 (Kabata-Pendias, 2003) montre la variabilité de la bioaccumulation entre plusieurs métaux par les plantes et les champignons.

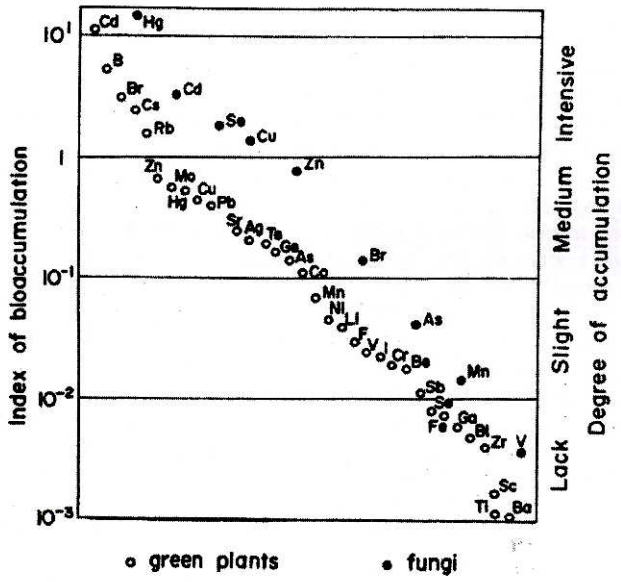


Figure 4.5 La bioaccumulation (BAC, IBA) des métaux lourds du sol par les plantes (Kabata-Pendias, 2003).

Les valeurs données ne sont pas précises et sont utilisées seulement comme des valeurs guides. La mobilisation et le transfert sol plante des éléments en traces est donc lié au déplacement entre les phases solide et liquide. Le groupe avec la biodisponibilité la plus basse (Cr, Mn, Be et Ni) a un coefficient de transfert sol plante compris entre 0.01-0.1, les éléments intermédiaires (Cu, Pb, Hg, As et Se) ont un cœfficient de 0.1-1.0. Les plus disponibles, et donc les métaux plus facilement déplacés (Cd, Se Cu et Zn), ont un coefficient de 1.0-10.0.

La capacité d'absorption des plantes présente donc une grande variabilité mais sur grande échelle, des tendances générales apparaissent. Des éléments comme Cd, B, Br, Cs et Rb sont très facilement absorbés. Au contraire, Ba, Ti, Zr, Sc, Bi, Ga (et en certaines mesures Fe et Se) sont moins disponibles pour le plantes. Les champignons ont des mécanismes différents de captation des éléments nutritifs et ils ont des affinités spécifiques avec certains métaux lourds. Ils peuvent accumuler une grande quantité d'Hg et aussi d'autres éléments comme Cd, Se, Cu et Zn (Kabata-Pendias, 2003).

En fonction du facteur de transfert sol plante des éléments en traces, les plantes peuvent être classées en quatre groupes : les indicatrices, les excluantes, les accumulatrices et les hyperaccumulatrices avec des teneurs d'éléments en traces supérieures à 1, figure 4.6 (Baker, 1981 in Borrelier et Berthelin, 1998).

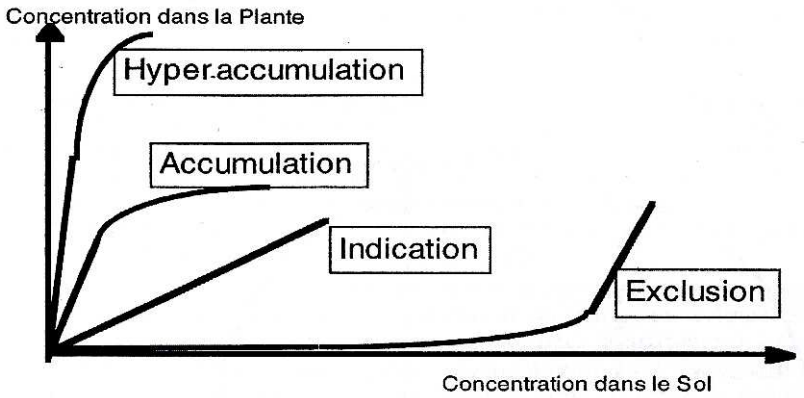


Figure 4.6 Les différentes réponses des plantes à l'accroissement de la concentration des éléments en traces dans le sol (Baker, 1981 in Borrelier et Berthelin, 1998).

La plupart des espèces hyperaccumulatrices accumulent le nickel mais ce phénomène est aussi valable pour d'autres éléments en traces comme le Cd, le Zn, le Co, le Cu, le Se et le Pb. On a observé aussi des phénomènes de co-accumulation Cd et Zn chez de nombreuses espèces et de Pb et Ni. Le tableau 4.1 (Alloway, 1995) montre l'accumulation des métaux dans plusieurs plantes cultivables ;

Métal	Plantes à accumulation élevée	Plantes à accumulation moyenne	Plantes à accumulation faible	Plantes à accumulation très faible
Cd	laitue, épinard, carotte	céleri, chou	betterave, poireau	pomme de terre, maïs, haricot, petit pois, céréales
Pb	céleri, chou frisé d'Ecosse			orge, pomme de terre, maïs, toutes espèces
Cu	betterave à sucre, orge, carotte,	laitue	pommes de terre, épinard	poireau, chou, oignon, pomme de terre
Ni	betterave à sucre, manguier, rave, chou		céréales, pomme de terre	maïs, poireau, orge, oignon
Zn	betterave à sucre, manguier, épinard, betterave	maïs	céréales, poireaux	pomme de terre, tomate, oignon

Tableau 4.1 L'aptitude à accumulation de quelques plantes (Alloway, 1995).

4.5 Les oligoéléments

Il y a trois critères pour établir si un métal est essentiel pour une plante ou un animal (Bowen, 1979, in Alloway, 1995) :

- l'organisme ne peut pas grandir ou compléter son cycle de vie sans une fourniture adéquate de cet élément ;
- l'élément ne peut pas être remplacé par un autre élément ;
- l'élément est impliqué dans le métabolisme de l'organisme.

A part C, H, O, N, P, K et S, les éléments qui sont essentiels pour les plantes sont (Kabata-Pendias, 2003) : Al, B, Br, Ca, Cl, Co, Cu, F, Fe, I, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Rb, Si, Ti, V, Zn. Parmi ceux-là, les plus importants, sont : B, Cu, Fe, Mn, Mo et Zn (Kabata-Pendias, 2003).

Les éléments essentiels pour les animaux sont : As, Ca, Cl, Co, Cu, Cr, F, Fe, I, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Se, Si, Sn, V, Zn (Bowen, 1979, in Alloway, 1995). Parmi eux, les plus importants sont : Co (dans les ruminants), Cu, Fe, I, Mg, Mn, Se et Zn.

Les métaux en traces essentielles sont communément appelés micronutriments ou oligoéléments. Si leur apport dans un organisme est insuffisant, la croissance est influencée négativement. D'outre part, un apport excessif de ces nutriments causera une toxicité. Une courbe typique dose-réponse pour un micronutriment et pour un métal en trace non essentiel est représentée en figure 4.7 (Alloway, 1995). Pour les oligo-éléments, elle se présente sous la forme classique « en cloche », qui identifie trois domaines de concentration dans les tissus : carence, tolérance et toxicité. Pour les éléments en traces non essentielles seules la tolérance et la toxicité sont observées. Tan que le seuil de toxicité n'est pas atteint, la présence dans les tissus d'éléments non essentiels (Cd, Cr, Pb) est donc tolérée. Quand la concentration d'un élément en traces dans le tissu atteint le seuil de toxicité, les fonctions physiologiques de la plante sont affectées et la croissance du végétal est ralentie.

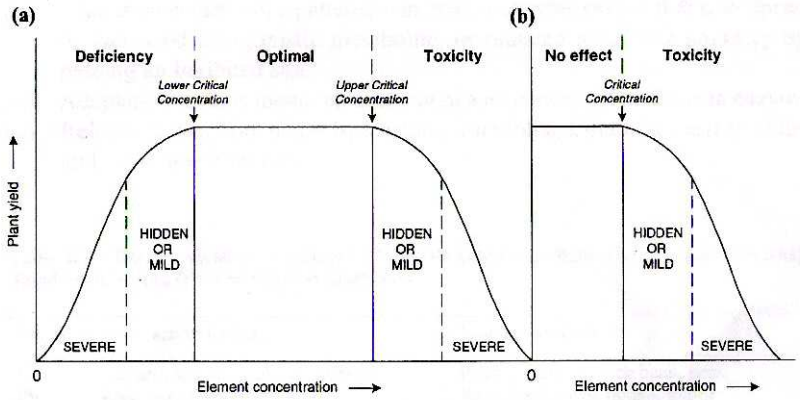


Figure 4.7 Les courbe dose-réponse pour un micronutriment ou oligo-éléments (a) et pour un métal en trace non essentielle (b) (Alloway, 1995).

En **annexe A.3** est fournie une classification qualitative de la sensibilité différente aux déficiences des micronutriments de quelques plantes cultivées et les symptômes causés par la déficience de micronutriments.

4.6 La toxicité des métaux lourds dans les plantes

La concentration excessive des métaux essentiels et non essentiels est toxique pour les plantes. En effet, la majeure partie des plantes exposées à des concentrations élevées des métaux lourds subissent des inhibitions a la croissance et des désordres du métabolisme qui peuvent se manifester avant l'apparition-même de symptômes visuels (réduction de la photosynthèse, activation des enzymes liée au stress, altération des relations avec l'eau et modification des teneurs en acides aminés) (Barcelo et Pascheurieder, 1990 ; Costa et al., 1994 ; Meuch et al., 1996 in Bourrelier et Berthelin, 1998). Les effets visibles de la toxicité varient avec les espèces, mais les symptômes plus communs de la phytotoxicité sont des points chlorotiques or bruns sur les feuilles et des racines brunes et abîmées (tableau 4.5 Kabata-Pendias, 2003).

Element	Symptoms	Sensitive Crop
Al	Overall stunting, dark green leaves, purpling of stems, death of leaf tips, and coralloid and damaged root system	Cereals
As	Red-brown necrotic spots on old leaves, yellowing or browning of roots, depressed tillering, wilting of new leaves	Legumes, onion, spinach, cucumbers, bromgrass, apricots, peaches
B	Margin or leaf tip chlorosis, browning of leaf points, decaying growing points, and wilting and dying-off of older leaves In severely affected pine trees, necrosis occurs on needles near the ends of shoots and in upper half on the tree	Cereals, potatoes, tomatoes, cucumbers, sunflowers, and mustard, apple, apricots, citrus, walnut
Be	Inhibition of seed germination and reduced growth, degradation of protein enzymes	—
Cd	Brown margin of leaves, chlorosis, reddish veins and petioles, curled leaves, and brown stunted roots Severe reduction in growth of roots, tops, and number of tillers (in rice). Reduced conductivity of stem, caused by deterioration of xylem tissues. Reduction of chlorophyll and carotenoids	Legumes (bean, soybean), spinach, radish, carrots, and oats
Co	Interveinal chlorosis in new leaves followed by induced Fe chlorosis and white leaf margins and tips, and damaged root tips	—
Cr	Chlorosis of new leaves, necrotic spots and purpling tissues, injured root growth	—
Cu	Dark green leaves followed by induced Fe chlorosis, thick, short, or barbed-wire roots, depressed tillering. Changes in lipid content and losses of polypeptides involved in photochemical activities	Cereals and legumes, spinach, citrus seedlings, and gladiolus
F	Margin and leaf tip necrosis, and chlorotic and red-brown points of leaves	Gladiolus, grapes, fruit trees, and pine trees
Fe	Dark green foliage, stunted growth of tops and roots, dark brown to purple leaves of some plants (e.g., "bronzing" disease of rice)	Rice and tobacco
Hg	Severe stunting of seedlings and roots, leaf chlorosis and browning of leaf points	Sugar beets, maize, and roses
Li	Chlorotic and necrotic spots on leaves and injured root growth	Citrus
Mn	Chlorosis and necrotic lesions on old leaves, blackish-brown or red necrotic spots, accumulation of MnO_2 particles in epidermal cells, drying tips of leaves, and stunted roots and plant growth	Cereals, legumes, potatoes, and cabbage
Mo	Yellowing or browning of leaves, depressed root growth, depressed tillering	Cereals
Ni	Interveinal chlorosis (caused by Fe-induced deficiency) in new leaves, gray-green leaves, and brown and stunted roots and plant growth	Cereals
Pb	Dark green leaves, wilting of older leaves, stunted foliage, and brown short roots	—
Rb	Dark green leaves, stunted foliage, and increasing amount of shoots	—
Se	Interveinal chlorosis or black spots at Se content at about 4 ppm, and complete bleaching or yellowing of younger leaves at higher Se content, pinkish spots on roots	—
Ti	Chlorosis and necrosis of leaves, stunted growth	Beans
Tl	Impairment of chlorophyll synthesis, mild chlorosis and slight cupping of leaves, reduced germination of seeds and growth of plants	Tobacco and cereals
Zn	Chlorotic and necrotic leaf tips, interveinal chlorosis in new leaves, retarded growth of entire plant, and injured roots resemble barbed wire	Cereals and spinach

Tableau 4.5 Les symptômes plus communs de toxicité dans les plantes (Kabata-Pendias, 2003)

La toxicité des métaux lourds dépend des facteurs suivants :

- electronégativité du métal divalent ;
- stabilité de chélates ;
- biodisponibilité.

Les métaux plus toxiques pour les plantes et les micro-organismes sont : Hg, Cu, Ni, Pb, Co, Cd et aussi Ag, Be et Sn. Les métaux lourds peuvent stimuler la formation des radicaux libres et des espèces réactives à l'oxygène par le transfert direct des électrons des cations métalliques. Les radicaux libres et les espèces réactives à l'oxygène réagissent avec plusieurs composants cellulaires (macromolécules) comme les protéines, les acides nucléiques et les lipides. L'Al dans les sols acides (pH<5) et les cations polyvalentes (>2) perturbent la croissance des cellules racinaires en l'inhibant. Le Cd, souvent, inhibe la photosynthèse, le Cu amplifie la chlorose et affecte aussi la mitose et différents systèmes enzymatiques. Le Pb et le Hg sont peu mobiles dans les sols mais, s'ils sont présents sous forme soluble, ces éléments sont très toxiques pour les végétaux et arrêtent la croissance des plantes. Le Cr est essentiel pour les animaux, mais pas pour les plantes. Il est peu phytotoxique. Un excès de Co dans les céréales peut causer la chlorose. L'As est très toxique pour les animaux et les plantes. Par le passé des pesticides à base d'As-Pb ont été largement employés. La toxicité de l'As dépend du dégré d'oxydation et la forme As^{+4} est la plus toxique. Le Se est facilement absorbé par les plantes. Il peut être transformé en Se organique et peut affecter le métabolisme du soufre et générer la chlorose.

4.7 La tolérance des plantes aux métaux lourds

Apres des concentrations excessives d'éléments en traces dans les sols, certaines espèces des plantes peuvent être capables de tolérer l'excès d'un métal donné et peuvent donc s'installer, survivre et se reproduire sur les sols pollués (Antonovics et al., 1987 in Bourrelier et Berthelin, 1998). En général, la tolérance est spécifique à un métal mais la multi–tolérance a été fréquemment observée. La tolérance s'exprime par l'exclusion, la détoxification ou la tolérance biochimique. L'exclusion est la restriction du prélèvement racinaire ou la limitation du transport vers les parties aériennes. Différents mécanismes comme l'immobilisation des éléments dans la paroi cellulaire, la séquestration du métal chélatant dans les vacuoles, leur complexation par les exsudâtes racinaires etc., sont impliqués (Taylor et Fay, 1985 in Bourrelier et Berthelin, 1998). La détoxification est une autre façon d'exprimer la tolérance d'une plante. Elle est une tolérance interne qui protège la plante contre l'altération des cellules. Il s'agit de détoxiquer les métaux par chélation avec des acides organiques (les acides aminés, acide citrique, acide malique) ou des protéines (phytochélatines) qui produisent une grande variété de composés complexants. Elle a lieu dans le cytoplasme et le métal est successivement transporté et séquestré dans la vacuole. Les phytochélatines sont essentielles dans la réduction de la toxicité des métaux dans le cytoplasme par complexation ou immobilisation. En effet ; le complexe métal phytochélatine est moins toxique pour le métabolisme cellulaire des plantes que l'ion métallique libre (Ranser, 1990 in Bourrelier et Berthelin, 1998). Murosugi et al. 1981 a, b ; Reese et al., 1998 in Prasad et Hagemeyer, 1999 ont montré que les phytochélatines immobilisent le Cd et le Cu directement et le Pb et le Hg par compétition avec le Cd. Le Pb se localise dans les racines et peut s'accumuler dans les cellules des parois. Le Cd s'accumule principalement dans les cellules des parois et de manière moindre dans les vacuoles. C'est le contraire pour le Zn. Avec la tolérance biochimique, les plantes synthétisent des enzymes des métaux tolérants.

Un autre mécanisme de résistance des plantes aux métaux est une augmentation de l'exsudation d'acide organique par les racines qui porte à la détoxification de l'Al. En effet, l'Al provoque la sécrétion d'acide oxalique dans la rhizosphère et le complexe detoxificant Al- oxalate est pris par les racines et transporté dans les feuilles. D'autres formations d'acides organiques ont été reportés comme mécanisme de résistance au métal. La complexation des acides organiques (citrate, malate, oxalate etc.) avec les métaux (Cd et Zn) dans les vacuoles a été reportée dans les cultures de tabac (Korts et al., 1998 in Prasad et Hagemeyer, 1999).

Les plantes peuvent éliminer les éléments toxiques de leurs tissus par divers processus comme la volatilisation, l'excrétion racinaire, et le lessivage des feuilles ou la perte des feuilles contaminées. Les racines sont le site principal de la volatilisation.

Les plantes plus simples, comme les micro-organismes, les champignons, les lichens, etc., ont un niveau d'adaptation très élevé aux concentrations toxiques des métaux lourds. Les champignons sont plus résistants que les bactéries. Les lichens ont une résistance de par la présence des champignons hyphae. Les plantes comestibles qui tolèrent les plus hautes concentrations des métaux toxiques sont celles qui présentent un risque majeur pour la santé. Les plantes hyperaccumulatrices, qui accumulent une concentration très haute des certaines métaux lourds, peuvent être utilisées pour le nettoyage sur le site des sols contaminés par les métaux. De ce point de vue, ces plantes représentent un potentiel pour la gestion des sols contaminés dans la mesure où elles peuvent extraire les métaux toxiques des sols et les accumuler dans leurs parties aériennes (Chaney, 1983 ; Baker et al., 1994 in Bourrelier et Berthelin, 1998). D'un autre côté, certaines des ces plantes, parmi lesquelles les champignons, constituent un risque à cause de la quantité des métaux qu'ils contiennent et qu'ils peuvent transmettre à la chaîne alimentaire. Les effets toxiques qui en dérivent pour les hommes ne seront pas traités dans ce travail.

4.8 Les échanges structuraux après l'exposition à des métaux lourds

Après une exposition excessive au métal, un stress oxydatif apparaît. Des mécanismes de réponse et de défense comme des enzymes antioxydantes et des protéines sont créées et sont impliquées dans la défense oxydative. Dans les plantes tolérantes, plusieurs composants immobilisent les métaux et fonctionnent comme antioxydants. Ils arrivent à éviter la concentration toxique des cations libres des métaux lourds et évitent le stress oxydatif. Les plantes possèdent les « ferritines » dans les tissus des racines qui sont utiles comme antioxydant. Elles emprisonnent le fer libre et préviennent les dommages cellulaires par les radicaux libres toxiques. En outre, la « ferritine » joue un rôle majeur dans la chélation d'autres cations divalents comme Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}. Les ions libres du fer peuvent être extrêmement toxiques en catalysant la production d'espèces radicales libres hautement réactives, causant des dommages cellulaires. A long terme, les symptômes de la toxicité du métal dans les plantes sont l'expression de la possibilité d'adaptation à la pollution et passent par des modifications génétiques. En effet, des changements morphologiques ont été enregistrés sur les populations des espèces qui vivent sur des sols très pollués: réduction de l'allongement des racines et du nombre des poils absorbants et inhibition du développement des racines latérales.

Les cations métalliques parmi lesquels Cu^{2+}, Cr^{4+}, Co^{2+}, Ni^{2+} et Va^{3+}catalysent des espèces réactives à l'oxygène qui endommagent hautement les acides nucléiques. Le Cu cause les plus grandes lésions aux DNA, suivi par Co, Ni Cr, Fe et Va. Des dommages oxydatives au DNA causent, dans les systèmes mammifères, des effets mutagènes et carcinogènes. Les chélatants metallothioneines (voir chapitre 7, paragraphe 7.4) dans les noyaux réduisent les numéros des mutations (Prasad et Hagemeyer, 1999).

CHAPITRE 5 : LES PROCEDURES D'EXTRACTION DES ELEMENTS EN TRACES

La mesure des concentrations des polluants des sols est une étape importante pour identifier une source de pollution des sols, pour connaître les concentrations auxquelles sont exposées les populations présentes sur les sites, pour évaluer les risques et, après les traitements de réhabilitation, pour contrôler si les objectifs de qualité du sol ont bien été atteints. La première étape pour la mesure de la concentration est l'extraction des métaux du sol. Elle a pour but premier de mettre en solution l'ensemble des polluants avant analyse.

On examinera dans ce chapitre les techniques d'extraction des métaux lourds dans les sols afin de mettre en évidence la spéciation des métaux c-à-d la phase à laquelle chaque métal est associé (carbonate, oxhydroxydes, sulfure, silicate…) et d'évaluer la mobilité, la toxicité et la biodisponibilité des différents métaux. Les espèces différentes du même métal peuvent avoir un domaine d'intervalle qui va de l'essentiel, à l'inoffensif et au toxique (Caruso et al., 2003). Ainsi, l'arsenic peut se trouver dans la forme inoffensive de l'arsenobetaine qui se trouve dans la chaîne alimentaire marine jusqu'aux formes plus toxiques des espèces d'arsenic inorganique. Le chrome dans les états d'oxydation Cr^{3+} et Cr^{6+} peut être respectivement essentiel ou dangereux.

Il existe des techniques d'**extraction à simple réactif** et des techniques **d'extraction multiples ou sélectives**. Les premières sont beaucoup plus simples c-à-d plus rapides, plus propres (plus adaptées aux sols peu contaminés et aux éléments polluants peu abondants) et donc plus adaptées à la standardisation. Les deuxièmes ne sont pas standardisées, fournissent beaucoup plus d'informations sur le dégré de mobilité qui est lié à l'évaluation du risque et sont préférées dans les études de spéciation. L'extraction chimique sélective est un instrument essentiel pour établir la distribution des métaux en différentes phases (i.e. leur « forme » chimique) dans les échantillons de sol ou des sédiments naturels et donc leurs comportements dans l'environnement. Elle peut être utilisée pour estimer la remobilisation des métaux quand les conditions environnementales changent.

Les techniques d'extraction multiples ou sélectives peuvent être menées suivant deux procédés distincts : (1) les extractions séquentielles (utilisation d'un seul et même échantillon que l'on soumet successivement à des réactifs de force croissante) et (2) les extractions parallèles (utilisation d'aliquotes d'un même échantillon pour chaque attaque) ; chacun de ces procédés possède des avantages et des inconvénients.

5.1 L'analyse de spéciation

Les schémas des spéciations comprennent l'échantillonnage, la préparation des échantillons (ces phases sont critiques pour la précision des résultats puisqu'elles peuvent influencer l'extraction des éléments), l'extraction des composants du sol et des sédiments, la séparation, l'analyse des espèces et l'évaluation (ces dernières phases seront traitées dans le chapitre suivant). En effet, les méthodes d'analyse ne mesurent que les concentrations totales et doivent donc être couplées avec des techniques de séparation pour extraire les différentes phases. Ces ensembles de procédures sont fondamentaux pour le choix des décisions et la sauvegarde de la santé humaine et de l'environnement.

5.2 L'échantillonnage

C'est un point critique dans l'analyse de spéciation puisqu'il peut altérer casuellement le rapport entre les espèces. Les erreurs d'échantillonnage, qui affectent la représentativité d'un résultat analytique, comprennent notamment : les erreurs de stratégie d'échantillonnage (point non représentatif du secteur prélevé) et les erreurs de technique d'échantillonnage (échantillon non représentatif du point prélevé). A ce niveau, il est utile d'avoir un minimum de maniement des échantillons et d'être attentif aux altérations qui dérivent des instruments utilisés pour extraire les échantillons et aux boites utilisées pour les mêmes échantillons. Il faut aussi tenir compte des problèmes d'oxydation des échantillons et de l'activité bactérienne qui peuvent altérer les échantillons (Dunemann et Begerow, 1995 in Caruso et al., 2003). En effet, les altérations des rapports entre les espèces et les erreurs produites à ce niveau sont typiquement irréversibles (Dunemann et al., 1995, in Caruso et al., 2003).

5.3 La préparation des échantillons

La préparation des échantillons est souvent l'étape la plus longue et surtout, celle qui génère le plus de sources d'erreur dans la chaîne analytique. A ce titre, la préparation de l'échantillon est souvent considérée comme le maillon faible de la chaîne analytique. La préparation des échantillons devrait être la plus simple possible pour réduire les phases du procès qui peuvent porter à la contamination ou à la conversion des espèces. La contamination des échantillons est souvent liée à l'atmosphère du laboratoire, à la pureté des solvants et des réactifs ou encore à la propreté des récipients utilisés. Etant donné que les espèces métalliques sont stables, la matrice devrait être séchée ou par congélation ou par air chaud à 40°C (Arabinda et al., 1995).

Une des meilleures méthodes de préparation des échantillons est le MAE (Microwave-Assisted Extractoin) parce qu'il permet un réchauffement des échantillons dans des pots ouverts ou fermés de façon rapide, efficiente, très contrôlée et uniforme et peut être effectué à pressions et températures variables avec différent solvants (Caruso et al., 2003).

Le stock devrait être d'une durée plus courte et si possible à basse température < 10°C et à l'abri de la lumière. Il est indispensable de minimiser toutes les causes de perte liées aux propriétés physico-chimiques des micropolluants recherchés, au conditionnement et aux conditions de stockage (BRGM 298, 2001):

- adsorption des polluants sur les parois des flacons de prélèvement ;
- volatilisation des polluants ayant un point d'ébullition inférieur à 300°C ;
- transformations physiques et photochimiques ;
- transformations chimiques : oxydation, réduction ;
- transformations biologiques pour les substances biodégradables.

Des chambres aseptiques devraient être utilisées quand cela est possible ou nécessaire.

5.4 Les aspects de la technique d'extraction sélective

La technique d'extraction sélective est basée sur le principe d'attaque sélective de phases « porteuses » qui concentrent les métaux traces par des réactifs spécifiques toujours plus forts. Les réactifs peuvent être des électrolytes neutres, comme les sels $CaCl_2$ ou $MgCl_2$, des acides faibles, comme l'acide acétique, des agents chélatants, comme EDTA ou DTPA, des agents redox, comme NH_2OH, des acides forts, comme HCl, HNO_3, $HClO_4$ ou HF ou des bases, comme NaOH ou Na_2CO_3. Ces réactifs dissolvent les phases de manière spécifique en fonction de l'association entre le métal et les phases. La spécificité des réactifs reste néanmoins hypothétique. Les agents chélatants, acides faibles et les électrolytes vont extraire les métaux des phases les plus réactives dans les conditions environnementales naturelles. Les acides forts, les oxydants, quant à eux, vont extraire les métaux des phases les plus stables (minéraux cristallins, par exemple). Les fractions choisies généralement sont : (1) des échangeables ; (2) des carbonatées ; (3) des oxyhydroxydes de Fe et de Mn ; (4) des organique et des sulfures et (5) des résiduels (Peijnenburg et al., 1996).

5.5 L'extraction séquentielle

Comme on vient de le dire, l'extraction séquentielle consiste en lixiviations consécutives avec différents réactifs. Il s'agit d'une méthode longue à mettre en œuvre. La séquence des réactifs dépend du type de sol ou du sédiment, des horizons impliqués et de l'élément intéressé (Pickering, 1986). La quantité de polluant extraite de l'échantillon de sol à l'aide d'une technique d'extraction donnée est liée à la composition physico-chimique du sol. Il est reconnu, par exemple, que les polluants présents dans un sol ayant une forte teneur en argile seront plus difficiles à extraire que dans un sol plutôt sablonneux.

En conséquence, il est difficile de concevoir une méthode d'extraction sélective universelle s'adaptant à tous les types de matériaux. En effet, l'efficacité des réactifs dépend largement du degré de réactivité d'une même phase. Par conséquent, la technique d'extraction sélective ne permet pas d'obtenir des conclusions cohérentes (concernant les spéciations des métaux traces dans la phase particulaire) et comparables entre plusieurs études (Mc Carty, 1998 in M. Bouezmarni, 2002). La somme totale de toutes les fractions devrait être égale à plus ou moins 100% de l'échantillon originaire. Donc, il y a un contrôle explicite et simple des résultats.

5.6 Un exemple d'extraction séquentielle

Pour clarifier les phases (étapes) de la procédure d'extraction séquentielle, on peut considérer l'exemple fourni par Lo et Yang (1997). Ils utilisent la méthode d'extraction séquentielle proposée par Tessier (Tessier et al., 1979, in Das et al., 1995). Cette méthode est plus largement utilisée. Toutefois, un grand nombre d'outre schémas qui représentent des variations autour de la procédure de Tessier ont été proposés (tableau 5.1 Das et al.,1995). La procédure complète d'extraction est schématisée en figure 5.1.

On utilise 1g de sol et l'entière procédure est conduite dans un tube à centrifuge en polyéthylène pour minimiser les pertes des matières solides. Après l'extraction, on effectue la séparation solide/liquide (à 1000 tours par minute pendant 15 min). Une partie du flottant super nageant est prise et analysée pour mesurer les concentrations des métaux. L'échantillon est rincé avec un minimum d'eau pour éviter les solubilisations excessives. Le résultat de l'extraction séquentielle est appelé fraction (F). Après l'extraction séquentielle, on passe à la mesure des quantités de métal extrait dans chacune des fractions obtenues. On l'effectue avec des méthodes spectrographiques (voir chapitre suivant).

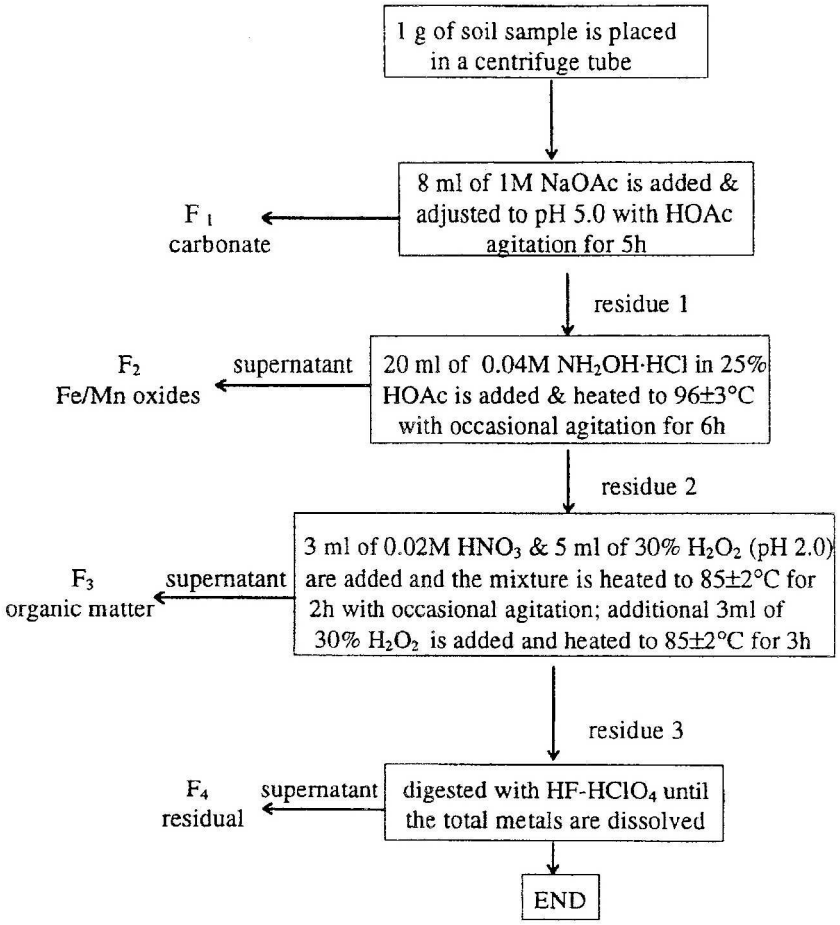


Figure 5.1 Un exemple de procédure d'extraction séquentielle (Lo et Yang, 1997).

5.7 Les méthodes d'extraction séquentielle

L'extraction séquentielle est largement utilisée dans les études de séparation des métaux des sols, des sédiments et des matériaux analogues (Pickering, 1986). Dans le tableau 5.1, sont présentées différentes procédures fréquemment utilisées. Elles se diversifient par la concentration des réactifs utilises pour extraire les différentes fonctions, le pH, la température et les temps d'extraction. Les fractions plus communément utilisées sont : la fraction échangeable ioniquement, la fraction faiblement absorbée, la fraction liée à la matière organique, le composant hydroxyde et la fraction résiduelle ou lactique. Le comportement de chaque fraction est différent selon le type de réactif requis pour libérer la fraction spécifique de l'élément cible dans l'échantillon en objet en accord aux caractéristiques spécifique de l'échantillon.

Malgré ces différentes méthodes, la séquence d'extraction proposée par Tessier et al. (1979) a été très largement utilisée et appliquée pas seulement au sol et aux sédiments mais aussi aux particules atmosphériques.

Même si, dans certains travaux, le rinçage avec l'eau est considéré comme une des étapes du pré-traitement, Gatehause et al. (1977) considèrent le traitement avec l'eau comme une des phases (étape) de l'extraction. En plus, celle-ci est la seule méthode d'extraction séquentielle à utiliser l'hydrozine pour l'extraction des phases de Fe non silicaté.

La méthode d'extraction présentée par Sposito et al. (1982) est efficace pour les sols dans des zones arides avec une précision d'extraction meilleure de 5%.

Miller et Mc Fee (1983) ont appliqué leur technique pour la spéciation du Cd, Cu, Pb et Zn dans les sols en faisant usage de l'extraction séquentielle pour les boues d'égout et pour les oxydes de Mn.

La méthode Psenner et al. (1984) a été utilisée dans l'évaluation de la spéciation des constituants inorganiques du fleuve Danube. La dimension des granules est le paramètre le plus décisif dans cette analyse.

La caractéristique particulière de la méthode de Shuman et Hargave (1985) est l'usage du NaOCl comme agent oxydant. L'effet des ions OH^- présents rend la fraction organique plus accessible. Ce réactif est aussi considéré moins dangereux pour les constituants amorphes et les minéraux d'argile mais peut oxyder les Mg en MnO_4^-. Une outre désavantage de cette méthode est la précipitation associée des ions des métaux libérés dans la solution alcaline. Pour l'extraction des échangeables, par exemple en utilisant NH_4NO_3, on peut quand même abaisser le pH suffisamment pour la compétition des ions H^+ pour identifier les sites. Donc l'hydrolyse de l'argile sera favorite.

L'extraction avec NH_4Ac, comme proposée par Kersten et Förstner (1986), empêche les effets cités ci-dessus en agissant comme tampon.

La procédure de Zeine et Brümmer (1989) prévoit des exacteurs d'acidité croissante. Les métaux lourds sont fractionnés selon la mobilité dans les deux premières phases de l'extraction. Au contraire, les phases 2 à 7 fractionnent les métaux lourds selon des caractéristiques de liaison. Mais cette méthode est seulement applicable aux sols oxydés avec moins du 5% du $CaCO_3$.

Hirner et al. (1990) ont proposé une séquence d'extraction basée sur l'isolation spécifique de la partie soluble du constituant organique avec extraction par solvants et de la partie insoluble avec déminéralisation. La dernière phase de chaque procédure séquentielle est la dissolution quantitative du résidu final d'extraction.

Authors	Extractant [a]	Fraction
Gatehouse et al. [31]	H_2O	Water-solubles
	NH_4Ac/HAc	Exchangeables
	$NH_2OH \cdot HCl/HAc$	Oxides
	H_2O_2/HNO_3	Sulfides and organics
	$N_2N_4 \cdot HCl$	Non-silicate Fe phases
	$HClO_4$	Residuals
Tessier et al. [32]	$MgCl_2$	Exchangeables
	NaAc/HAc	Carbonates
	$NH_2OH \cdot HCl/HAc$	Oxides
	$H_2O_2/HNO_3/NH_4Ac$	Organics
	$HF/HClO_4$	Residuals
Sposito et al. [33]	KNO_3	Exchangeables
	NaOH	Sorbed components
	EDTA	Organics
	HNO_3	Carbonates and sufildes
Miller and McFee [34]	H_2O	Water-solubles
	KNO_3	Exchangeables
	$Na_4P_2O_7$	Organics
	EDTA	Carbonates, Fe occluded (amorphous)
	$NH_2OH \cdot HCl/HNO_3$	Mn-oxide occluded
	Na-citrate/$NaHCO_3$/$Na_2S_2O_4$	Crystalline Fe-oxide occluded
	HNO_3	Sulfides
	HNO_3/H_2O_2	Residuals
Psenner et al. [35]	$HCO_3^-/S_2O_4^{2-}$	Organics and humics (partially)
	NaOH	Humics
	HCl	Carbonates, Fe hydroxides, sulfides (partially)
	Hot NaOH	Kaolinite (partially), sulfides
Shuman and Hargrove [36]	$Mg(NO_3)_2$	Exchangeables
	NaOCl	Organics
	$NH_2OH \cdot HCl/NH_4Ac$	Mn oxides
	$(NH_4)_2Ox$	Fe oxides (amorphous)
	Ascorbic acid/oxalate buffer	Fe oxides (crystalline)
	$HCl/HF/HNO_3$	Residuals
Kersten and Förstner [37]	NH_4Ac	Exchangeables
	NaAc/HAc	Carbonates
	$NH_2OH \cdot HCl/HNO_3$	Mn oxides
	Oxalate buffer	Fe oxides (amorphous)
	$H_2O_2/HNO_3/NH_4Ac$	Sulfides and organics
	HNO_3	Residuals
Zeien and Brümmer [38]	NH_4NO_3	Exchangeables (non-specifically adsorbed)
	NH_4Ac	Exchangeables (specifically adsorbed)
	$NH_2OH \cdot HCl/NH_4Ac$	Mn oxides
	$(NH_4)_2EDTA$	Organics
	$(NH_4)_2Ox$	Fe oxides (amorphous)
	Ascorbic acid/oxalate buffer	Fe oxides (crystalline)
	$HF/HClO_4/HNO_3$	Residual
Hirner et al. [39]	H_2O	Water solubles
	NH_4Ac	Exchangeables
	C_6H_6/CH_3OH	Soluble organics (solvent extractables)
	$C_6H_6/CH_3OH/KOH$	Soluble organics (humic and fulvic acids)
	HCl	Mineral matrix (easily soluble)
	HF	Mineral matrix (hardly soluble)
	$HCl/HClO_4/HNO_3$	Insoluble organics

References de la table :

[31] S. Gatehouse, D.W. Russel, J.C. van Moort, J.Geochem. Explor., 8 (1977) 483.

[32] A. TessieT,[P.G.c. Campbell and M. Biss Anal.Chern., 51 (1979) 844.

[33] G. Sposito, L.J. Lund and A.C. Chang, Soil. Sci.Soc. Am. J., 46 (1982) 260.

[34] W.P. Miller and W.W. McFee, J. Environ. Qual., 12 (1983) 29.

[35] R. Psenner, R. Pucsko and M. Sager, Arch. Hydrobiol. Suppl.. 70 (1984) III.

[36] L.M. Shuman and W.L. Hargrove, Soil. Sci. Soc.Am. J., 49 (1985) 1117.

[37] M. Kersten and U. Forstner, Water Sci. Technol., 18 (1986) 121.

[38] H. Zeien and G.W. Brummer, Mitt. Dl. Bodenkundl.Ges., 59 (1989) 505.

[39] A.V. Hirner, K. Kritsotakis and H,J. Tobschall, Appl. Geochem., 5 (1990) 491.

Tableau 5.1:Les procédures d'extraction séquentielle utilisées pour les sols et les sédiments (Das et al, 1995).

5.8 Les procédures d'extraction séquentielles spécifiques de quelques métaux

Quand l'objet n'est pas l'analyse complète du sol ou du sédiment, mais l'étude de spéciation des métaux-trace, on peut utiliser des procédures différentes. Ci-après, sont cités quelques exemples.

L'extraction séquentielle du Cd peut être effectuée avec H_2O, $CaAc_2$, NaAc, NaOH et citrate de Na (Viereck et al.1989 , in Das et al., 1995).

Les espèces du Cu peuvent être extraites séquentiellement en utilisant $CaCl_2$, HAc, $K_4P_2O_7$, le tampon d'oxalates à HF (Mc Laren et al.,1973, in Das et al., 1995).

L'extraction de l'Al peut être effectuée en traitant les sols avec $CaCl_2$ et avec HCl (Gibson et al., 1991, in Das et al., 1995).

Pour le Sn, une possible séquence de lixiviation consiste dans le traitement avec l'éthanol, NH_2OH ; HCl/HAc, le tampon d'oxalate, $KMnO_4/HNO_3$, NH_4I et l'acide tartrique.

L'extraction de l'As inorganique (As^{3+} et As^{5+}) dans les sols et les sédiments a été reportée par différents travaux (Bombach et al.,1994 ; Soto et al.,1994 in Das et al., 1995). La méthode consiste en l'extraction avec HNO_3 60%.

Une autre méthode pour l'As a été développée par Takamatsu et al.(1982, in Das et al., 1995). Elle permet de déterminer la quantité de composés de l'As parmi lesquels l'arséniate, l'arsénite, le monomethyl arséniate et le dimethyl arséniate. La méthode consiste en l'extraction séquentielle avec HCl, HCl /KI, le benzène et H_2O/H_2O_2.

5.9 Les limites des techniques d'extraction sélective

Les extractions chimiques sélectives en tant que méthodes de caractérisation des métaux liés à différentes phases particulaires font souvent l'objet de critiques. La spécificité et la reproductibilité des procédures sont liées aux propriétés chimiques des échantillons. Les résultats sont donc influencés par des facteurs expérimentaux comme le choix des agents, le temps d'extraction, le rapport entre le réactif et le sédiment et la concentration des réactifs (Gomez Ariza et al., 2000). Par conséquent, les distributions de métaux en traces qui sont les résultats de ces procédures sont des mesures opérationnelles.

Les problèmes les plus graves des procédures d'extraction multiple sont le manque de sélectivité des réactifs et la réadsorption et la redistribution possible des métaux solubilisés sur d'autres fractions (Gomez Ariza et al., 2000). A cause de la sélectivité incomplète, un réactif désigné à dissoudre une phase peut aussi attaquer une autre et donc conduire à la surestimation des métaux extraits. La dissolution incomplète de certaines phases et les changements de pH peuvent induire des réadsorptions et des redistributions.

La méthode parallèle permet de s'affranchir de certains inconvénients inhérents aux extractions séquentielles parmi lesquels : le possible changement de la spéciation d'un élément au cours des étapes successives d'extraction et de rinçage de l'échantillon après chaque étape et les risques multiples de contamination de l'échantillon par l'utilisation successive de réactifs (Audry, 2003).

En dépit de toutes les réserves et critiques exprimées à l'encontre des extractions sélectives, elles restent la méthode la plus répandue pour étudier la spéciation des métaux particulaires et estimer leur mobilité et leur biodisponibilité dans l'environnement malgré leurs limites (Audry, 2003).

5.10 Vers une standardisation des procédures d'extractions sélectives

Comme on l'a déjà vu, la procédure proposée par Tessier et al. (1979) est la plus largement utilisée et un grand nombre d'autres schémas ont été proposés. A ce propos, le manque d'uniformité des différentes procédures d'extractions (séquentielles ou parallèles) ne permet pas une comparaison des résultats, donc la nécessité d'une procédure standardisée pour l'étude de la spéciation chimique dans les sols et les sédiments.

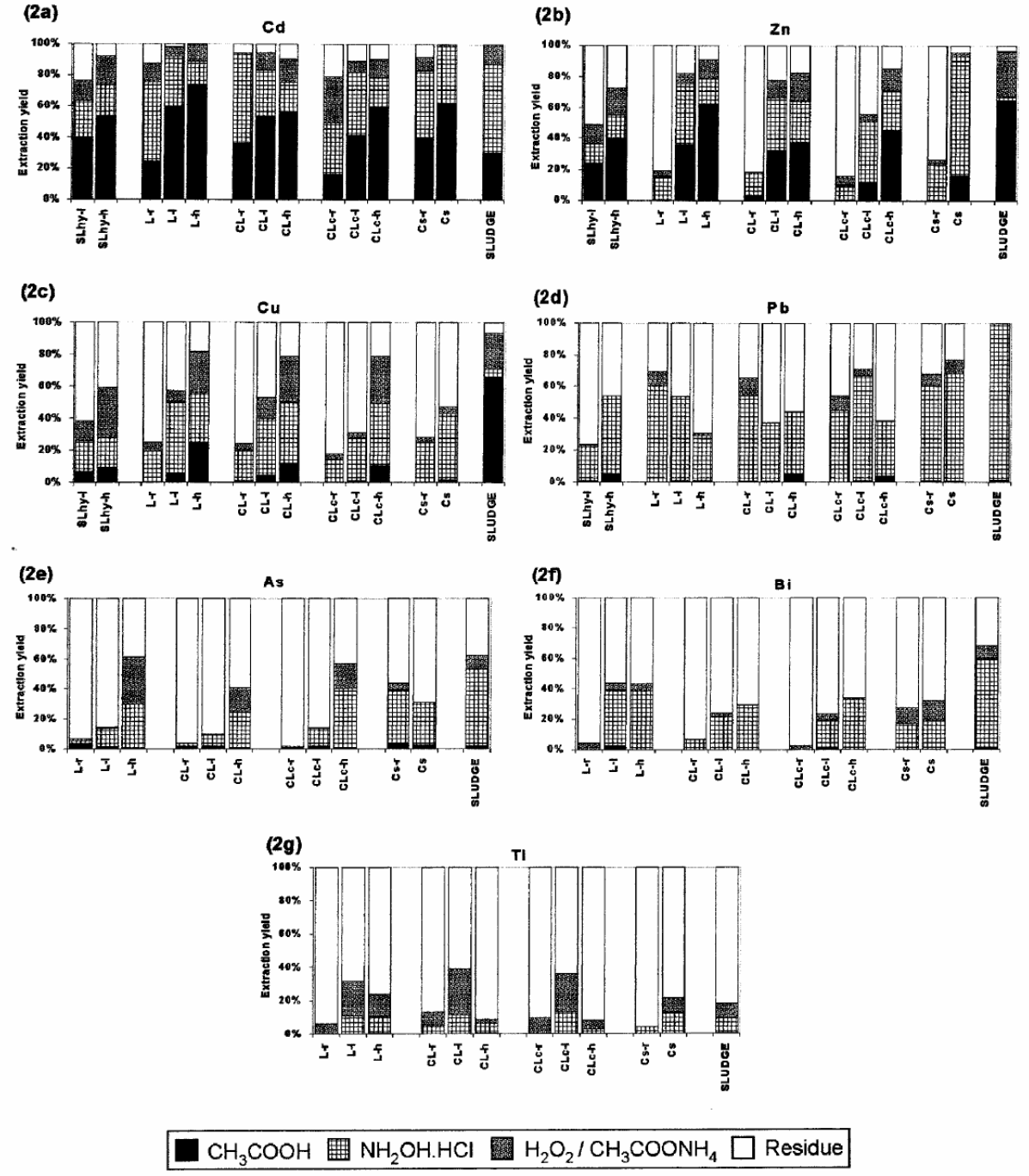
Ainsi, la standardisation des procédures et la préparation de matériels certifiés restent problématiques dans le développement des études des spéciations en raison de la grande diversité des matrices des échantillons naturels étudiés et de l'objectif recherché. L'interprétation des résultats obtenus à l'aide des extractions sélectives ne doit pas se faire en fonction des fractions minéralogiques ciblées mais plutôt en fonction des réactifs utilisés pour extraire les éléments en traces liés à ces différentes phases (Audry, 2003).

5.11 La procédure d'extractions sélectives du BCR

Dans le but d'harmoniser les analyses entre les laboratoires, le Bureau Communautaire de Référence (BCR), aujourd'hui Standards Measurements and Testing Programme de la Communauté Européenne, a proposé un protocole qui est une variante en trois étapes de celui de Tessier (Ure et al 1993). En 1999, Rauret et al. ont apporté une modification de cette procédure qui est fondée sur quatre étapes :

- la première étape est une extraction avec 0.11 mol/l del'Acide Acetique de la fraction échangeable et soluble avec un acide faible ;
- la seconde étape est une extraction avec 0.5 mol/l d' Hydroxylammonium Chloride de la fraction reducible ;
- la troisième étape est la digestion avec 8.8 mol/l d'Hydrogène Peroxyde et l'extraction avec 1 mol/l d'Acétate d'Ammonium de la fraction oxydable ;
- le résiduel de la troisième étape est l'extraction avec l'eau régale de la fraction résiduelle.

Un exemple de résultat d'extraction séquentielle avec la méthode BCR modifié est illustré dans la figure 5.2 (Lopez-Sanchez et al. 2003) où on peut voir que le Cd et le Zn sont les éléments le plus mobiles car ils sont extraits déjà dans la première fraction. En général, on peut voir que les pourcentages résiduels de Cd, Zn, Cu et As décroissent avec l'augmentation du niveau de pollution. C'est la confirmation que les métaux d'origine anthropique sont plus mobiles et donc plus dangereux que ceux d'origine naturelle.



(*a*) Cadmium, (*b*) Zn, (*c*) Cu, (*d*) Pb, (*e*) As, (*f*) Bi, and (*g*) Tl distributions in sludge and soil samples. CL, clay loam; CLc, calcareous clay loam; Cs, saline clay; -h, highly contaminated soil; L, loam; -l, low-level contaminated soil; -r, noncontaminated reference soil; SLhy, hydromorphous sandy loam.

Figure 5.2 Les résultats d'extraction séquentielle avec la méthode BCR modifié (Lopez-Sanchez et al. 2003).

5.12 Une approche simplifiée pour la standardisation: l'extraction à simple étape

Les procédures à simple réactif fournissent une méthode empirique pour l'évaluation de la biodisponibilité des polluants du sol par le prélèvement des plantes. Les agents chélatants et les acides forts extraient des métaux en espèces moins disponibles. Tout ça a porté au développement de méthodes d'extraction qui utilisent des solutions moins agressives, comme les sels neutres (Lopez-Sàncez et al., 2003). Ces solutions sont souvent appelées réactifs faibles ou moyens et sont constituées par des solutions salines « un-buffered » qui dissolvent principalement la fraction d'échange cationique. Différentes études justifient l'utilisation de ces solutions pour estimer la disponibilité des métaux dans le sol et pour définir les valeurs guides pour l'évaluation du risque (Lebourg et al., 1998 ; Aten et al., 1996 in Lopez-Sànchez et al., 2003).

Le problème majeur pour les méthodes d'extraction simple (appelée aussi digestion ménagée) est le manque d'uniformité dans les procédures utilisées et la nécessité de définir opératoirement les résultats comme pour les procédures d'extractions sélectives aussi. Trois méthodes ont été standardisées en trois nations européennes qui utilisent ces solutions salines (Lopez-Sàncez et al., 2003):

- 0.01 m/l $CaCl_2$ aux Pays Bas ;
- 0.1 m/l $NaNO_3$ en Suisse ;
- 1 m/l NH_4NO_3 en Allemagne.

Le Standards Measurements and Testing Programme de la Communauté Européenne a indiqué les valeurs des métaux extraits avec ces trois solutions salines dans certains sols qui présentent une pollution particulièrement grande (Lopez-Sàncez et al., 2003).

La procédure d'extraction avec 0.01 m/l $CaCl_2$ parait la meilleure méthode pour la détermination de la mobilité du Cd, Cu, Pb et Zn dans les sols puisque cette procédure présente une capacité d'extraction appropriée et utilise la plus basse concentration des sels (Lopez-Sàncez et al., 2003).

Un autre réactif simple proposé est le Coca-Cola (Simon, 1999 in Kabata-Pendias, 2003). Le composant actif dans le Coca-Cola est l'acide phosphorique qui, comparé au DTPA dissout 27% du Fe, 38% de Cu, 86% de Zn et 165% de Mn par rapport au même DTPA.

L'ISO (International Standard Organisation) a standardisé une procédure d'extraction par l'eau régale (ISO 11465 : 1995 - Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia) et d'autres procédures d'extraction sont en cours d'élaboration (ISO/WD 16772 – Soil quality – Determination of mercury in aqua regia soil extracts) (BRGM 298, 2001).

5.13 La digestion totale

La méthode de la digestion totale à étape unique avec HF ou HCl est l'approche la plus commune pour déterminer la quantité totale des éléments majeurs et des métaux traces qui sont récupérable dans un échantillon. Une fois que cette méthode est appliquée, une éventuelle fraction résiduelle n'a aucun intérêt toxicologique parce qu'elle ne sera jamais disponible.

Les acides hydrofluoriques sont utilisés pour casser la structure cristalline du Si et pour libérer le métal piégé dans cette structure. La procédure s'effectue à haute température et souvent des fours à micro-ondes sont utilisés car ils augmentent la sécurité et réduisent le temps de digestion. US EPA a codifié trois procédures de digestion à micro-ondes (US EPA 1997 in Peijnemburg et al., 2003) : HNO_3, HNO_3-HCl, HNO_3-HCl-HF.

L'ISO a travaillé à une procédure d'extraction par digestions (BRGM 298, 2001) : ISO/DIS 14869-1 – Soil quality – Extraction of total trace elements. Part I: Digestion with hydrofluoric and perchloric acids.

5.14 La tritation acide

Une méthode d'extraction à réactif unique (mais plus « fine » que les méthodes à étape uniques) est la tritation acide du sédiment par l'acide chlorhydrique 1N à des volumes croissants qui mesure successivement le pH et la concentration des différents éléments libérés des solutions correspondantes. Cette méthode évalue la quantité des espèces métalliques qui se trouvent dans les sédiments par la mesure de la quantité de métal se libérant en fonction de l'augmentation des niveaux d'acidité par ajout de HCl. La méthode de la tritation acide fournit de nombreuses informations concernant la réactivité, la mobilité et la spéciation des métaux traces en combinaison avec les éléments majeurs. Avec l'analyse de ceux-ci, la tritation acide permet de déterminer les phases minéralogiques qui sont attaquées par l'acide. Cette procédure fournit aussi une bonne estimation du risque lié au début de mobilisation des métaux aux variations du pH environnemental. La méthode de la tritation acide nécessite une digestion totale des échantillons pour déterminer les concentrations totales des éléments majeurs et des métaux traces (Bouezmarni, 2002). Les informations sur la spéciation sont obtenues par la comparaison des courbes d'extractions (% métal extrait en fonction du pH) (figure 5.3, Petit 2004), et par la comparaison des pourcentages d'extraction des éléments en traces et des éléments majeurs (figure 5.3, Petit 2004).

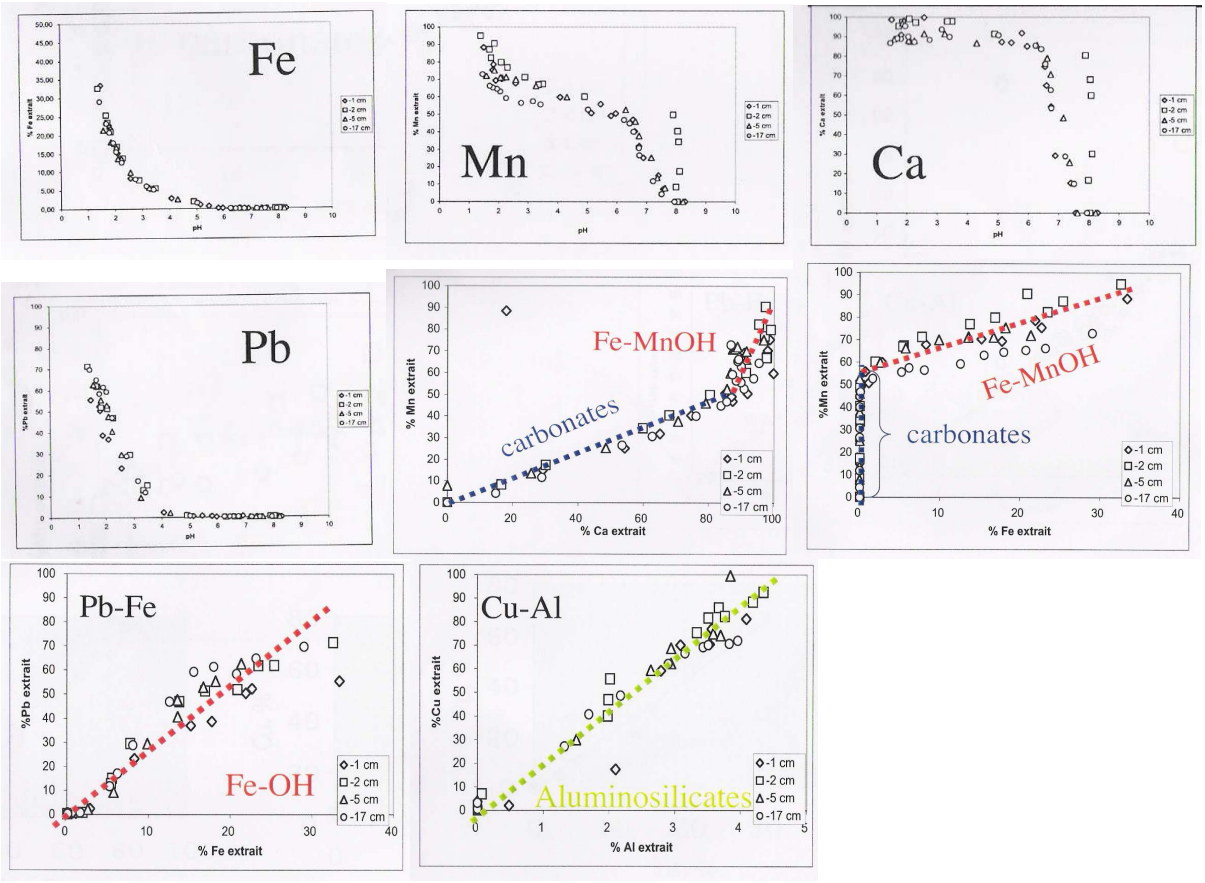


Figure 5.3 Les résultats de la tritation acide (Petit 2004).

CHAPITRE 6 : L'ANALYSE DE SPECIATION DES ELEMENTS EN TRACES

La spéciation d'un métal en trace comprend la détermination de la forme chimique (espèce) du métal et les associations chimiques, les liaisons chimiques entre anions et cations en solution et dans la matrice, l'évaluation des ions métalliques libres, l'état d'oxydation, les complexes organiques et inorganiques et les composés organométalliques. Le devenir des éléments en traces dans les sols est essentiellement commandé par des processus d'incorporation dans des phases solides et/ou à la surface de ces solides minéraux, colloïdes, polymères, micro-organismes et est étroitement reliée aux propriétés physico-chimiques fondamentales du métal (partition entre liquide et solide et liquide à gaz). Dans une analyse de spéciation, une attention particulière doit être portée a l'étude de différentes phases porteuses, puisqu'il est bien établi que les éléments en traces contenus dans la matrice cristalline des minéraux sont moins disponibles (i.e. moins susceptibles d'être mobilisés dans la phase dissoute) que ceux présents sur les sites superficiels d'adsorption des particules et qu'ils sont liés aux carbonates et à la matière organique.

Après avoir vu dans le chapitre précédent les différentes méthodes d'extraction des métaux présents dans les différentes phases, on effectue l'analyse chimique afin de mesurer la pollution du sol par la mesure de la concentration du contaminant (masse de contaminant par unité de masse du sol, mg/kg ou µg/kg de matière sèche) dans le sol. Dans ce chapitre, nous examinerons à cette fin plusieurs techniques d'analyse des éléments en traces. En effet, il y a différentes manières d'analyser le sol qui correspondent à différentes préoccupations environnementales et scientifiques. Ces différentes manières donnent des résultats différents. Elles sont toutes valables à la condition d'interpréter les résultats d'analyses en tenant compte des limites de quantification et de détection qui varient selon le laboratoire, son équipement et son savoir-faire, avant d'être confrontés aux valeurs de concentration figurant dans la réglementation et les normes. Pour évaluer la toxicité de ces substances, les laboratoires doivent déterminer, de plus en plus, non seulement la teneur totale de chaque élément, mais aussi la forme chimique de chaque élément.

6.1 Les méthodes directes de spéciation

Dans les méthodes directes de spéciation, les composants du sol et des sédiments qui dérivent de la phase d'extraction sont soumis directement à la phase d'analyse. Ils comprennent les méthodes isotopiques, les méthodes électrochimiques et les techniques d'absorption et de diffraction des rayons X.

Les méthodes isotopiques

La détermination de la composition isotopique d'un élément avec des isotopiques multiples est aussi utilisée comme analyse de spéciation. La composition isotopique d'un élément peut varier naturellement à cause du d'une désintégration radioactive ou du fractionnement cinétique de masse. La production d'isotopes stables, artificiels, radioactifs ou enrichis permet leur usage comme standard interne optimal pour un certain élément ou pour son espèce avec une propriété chimique environ identique. Une révision détaillée de l'usage des traceurs isotopiques pour l'investigation des sources, des parcours et de la biodisponibilité des espèces métalliques est fournie par Klane et Blum (2003, in Caruso et al., 2003).

La composition isotopique pour des systèmes d'isotopes naturels radiogéniques est une fonction du rapport des noyaux mères et filles et de la période de temps après qu'ils ont

été mêlés aux systèmes géologiques en fonction des constants des désintégrations radioactives (Faure, 1986, in Caruso et al., 2003). Selon le système isotopique et les échelles de temps géologique, les variations isotopiques peuvent être très amples (U-Pb) ou très petites (Nd-Sn) (Faure, 1986). L'exemple les plus éclatant pour la toxicité des métaux lourds est le système (U-Pb). Selon l'origine géologique du Pb, de déposition des minéraux souterrains ou d'un substrat naturel, les compostes du Pb peuvent avoir une composition isotopique très différente qui peut être utilisée pour tracer et quantifier les sources (Shirata et Patterson, 1980, in Caruso et al., 2003). La signature isotopique du Pb a été utilisée dans plusieurs études pour tracer la contamination du Pb des dépôts, des sols, des eaux superficielles de la flore et faune et de l'espèce humaine (Shirata et Patterson, 1980 ; Widmer et al., 2000 ; Labonne et al., 2001, in Caruso et al., 2003).

L'usage des isotopes artificiels stables ou radioactifs représente la plus commune application de la spéciation isotopique. Les espèces étiquetées isotopiquement sont la meilleure façon pour évaluer la récupération et la transformation des espèces pendant l'analyse de spéciation. L'usage des isotopes stables enrichis offre de nombreux avantages par rapport à ceux qui sont réactifs. Les mesures de sécurité des laboratoires peuvent être minimalisées et des permis spéciaux ne sont pas nécessaires. L'instrumentation pour l'analyse des isotopes radioactifs implique habituellement l'usage des contacteurs *beta* et *gamma* et des étincelles (Shamaev, 1987, in Caruso et al., 2003).

L'analyse des isotopes stables lourds (Cu, Zn, Fe, Cd, ...) est actuellement réalisée par spectrométrie de masse; l'instrument de pointe utilisé aujourd'hui est un spectromètre de masse à multi-collection et plasma induit (MC-ICP-MS).

Les méthodes électrochimiques

Les techniques voltamétriques ou polarographiques peuvent être utilisées pour faire la spéciation des complexes métalliques labiles et stables en solutions aqueuses. Les méthodes électrochimiques sont utilisées pour caractériser plusieurs complexes et espèces métalliques dans les eaux naturelles (Town et Filella, 2000, in Caruso et al., 2003).

Les techniques d'absorption et de diffraction des rayons X

Pour caractériser chimiquement certains composants métalliques en échantillons solides, on utilise les techniques d'absorption et de diffraction des rayons X:

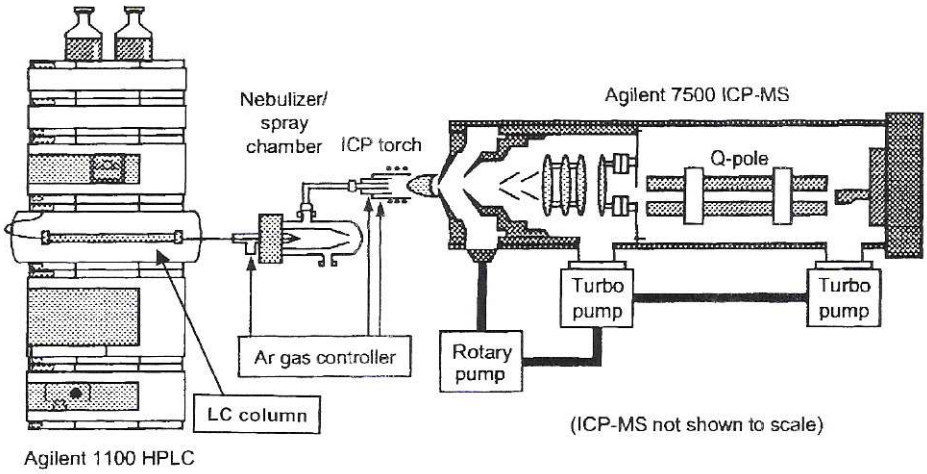
- Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS);
- X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES);
- X-ray diffraction (XRD) microprobe analyses
  (Kim et al. , 2001; Bostick et al., 2001 ; Calmano et al., 2001 in Caruso et al., 2003).

6.2 Les méthodes de spéciation combinées

Dans les méthodes de spéciation combinées, les résultats de l'extraction sont soumis d'abord à une phase de séparation suivie par une phase d'analyse. Il y a différentes techniques de séparation qui seront décrites ensuite. La phase d'analyse est réalisée normalement par des méthodes de spectrographie. La méthode de spectrographie la plus diffuse est l'inductive couple plasma spectrométrie (ICP-S), en particulier du type masse spectrométrie (ICP-MS).

Le choix de la technique de séparation appropriée est déterminé par les propriétés physiques et chimiques de l'ion analysé (volatilité, charge et polarité). Au contraire, la technique de détection et analyse est déterminée par la quantité de l'ion analysé dans l'échantillon.

ICP-MS est la technologie préférée dans l'analyse des éléments pour une grande variété des échantillons des sols et des concentrations de l'ordre des ppm ou ppt. La technique ICP-MS est souvent couplée à la technique de chromatographie liquide (LC) comme le montre l'exemple de la figure 6.1 où le premier appareil LC effectue la séparation pendant que le deuxième ICP-MS l'analyse (Caruso et al., 2003)



Fiure 6.1 Schéma d'un système de spéciation combinée avec séparation HPLC et analyse ICP-MS (Caruso et al., 2003).

6.3 Les méthodes d'analyse et les détecteurs d'espèces

Il y a deux groupes de détecteurs : les sélectifs (d'un élément) et les non sélectifs.

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS)

L'AAS est un système de détection sélective d'éléments relativement peu coûteuse. L'intensité d'une source lumineuse émettant un faisceau à la longueur d'onde de résonance de l'élément à analyser est focalisée dans un milieu contenant les atomes de l'élément à l'état fondamental. Il y a différents systèmes AAS: flamme AAS (FAAS), cold vapeur AAS (CVAAS), hybride génération AAS (HGAAS) et four graphite AAS (GF-AAS).

En absorption atomique flamme, l'énergie thermique nécessaire pour dissocier les composants chimiques en solution en atomes libre est fournie par une flamme acétylène-air ou une flamme acétylène-protoxyde d'azote.

En absorption atomique à four graphite, cette énergie pour produire les atomes est fournie dans un four contenant un tube graphite. Dans ce cas, le rendement d'atomisation beaucoup plus élevé que dans une flamme permet l'analyse des éléments métalliques à l'état en traces (BRGM 298, 2001), figure 6.2 (Manahan, 1984). Le FAAS a des niveaux de détection trop élevés pour des études de spéciation environnementale ou physiologique.

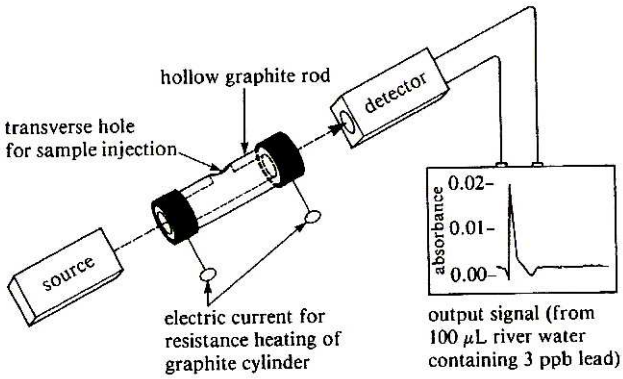


Figure 6.2 Le schéma d'un système GF-AAS (Manahan, 1984).

CVAAS et HGAAS usent la dérivation sélective pour la séparation des matrices et la détection des espèces respectives. La réponse du détecteur est fortement dépendante des espèces et est souvent compromise par les interférences. Le GF-AAS n'est pas normalement couplé à une phase de séparation avec chromatographie liquide (LC). Pour ces limitations, les systèmes AAS sont moins utiles aux investigations de spéciation même s'ils sont quelques fois utilisés quand les concentrations sont hautes.

La spectrométrie de fluorescence atomique (AFS)

AFS est une méthode populaire pour la spéciation du Hg et la spéciation de As, Se, Sn, Bi, Te, Ge, Pb, Sb. Il demande le couplement de la préparation et la séparation des échantillons avant la détection AFS. La spectrométrie de fluorescence atomique est basée sur la détection de la florescence qui se produit à l'excitation des lignes de résonance de ces éléments par des photons de la source lumineuse ; au lieu de mesurer le signal résultant de l'absorption lumineuse, on mesure celui de l'émission provenant du retour des atomes à l'état fondamental. On peut attendre des niveaux de détection très bas puisque, pour ces éléments, la fluorescence comme mécanisme de décadence d'énergie implique une détection hautement spécifique. Le détecteur de fluorescence est plus sélectif et plus sensible que le détecteur UV. La détection est souvent effectuée avec des vapeurs d'Hg (mercure atomique).

Le plasma à couplage inductif avec spectrométrie de masse (ICP-MS) et le plasma à couplage inductif avec spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES)

.

L'ICP est une source à haute température qui atomise et ionise les espèces variées métalliques. Le plasma se forme avec une torche au quartz formée de trois tubes de quartz concentriques avec de l'argon qui le traverse à différentes vitesses de flux. Un champ à haute fréquence fournit l'énergie pour le mouvement du plasma d'argon et le plasma transfère l'énergie aux ions analysés par excitation et ionisation figure 6. 3 (Manahan, 1984) et figure

6.1 (Caruso et al., 2003). La détection peut s'effectuer soit par spectrométrie d'émission atomique (AES), soit par spectrométrie de masse (MS).

Le grand avantage de l'ICP-AES est la capacité de détection multiéléments et sa grande sensibilité. La source d'excitation typique est ICP pour avoir une interférence chimique minimale à cause de la haute température du plasma. L'introduction des échantillons s'effectue au travers d'un nébulisateur et d'une caméra spray.

L'AES présente plusieurs inconvénients. En particulier, les spectres d'émission sont très riches en raies, ce qui augmente les risques d'interférences et donc d'erreurs. Des exemples des résultats d'analyses avec ICP-MS sont montrés en figures 6.4 et 6.5(BRGM, 298, 2001).

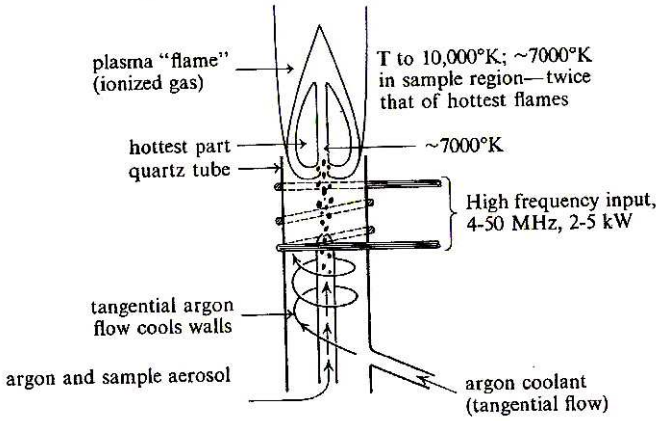


Figure 6.3 Le diagramme schématique d'un ICP (Manahan, 1984)

Le plasma à couplage inductif spectrométrie de masse (ICP-MS) est aujourd'hui la technique préférée pour une analyse totale des éléments en traces avec différents types d'échantillons et diverses valeurs de concentration. L'ICP-MS offre, en outre, des basses limites de détection, une capacité d'analyse multi-élémentaire, des niveaux d'interférence physico-chimique très faibles, des hauts volumes et la capacité d'effectuer l'analyse d'isotopes et des analyses simultanées.

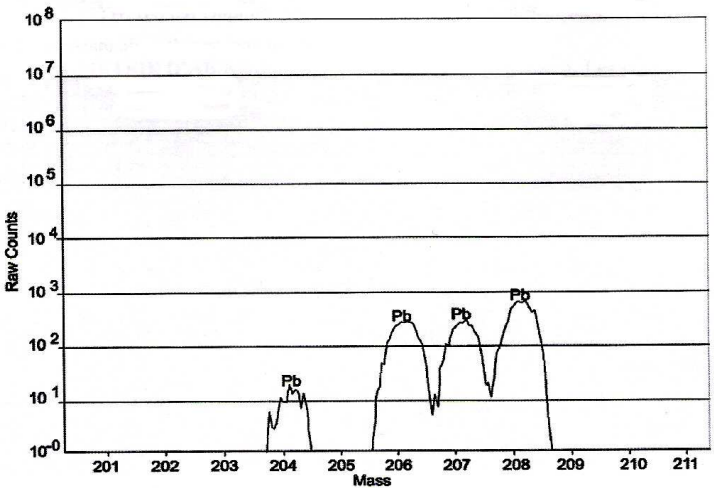


Figure 6.4 Le spectre de masse sur un échantillon de sol en ICP/MS pour l'élément Plomb (isotopes 204-206-207-208) (BRGM, 298, 2001)..

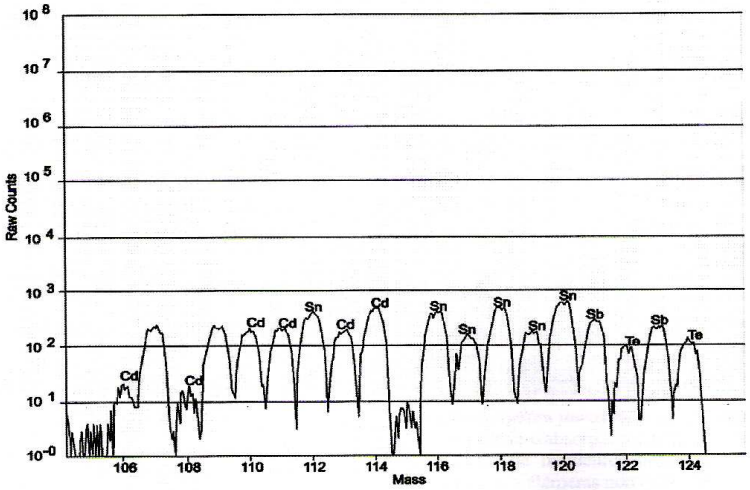


Figure 6.5 Le spectre de masse sur un échantillon de sol dans l'intervalle 105 -125 unités de masse atomique (BRGM, 298, 2001)..

L'electro spray mass spectrometry (ESI)

Electro spray mass spectrométrie (ESI) est un système de détection non-sélectif d'un élément. L'électro spray ionisation est un processus qui préserve les espèces moléculaires intactes dans des circonstances optimales. ESI est adapté pour des vitesses de flux très basses. Il est basé sur l'évaporation ionique où les ions analysés chargés sont transférés à une phase gazeuse. Le succès de cette méthode est basé sur la capacité de produire des ions à charges multiples à partir d'espèces à haut poids moléculaire comme les protéines qui contiennent les métaux. Il permet donc l'analyse des composés avec un poids moléculaire très grand.

ESI-MS permet d'être couplé aux séparations LC et CE pour former une technique d'analyse très importante. Les problèmes de l'ESI sont liés au fait que l'ensemble ion solvant peut séparer le signal qui provient d'une espèce en signaux multiples, dégradant les limites de détection.

La spectrométrie UV-visible

Le spectromètre UV visible est l'autre système de détection non spécifique (multiéléments). Il est basé sur l'observation de l'émission des rayons X de la part des électrons provoquée par un bombardement avec radiation X, gamma ou avec protons. Les rayons X émis sont caractéristiques des atomes. L'analyse des longueurs d'onde donne une analyse qualitative, l'intensité de la radiation, une évaluation quantitative (figure 6.6, Manahan, 1984)

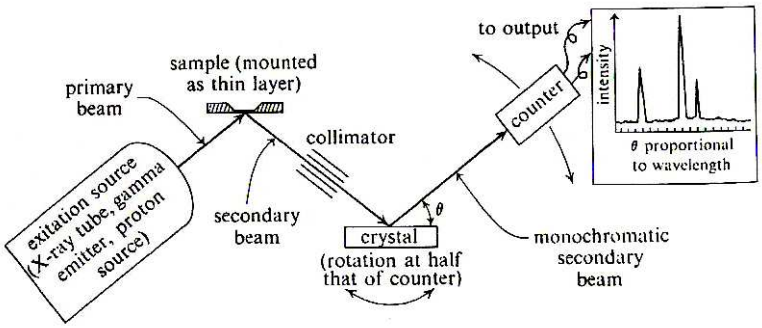


Figure 6.6 La spectromètre à rayons X (Manahan, 1984).

Les problèmes principaux de la spectrométrie UV sont la sensibilité du détecteur et le manque de sélectivité lors de l'analyse d'échantillons complexes. Plusieurs espèces élémentaires présentes au niveau ppm ou plus bas peuvent s'échapper. Ensuite, la détection de l'absorption indirecte UV est souvent une méthode plus versatile pour la détection universelle des espèces métalliques qui ont été séparées avec la technique CE. La sensibilité est relativement basse.

6.4 Les techniques de séparation

Les techniques de séparation incluent la chromatographie en phase gazeuse (GC), la chromatographie liquide (LC) et l'électrophorèse capillaire (CE).

6.4.1 La chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une technique de séparation qui permet l'analyse directe de composés volatiles, thermostables et semi-volatiles. Elle est la méthode chromatographique la plus utilisée pour l'analyse des polluants organiques dans les sols (pesticides organochlorés).

La GC est basée sur le principe suivant : une mixture de matériel volatile est transportée par un gaz, elle passe à travers une colonne qui contient un absorbant. Le temps employé par le composant volatile à traverser la colonne (longueur 10-50m, diamètre 0x2-0x7 mm) est différent selon le type de composant. La mesure (avec un détecteur) des temps de sortie de la colonne permet d'établir les composants présents (figure 6.7 Manahan, 1984).

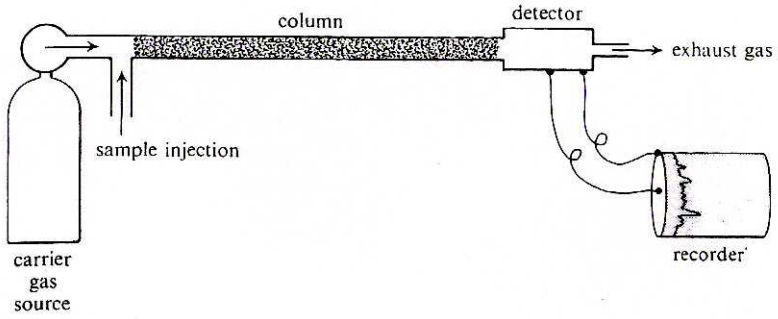


Figure 6.7 La chromatographie en phase gazeuse (Manahan, 1984).

La combinaison du GC avec ICP-MS est devenue une bonne méthode pour la spéciation des composants organons métalliques en échantillon environnemental complexe. Le mode d'ionisation le plus couramment utilisé est alors l'impact électronique. Les composés sont identifiés en comparant les spectres des composés d'intérêt avec des spectres de référence contenus dans la bibliothèque de spectres. Ces échantillons requièrent un haut pouvoir résolutoire du GC, la sensitivité et la spécificité du ICP-MS. En tout cas, coupler GC et ICP-MS n'est pas aussi facile que coupler LC et ICP-MS. Il y a différentes limites. La principale est que les ions analysés doivent être maintenus dans la phase gazeuse pendant le transport du GC au ICP-MS pour éviter des effets de condensation. En plus, le flux de gaz qui sort du GC est en général très bas. Pour cette raison, plusieurs études sur l'utilisation du GC-ICP-MS s'adressent à la construction et au développement d'une interface appropriée entre les deux systèmes (Kim et al. , 1992 ; Encinar et al., 2001 ; Montes - Bayan et al., 1999, , in Caruso et al., 2003).

6.4.2 La chromatographie liquide (LC)

La chromatographie liquide (LC) est une évolution de la chromatographie en phase gazeuse. Elle permet d'utiliser une phase mobile liquide et une colonne plut petite que la chromatographie en phase gazeuse. Le schéma est similaire a la figure 6.7, à l'exception que le réservoir de solvant et qu'une pompe à haute pression remplacent la source de gaz et le régulateur. Le LC offre le grand avantage que le matériel à analyser ne doit pas être vaporisé. Ca évite donc, une étape qui peut être critique. (Manahan, 1984). Les derniers modelés de LC sont appelés High Performance Liquide Chorographie (HPLC) (figure 6.1).

La chromatographie liquide (LC) permet de séparer, à température ambiante, des composés polaires en utilisant une phase mobile de type eau-méthanol ou acétonitrile-eau. Par conséquent, la LC est complémentaire de la GC, car elle permet l'analyse de composés polaires, non volatiles et/ou thermolabiles qui ne peuvent pas être directement analysés en GC.

Les techniques de chromatographie liquide sont utilisées pour l'analyse des herbicides dans les sols. Le type de LC utilisé est déterminé par la polarité relative, la solubilité et le poids moléculaire des espèces qu'il faut analyser. Le couplage de la LC avec la spectrométrie de masse (LC-MS) est désormais une technique robuste pour l'analyse des composés polaires.

Il y a différents types de chromatographie liquide qui incluent reverse phase, ion-pair, ion exchange size exclusion et chiral LC.

La chromatographie reverse phase (RP)

Les termes « normal phase » et « reverse phase » décrivent les polarités de la phase mobile et stationnaire. La « reverse phase » LC (RP-RC) est maintenant la technique la plus populaire de partition chromatographique à coupler aux détecteurs ICP-MS. Des applications de la séparation RP-LC avec des analyses ICP-MS sont illustrées dans le **tableau A.4 en annexe**.

La chromatographie reverse phase ion-pair

La chromatographie reverse phase ion-pair est une modification de la RP-LC. Elle a la capacité de séparer les composés ioniques et non ioniques par l'addition d'un réactif ion-pair (couplement ionique) à la phase mobile de la RP. Le réactif ion-pair a un groupe de tête polaire et une queue non polaire. Certains types de réactifs non polaires sont les sels tetralkylonmoniu, les sels triethylalkyl ammonium, ou des anions comme des alkylsulfanates. Le **tableau A.4 en annexe** fournit aussi une sélection des espèces qui ont été séparées et quantifiées en utilisant RP-ion pair LC.

La chromatographie à échange ionique

L'échange ionique est le processus par lequel un ion analysé et un ion de la phase mobile rentrent en compétition avec des ions des groupes fonctionnels des charges opposées sur la phase stationnaire. Au moment de l'injection, les ions de la phase mobile sont unis avec les contre- ions du groupe fonctionnel. Donc, la neutralité électrique est maintenue. Après l'injection de l'analysé, ces ions sont en compétition avec les ions de la phase mobile pour les sites des groupes fonctionnels. La séparation des ions analysés (les espèces différentes) a lieu quand l'espèce en analyse remplace les ions de la phase mobile. Puisque les différents ions analysés sont retenus en quantité plus ou moins grande sur la colonne, une séparation a lieu. Les ions davantage retenus bougent plus lentement au travers de la colonne. Cette séparation

dépend du pH et peut être influencée par des agents chélates (Caruso et al., 2000). L'élément plus étudié par l'échange ionique est l'arsenic.

Dans la chromatographie à échange ionique, on peut utiliser, pour la phase stationnaire, une résine écangueuse d'ions, contenue dans la colonne. Petit (2004) a étudié l'utilisation de résine AG (grade analytique) pour la spéciation de Cu, Zn et Fe.

Le **tableau A.5 en annexe** montre des applications spécifiques de la détection LC avec chromatographie à échange ionique et l'analyse ICP - MS (Caruso, Montes, 2003).

La chromatographie « size exclusion »

Pour séparer les composants avec un haut poids moléculaire, comme les protéines et les polymères, la size exclusion chromatographie (SEC) est utilisée. Les molécules d'une certaine dimension se diffusent dans un réseau uniforme de pores. Les molécules plus grandes de la dimension des pores ne sont pas retenues dans la colonne. Au contraire, celles de dimension plus petite peuvent se diffuser dans les pores et sont donc retenues en grande ou petite partie selon la dimension. Le couple SEC-ICP-MS est la technique la plus utilisée pour la sélection initiale des échantillons inconnus surtout quand les espèces contenants des macromolécules sont présentes.

La chromatographie liquide chirale

Un chiral est un composant avec un atome de carbone qui a quatre groupes différents autour de lui. Puisque l'orientation des groupes autour de l'atome central peut varier, différentes « enontiomeri » du composé existent. Le chiral LC est souvent accouplé avec ICP-MS (Mendez et al ., 1998, in Caruso et al., 2003).

6.4.3 L'électrophorèses capillaire (CE)

La CE représente la troisième technique de séparation. L'électrophorèse capillaire CE a la capacité de séparer une vaste gamme d'ions analysés à partir de grosses biomolécules jusqu' aux petits ions inorganiques. Elle peut séparer des ions positif et négatifs en même temps avec une haute efficience de séparation (Londers, 1997, in Caruso et al., 2003). Les autres avantages par rapport au LC sont la possibilité d'utiliser des échantillons du volume des nano litres, l'usage d'une petite quantité des rageants et le prix bas des colonnes capillaires. Plusieurs applications pour la CE accouplée à la ICP-MS ont été reportées (Olesik et al., 1995 ; Mickalke et Schramel, 1996 ; Sutton, 1999, in Caruso et al., 2003). Le problème majeur de la CE-ICP-MS est la non reproductibilité des performances.

6.6 Une comparaison entre les méthodes de spéciations

Dans le tableau 6.1 (Caruso et al., 2003), il y a une comparaison opérationnelle entre les différentes méthodes de détection.

	AAS	AFS	ICP-OES sequential	ICP-OES simultaneous	ICP-MS quad	ICP-MS sector	ICP-MS TOF	ICP-MS MC
Investment cost	1	1	2	3	3	4	3	5
Operating cost	1	1	3	3	3	3	4	4
Required operator expertise	2	2	3	3	4	4	5	5
Portability	1–3	1–2	4–5	4–5	4–5	5	5	5
Sensitivity	2–4	2	2–3	2–3	1–2	1–2	2–3	1–3
Linear range	5	3–4	2–3	2–3	1	1	1	1–2
Robustness	4	3	1	1	2	2	2	2
Interferences	3	2–3	1–2	1–2	2–3	1–2	1–2	1–2
Multielement/transient signal	NA	NA	3–4	1	2	3	1	NA
Isotopic composition	NA	NA	NA	NA	3	2	3	1

Tableau 6.1 Une comparaison opérationnelle entre les différentes méthodes de détection (Légenda: 1, excellent; 2 très bon; 3, bon; 4, moyenne; 5, faible; NA, pas applicable) (Caruso et al., 2003)

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et la spectrométrie de fluorescence atomique (AFS) ont comme avantages principaux des prix bas en utilisation et en instruments. Ils sont faciles à utiliser et à transporter. Les problèmes plus grands pour l'AAS sont une sensibilité basse, un domaine de linéarité petit et les interférences. Pour ces raisons, l'AAS est utilisé seul quand les concentrations sont élevées. L'AFS est moins affecté par les problèmes qui concernent l'AAS en termes d'interférences ou dans les domaine de linéarité. Il possède, en outre, une bonne sensibilité. L'AFS est très utilisé pour la spéciation du Hg, As, Se, Sn, Bi, Te, Ge, Pb, Sb.

Le plasma a un couplage inductif avec spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) à des coûts moyens. Les avantages de l'ICP-AES sont sa capacité de détection multiéléments, sa sensibilité et sa reproductibilité. Il n'est pas très adapté pour une utilisation sur les terrains à cause des difficultés de transport.

Avec ICP, divers types des spectromètres de masse sont utilisés. Comme expliqué précédemment, ils ont tous des basses limites de détection, des niveaux d'interférence physico-chimique très faible, un bon domaine de linéarité, une bonne reproductibilité, la capacité d'effectuer l'analyse d'isotopes, mais aussi une transportabilité basse.

Les divers types des spectromètres de masse utilisés ont des différences liées aux coûts et à la capacité d'analyses multiéléments et aux analyses simultanées.

Les moins coûteux et les plus fréquemment utilisés sont les spectromètres de masses quadruples. Le plus coûteux mais aussi un des plus performants est le spectromètre de masse à multi-collecteurs (MC-ICP-MS) qui n'est pas utilisable pour les analyses multiéléments.

6.7 Des exemples d'études de spéciation

Dans le **tableau A.6 en annexe**, il y a le résumé de quelques méthodes de spéciation sur des échantillons de sol et de sédiments (Das et al., 1995).

6.8 Les méthodes de spéciation spécifique

La spéciation de l'arsenic

L'exposition de l'arsenic arrive surtout dans la chaîne alimentaire (nourriture de mer) dans la forme As V (arséniate). Le corps élimine l'As principalement par l'excrétion urinaire. La forme chimique de l'As influence fortement sa biodisponibilité et sa toxicité. Les espèces inorganiques sont hautement toxiques ; les formes méthylates sont généralement beaucoup moins toxiques. La spéciation est utilisée pour évaluer les risques auxquels sont exposés les êtres humains (Caruso et Monte, 2003 ; Michalke, 2003).

La spéciation du mercure

La spéciation du Hg a été pour longtemps une préoccupation. Des études de spéciation ont été faites pour un grand nombre de types d'échantillons : eau de mer, nourriture et sol. Un haut contenu organique et des conditions aérobiques dans les sédiments facilitent la methilation de l'Hg par micro-organismes. Le methilmercure est presque complètement absorbé dans l'intestin, mais seul un petit pourcentage d'Hg inorganique est absorbé. Le sélénium a un effet protecteur sur la toxicité d'Hg par la formation de certains mécanismes de protection parmi lesquels la formation d'un complexe protéique Hg-Se et une redistribution dans les tissus moins sensibles (Peakal et Burger, 2003). Dans les poissons et les oiseaux des mers, le methilmercure prédomine et dans le plancton, la majeure partie d'Hg est inorganique. Le niveau d'Hg, dans les organismes élevés dans la chaîne, peut être suffisamment haut et leur causer des effets toxiques, ou à d'autres organismes qui le consomment, y compris l'homme. Heureusement, un instrument relativement économique peut être utilisé pour l'analyse de l'Hg avec des techniques AFS qui donnent des limites de détection inférieures au ppb. LC et GC avec ICP-MS peuvent aussi être utilisés.

La spéciation de l'étain

Il est important de déterminer les différentes formes du Sn tant organiques qu'inorganiques puisque les espèces de Sn ont différents niveaux de toxicité. Une source primaire de contamination pour le Sn (dans l'eau de mer) est associée à l'usage diffus des peintures qui contiennent le Sn organique. L'étain est modérément lipophile et a la capacité de bioaccumuler. Il est rapidement dégradé par les poissons, les oiseaux et les mammifères. Ainsi, les effets néfastes sont vus à des niveaux trophiques plus bas. Puisque plusieurs Sn organiques sont suffisamment volatiles, le GC combiné à l'ICP-MS est une bonne méthode qui arrive à des niveaux de détection en dessous des pico grammes (sub-pico gram). En d'autres occasions, des études LC-ICP-MS ont aussi été faites où le Sn organique moins volatile a été dérivé en forme plus volatile.

La spéciation du sélénium

La source plus importante de Se pour la flore et la faune est dans les roches sédimentaires comme l'argile et les calcaires. Le sélénate, forme inorganique, prédomine dans les sols alcalins des régions semi-arides et le sélénite prédomine dans les sols des régions humides. Le sélénate est facilement prélevé des plantes. La biodisponibilité du Se corrélée aux hommes est due à la combustion des combustibles fossiles. En fait, le Se est hautement concentré dans la fraction du minéral qui reste après que le charbon ait brulé. Certaines plantes peuvent accumuler Se du sol et le rendre ainsi disponible pour les animaux qui le mangent. L'addition de sulfate au sol réduit le prélèvement du sélénium par les plantes, les phosphates incrémentent la concentration dans les plantes. Le Se est tant un toxique qu'un élément essentiel. Selon des espèces de Se disponible dans la nourriture, il est incorporé en protéines actives au Se ou par erreur en protéines qui transportent Se à la place du soufre (Michalke, 2003 et Caruso et Montes, 2003).

La spéciation du chrome

Le problème du Cr est que le CrIII est essentiel à la vie. Au contraire, le Cr IV est cancérigène. Les analyses de spéciation sont compliquées du fait que les équilibres CrIII, chromate/dichromate sont hautement dépendants du pH et, en plus, les deux formes sont des cations et anions. Tout ça rend la séparation difficile puisqu' habituellement, il faut convertir la forme anionique avec l'addition d'un agent comme l'EDTA. Cette approche introduit un équilibre compétitif en addition. En tout cas, les colonnes d'échange anionique sont utilisées habituellement avec un contrôle étroit de l'expérience.

La spéciation du cadmium

Le cadmium s'accumule dans les végétaux plus rapidement que dans les animaux. Seul le Cd^{2+} libre peut être accumulé. Le prélèvement du Cd varie en fonction de l'espèce des plantes. Il n'est pas virtuellement prélevé par les petits pois et les fèves. Cependant, on en trouve une appréciable concentration dans le chou fleur et dans la laitue. Il y a aussi des différences substantielles dans la concentration du Cd dans les différentes parties de la plante. En général, décroît dans l'ordre racines >feuilles >partie du fruit >graine. Le Cd est tératogène, carcinogène et possible mutagène.

La spéciation du zinc

Le Zn cause la majeure partie des dommages aux invertébrés détritivores des sols (vers de terre). Le rapport Zn/Cd dans les sols est tellement haut que le risque d'écotoxicité du Zn pour tel invertébré serait beaucoup plus grand en comparaison avec l'écotoxicité du Cd. Le prélèvement du Zn et du Cd augmente avec l'augmentation du Ph (Peakal et Burger, 2003).

CHAPITRE 7 : LA BIODISPONIBILITE

On trait ici les différents facteurs qui influencent la biodisponibilité des métaux et des méthodes pour la calculer. La toxicité des métaux lourds est maintenant généralement reconnue. Malgré ça, la connaissance de la teneur des métaux dans le sol ne suffit pas à prévoir les effets nocifs pour les écosystèmes. Les concepts de biodisponibilité et de bioaccessibilité fournissent le lien entre la toxicité intrinsèque d'une substance et sa capacité à produire des effets toxiques dans un organisme. Le terme « biodisponibilité » n'est pas utilisé de façon cohérente dans toute la littérature des métaux. La bioaccessibilité ou « biodisponibilité externe » est déterminée par la capacité des métaux d'être solubilisés et libérés par le sol, l'eau et la nourriture. Les métaux bioaccessibles sont (ou peuvent se transformer) en un état chimique biologiquement biodisponible. La « biodisponibilité interne » représente l'habilité des métaux à être absorbés et à rejoindre les organes cibles où ils exercent leurs effets toxiques (Caussy et al., 2003).

Peijnenburg (2003) considère la biodisponibilité comme un processus dynamique qui comprend trois phases distinctes:

- une phase physico-chimique qui porte au processus de désorption et qui représente la « disponibilité environnementale »
- une phase physiologique qui conduit au processus de prélèvement et qui représente la « biodisponibilité environnementale » et exige l'identification des espèces biologiques spécifiques
- une phase dite « biodisponibilité toxique » qui tient en compte la redistribution des métaux dans l'organisme et leurs effets toxiques.

Dans ce travail, le mot biodisponibilité inclut la bioaccessibilité externe et la biodisponibilité interne.

7.1 Les facteurs influençant la biodisponibilité

Quand on parle de biodisponibilité, il est nécessaire de connaître les différentes manières d'absorption des organismes spécifiques. Pour les organismes du sol à corps mou comme les vers de terre qui absorbent par le corps externe (la peau) ou par les parois de l'intestin dans le cas d'ingestion, l'absorption des métaux lourds de la solution aqueuse « eau de pore » est la route principale pour le prélèvement. Pour les plantes, la disponibilité et le prélèvement des métaux en traces sont corrélables à la concentration d'ion métallique libre dans le sol. En fait, ce dernier est souvent considéré comme l'espèce la plus toxique. Il se trouve dans l'eau de pore et il peut être absorbé (Peijnemburg et al., 1996).

Les espèces biotiques doivent être vues comme une phase active plus que passive parce qu'elles présentent des caractéristiques spécifiques comme les réponses toxiques des organes qui sont directement corrélés aux concentrations internes des organismes. La biodisponibilité porte, donc, à considérer l'exposition importante, les façons d'absorption, mais aussi les flux chimiques et les aspects dynamiques pour les espèces biologiques spécifiques parmi lesquels les processus d'accumulation dynamique, les processus de redistribution entre les espèces, de stockage, de mobilisation et d'excrétion ; les caractéristiques des organismes hôtes (« host factors ») et les facteurs abiotiques du sol parmi lesquels le Ph, la matière organique présente (acides humiques et fulviques). Les facteurs hôtes : l'âge, le genre, la taille, le poids, l'état nutritionnel, génétique et certains comportements influencent la quantité et le degré d'exposition du métal, le prélèvement,

l'absorption, la biocinétique, la susceptibilité et la toxicité (Peijenburg et al., 1996 ; Burger et al. ; 2003). Donc, la combinaison spécifique des paramètres chimiques, biologiques et environnementaux déterminent la biodisponibilité, laquelle à son tour détermine si un métal considéré avec sa concentration donnerait des effets sur l'organisme. On peut considérer, pour certains métaux, des biomarqueurs spécifiques d'exposition comme les niveaux de Pb dans le sang des enfants, le Cd et le Hg dans les urines, l'As dans les cheveux et les ongles, etc. Ces marqueurs peuvent être pris comme une mesure directe de la biodisponibilité mais avec des précautions puisque la dose absorbée ne peut pas être égale à la dose effective. La biodisponibilité de tous les métaux est aussi influencée par la présence des autres contaminants et des autres métaux. Aujourd'hui, on connaît certaines interactions parmi lesquelles Se et Hg, Ca et Pb, As et Cd (Burger et al., 2003).

7.2 L'équilibre de partition

Le prélèvement des métaux implique le passage des métaux par une membrane biologique de la part des ions métalliques libres. Par conséquent, la biodisponibilité et la toxicité des métaux sont fonction de la chimie de l'eau de pore (spéciation), laquelle détermine l'activité des ions métalliques libres. La partition du métal entre la phase solide et la solution est réglée au-delà de la spéciation par plusieurs interactions chimiques parmi lesquelles les plus importantes sont le Ph, les ligands inorganiques, la matière organique dissoute, la force ionique et l'activité des cations comme Ca^{2+} qui sont en compétition avec les ions métalliques.
Le concept d'équilibre de partition (EqP) est utilisé en général pour décrire le prélèvement des substances chimiques par les organismes et les plantes et pour prédire la biodisponibilité des métaux et donc, leurs effets toxiques (Peijnenburg et al., 2003). En fait, l'hypothèse est que la bioaccumulation dépend seule de l'équilibre thermodynamique entre les substances chimiques présentes dans l'eau de pore et les tissus des organismes et des plantes. Cet équilibre est établi par la diffusion passive sans aucun mécanisme de régulation active des concentrations à l'intérieur du corps. Le concept d'équilibre de partition implique qu'il est suffisant de mesurer le niveau de contaminant dans l'eau de pore pour prédire la concentration du contaminant dans le corps en utilisant les coefficients de partition (Kp) et le facteur de bioconcentration (figure 7.1, Peijnenburg et al., 2003). Le coefficient de partition Kp est obtenu par le rapport de la concentration des métaux dans la phase particulaire et liquide du sol avec les conditions de laboratoire en supposant que la concentration de l'eau de pore et de la phase solide sont en équilibre chimique,

$$Kp = [M]s / [M]eau$$

où [M]s est la concentration du métal dans le sol exprimée en µg/g et [M]eau est la concentration du même métal dans l'eau exprimée en µg/ml.
En multipliant donc, les concentrations chimiques des métaux dans l'eau de pore avec les cœfficients appropriés de partition, on peut prédire les effets toxiques des métaux présents dans la phase particulaire et calculer les objectifs de qualité pour les sols et les sédiments (Peijnemburg et al., 1996) (Voir aussi paragraphe 9.2)

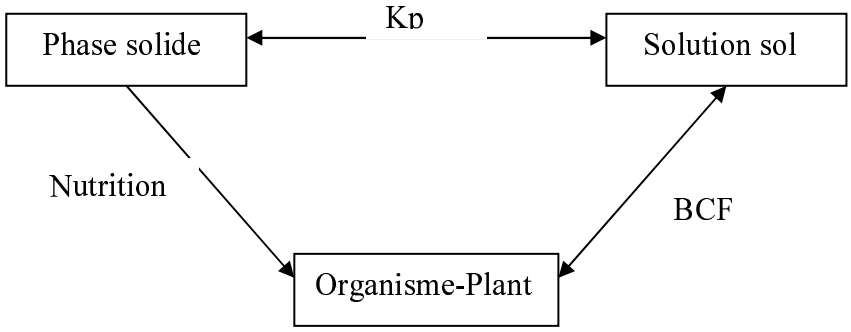


Figure 7.1 Les coefficients de partition (Kp) et le facteur de bioconcentration (Peijnenburg et al., 2003) .

Cette méthode s'applique bien en laboratoire pour expliquer l'accumulation du contaminant pour les organismes à corps mou et pour les plantes qui ne règlent pas activement les flux de métaux et de la matière organique. Il présente cependant des limites dues aux motifs suivants (Peijnenburg et al., 2003) :

- non considération de la nourriture comme une route majeure du prélèvement ;
- la validité de la méthode n'est pas démontrée pour les espèces à corps dur comme les insectes ;
- dans les conditions du champ, les contaminants sont souvent moins disponibles que ceux qu'on a calculés sur la base de l'équilibre de partitions et donc le résultat conduit à une surestimation des conditions réelles.

7.3 La technique DGT (Diffusive Gradient in Thin Films)

La technique du gradient diffusive dans les pellicules fins (DGT) est utilisée pour mesurer directement les concentrations des ions libres métalliques qui sont les plus biodisponibles. Les ions métalliques labiles sont extraits par diffusion à travers une fine pellicule d'hydrogel jusqu'à arriver à un site de liaison et de mesure. La concentration des ions libres au site de liaison est presque nulle, donc un gradient de concentration est présent sur la pellicule. DGT peut être utilisé pour évaluer la biodisponibilité des métaux dans l'environnement terrestre avec des résultats comparables aux méthodes d'extraction conventionnelles (M. Koster et al., 2005).

7.4 Le Modèle des Ligands Biotiques (BLM)

Le modèle BLM est un modèle d'équilibre chimique, avec un composant physiologique/toxicologique: le site d'action de toxicité dans l'organisme. Le BLM est utilisé pour estimer le niveau de métaux lié aux sites de toxicité et donc la réponse toxicologique. Dans le modèle sont inclus les aspects chimique, physiologique et toxicologique de la pollution par les métaux lourds. Le BLM utilise plusieurs modelés (et plusieurs algorithmes computationnels) que nous décrirons brièvement ici.

Morel (1983) a introduit un modèle dans lequel l'interaction des espèces métalliques est utilisée pour prédire le prélèvement et la toxicité des métaux. Cette méthode est appelée « free ion activity model » (FIAM). Le FIAM est largement utilisé en toxicologie aquatique et

il est en train de gagner en popularité dans l'étude des relations entre le sol et la plante. Le FIAM est un modèle conceptuel qui décrit : (1) la liaison du ion métallique libre et des autres espèces métalliques au site où la toxicité agit et (2) la compétition entre les espèces métalliques et les autres cations pour la liaison à ces sites (Janssen et al., 2003).

La compétition pour la liaison avec les sites de toxicité a été aussi étudiée par Pagenkopf (1983) qui introduit le Modèle GSIM (Gill Surface Interaction Model). Ce Modèle donne la base pour celui des Ligands Biotiques (BLM). Le BLM incorpore des notions de divers modèles d'équilibre dans un schéma unifié qui est utilisé pour calculer la distribution des métaux en forme des ions libres ou dans les complexes inorganiques et organiques. Il calcule aussi le niveau d'accumulation du métal au site de toxicité aiguë (les branchies dans le cas des poissons). Dans le modèle BLM, le tissu du site d'accumulation du métal est défini comme ligand biotique. La concentration du métal qui est associé avec le ligand biotique est calculée de la même manière que la concentration du métal qui existe en association avec d'autres ligands organiques ou inorganiques dans l'eau. Le ligand biotique rentre en compétition avec les autres ligands complexants pour la liaison du métal disponible. Le modèle conceptuel est formé par trois composants (Paquin et al., 2002) :

- la chimie de la solution et la spéciation métallique qui permettent le calcul de la concentration du ion métallique libre toxique avec le code CHESS;
- la liaison du métal toxique au ligand biotique avec le modèle et code WHAM (Tipping, 1994) ;
- la relation entre le métal lié au ligand biotique et la réponse toxique (LC_{50}).

La figure 7.2 (Janssen et al., 2002) montre que le Cu forme des complexes avec les ligands organiques et inorganiques. Par conséquent, l'activité de Cu^{2+} diminue.

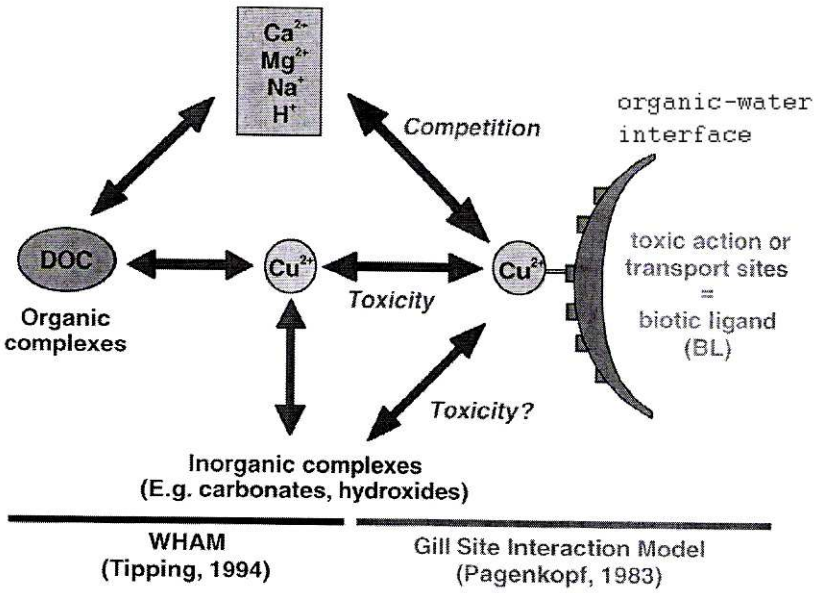


Figure 7.2 La schématisation du BLM pour le cuivre (Janssen et al., 2002).

Le Cu^{2+} et, dans certains cas, les hydroxydes de Cu et les carbonates de Cu, se lient au ligand biotique et causent la toxicité. La compétition entre le Cu et les cations (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} et H^{+}) porte à une diminution de la liaison du Cu au ligand biotique et donc, à la diminution de la toxicité.

Le modèle BLM fournit la méthode pour calculer la variation de la biodisponibilité due à la variation du Ph, de la matière organique, de l'alcalinité carbonate et de la quantité du

Ca. Il existe diverses applications du modèle BLM aux milieux aquatiques (Di Toro et al., 2001 ; Santore et al., 2001 ; De Schamphelaere et Janssen, 2002) pour différents métaux. Ces études ont démontré la validité du modèle et son application potentielle dans un contexte normatif (Di Toro et at., 1999, in USEPA-822-E-99-001).

Aujourd'hui, il y a un intérêt scientifique à développer le BLM pour les sols, soit pour les plantes, soit pour les animaux. Dans les sols et les sédiments, l'environnement chimique et les domaines des concentrations sont très différents que dans l'eau. Les sols ont aussi des caractéristiques différentes. Néanmoins, les premiers résultats sont prometteurs – figure 7.3 (Lock et al., 2006).

Avec les progrès de la compréhension de mécanismes chimiques et physiologiques de la toxicité, il est envisageables que le BLM puisse devenir un modèle très solide pour le calcul de la toxicité. Donc, on pourra envisager l'utilisation du BLM comme outil pour l'évaluation du risque et pour la dérivation des critères de qualité - d'abord pour les eaux et ensuite, pour les sols.

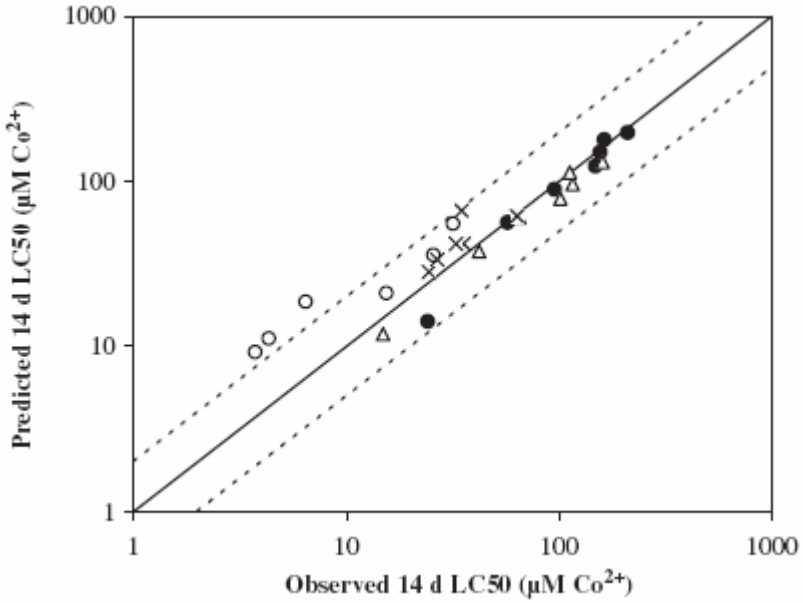


Figure 7.3 La relation entre LC50 observée et prévue avec BLM pour *Enchytraeus albidus* exposée à Co dans un pot (Lock et al 2006).

7.5 Les mécanismes d'adaptation cellulaire aux métaux

Après une exposition croissante aux métaux, on connaît deux types principaux d'adaptation cellulaire qui agissent sur la biodisponibilité des métaux dans l'organisme (Cherien et Nordberg, 1983 in Peakal et Burger, 2003). Le premier de ces processus implique la liaison des métaux aux protéines nucléaires et la formation des corps d'inclusion distingués. Ces corps fournissent un site important pour la liaison des métaux. L'autre mécanisme est un processus cytoplasmique qui entraîne une protéine spécifique métal liant, le métalthionein qui fait partie de la famille des protéines métal liant de petit poids moléculaire qui se trouvent dans le règne animal, dans les plantes, et dans les organismes eucaryotes (Peakal et Burger, 2003). Leur synthèse peut être induite par une grande partie de métaux ioniques, y compris le Cd, le Cu, le Hg, le Co, et le Zn. Pour cette raison, ces protéines sont considérées comme des

biomarqueurs puisqu'elles montrent la présence de hauts niveaux de métaux dans l'environnement (Peakal et Berger, 2003). Cherin et Nordberg (1987) in Peakal et Burger, 2003 ont résumé les preuves de l'entraînement du métalthionein pour limiter les dommages aux cellules. On a vu que la biodisponibilité des métaux toxiques est réduite par la formation du métalthionein et de la liaison du métal à celui-ci.

7.6 Les rôle des facteurs hôtes (Host factors) sur la biodisponibilité

Les hôtes incluent toutes les espèces biologiques, y compris l'homme. Les caractéristiques des hôtes influencent la biodisponibilité et les effets des métaux sur les organismes. Parmi les caractéristiques principales, on considère le genre, l'âge, l'état nutritionnel et les influences génétiques.

Le genre

On a trouvé dans les femmes enceintes, les nourrissons et les femmes en ménopause, des teneurs plus hautes de Pb dans le sang (Burger et al., 2003). Des études sur l'exposition aux métaux ont montré que les femmes présentent souvent des plus hautes teneurs de métaux dans le sang que les hommes qui habitent dans la même famille ou communauté ; les mécanismes ne sont pas clairs. Bellinger et Needleman (1992) ont trouvé dans les garçons une plus forte relation négative entre les niveaux de Pb et le développement intellectuel par rapport aux filles. Les femmes avec plus d'apport de Ca ont des plus bas niveaux de Pb dans le sang (Burger et al., 2003).

L'age

Les risques pour la santé sont plus grands dans les périodes liées au développement dans l'uterus et dans les premières années de la vie puisque la toxicité peut, en ce cas, se développer aussi pour des bas niveaux d'exposition. Les foetus, les nouveau-nés et les enfants sont des organismes en croissance et sont soumis à des changements rapides dans la structure et dans les fonctions des organes et sont donc plus vulnérables aux effets toxiques des substances chimiques. Des différences substantielles existent entre la physiologie, le régime, le métabolisme et le style de vie des jeunes comparé à celui des adultes. Ces différences modifient les types d'expositions et limitent l'applicabilité des données obtenues par la population adulte (Patriarca et al., 2002 in Burger et al.,2003). En général, dans la plupart des cas, les animaux immatures sont plus sensibles à la toxicité des métaux que les animaux matures. Les métaux neurotoxiques peuvent produire des dommages significatifs au développement du système nerveux. La barrière sang cerveau n'est pas complètement développée jusqu'à la moitié de la première année de vie (Burger et al., 2003). Les métaux peuvent donc avoir une plus haute biodisponibilité vers le cerveau pendant les phases foetales et sur les nouveaux-nés. Au moment de la naissance et pendant les neuf premiers mois de vie de l'enfant, l'environnement gastrique des enfants a un Ph alcalin. Vers un an de vie, il commence à changer en acide comme pour l'adulte. Ce changement environnemental est significatif dans la régulation de la biodisponibilité des métaux.

L'etat nutritionnel

L'état nutritionnel peut influencer fortement la biodisponibilité et les effets des métaux : par exemple, la maladie itai-itai est plus grave quand l'exposition au Cd est associée à une déficience en Ca (Burger et al., 2003).

L'influences génétiques sur la biodisponibilité

L'absorption et le transport des métaux dans le sang sont réglés directement par les acides et les protéines enzymatiques et indirectement par la vitamine D réceptrice. Ces gènes régulateurs du métal et l'environnement où ils agissent sont importants pour déterminer la biodisponibilité et sont réglés par une constellation de fragments de gènes. Quand un ou

plusieurs de ces fragments sont polymorphes (et anormaux), des protéines miscodifiées ou difficultueuses sont synthétisées. Elles peuvent donner des anormalités dans le contrôle du métal et par conséquent moduler la biodisponibilité de certains métaux parmi lesquels le Pb (Burger et al., 2003).

7.7 La biodisponibilité et les normes : conclusion préliminaire

La mesure de la concentration des métaux lourds dans le sol qui s'effectue pendant l'étape d'évaluation de l'exposition est un point-clef pour le calcul du risque ; d'où la nécessité de formuler une norme pour ces procédures de calcul. Au lieu de mesurer la quantité totale des métaux présents dans le sol, il serait préférable de calculer la concentration du métal biodisponible qui représente la fraction aux effets toxiques. Les méthodes d'extraction des métaux lourds dans le sol (chapitre 5) et les normes qui les utilisent (chapitre 8) tiennent plus ou moins compte de la biodisponibilité des métaux. En général, plus on tient compte de la biodisponibilité, plus les procédures deviennent complexes et coûteuses.

D'un côté, il y a la procédure d'extraction par digestion total qui donne la mesure de presque toute la quantité de métal présent dans le sol sans tenir compte de la spéciation et de la biodisponibilité. Cette méthode est très simple et a été utilisée dans les trois premières normes de qualité environnementale (US EPA, WQC, 1985).

Les normes basées sur l'extraction à étape unique gardent la simplicité de l'extraction par digestion mais en même temps tiennent compte de la biodisponibilité. Elles se basent sur l'idée d'utiliser une extractif plus faible, capable donc d'extraire seules les espèces métalliques plus disponibles. L'avantage de cette méthode est la facilité de la codifier dans des procédures « standard ». En effet, elle est utilisée dans les normes de plusieurs pays (chapitre 8). Le désavantage de cette méthode est l'imprécision due à l'excessive simplification. Ce problème peut être réduit avec l'ajout de coefficients qui tiennent compte des propriétés du sol influençant la biodisponibilité des métaux : contenu de la matière organique, d'argile et de Ca, pH, Eh, Kp et Kow[8] (chapitre 8). Ces corrections améliorent la précision de la norme sans introduire des complications excessives.

Le but des procédures d'extractions sélectives est d'utiliser différentes étapes pour simuler les diverses possibilités de libération des métaux dans les milieux naturels (Tessier, 1994) en tenant en compte de la biodisponibilité de différentes espèces de métaux. Le problème de cette méthode est la dépendance des résultats, des détails de la procédure et donc la nécessité d'une standardisation très stricte des procédures. Dans cette étude, on n'a pas trouvé de pays qui a adopté ces procédures d'extraction sélective dans ses normes.

D'un autre côté, la méthode du modèle des ligands biotiques est celui qui tient le mieux compte de la biodisponibilité. Même si l'étude pour le BLM des sols est encore aux premières phases (Lock et al., 2006), on peut envisager le développement et la normalisation des modèles BLM pour divers métaux, sols et récepteurs. Le BLM s'est montré très précis pour prévoir la biodisponibilité des métaux dans l'environnement aquatique et l'US EPA est en train d'étudier son application à la normalisation des eaux superficielles et des sédiments (US EPA-822-E-99-001, 1999). Les désavantages de cette méthode sont la complexité pour le développement des modèles et les coûts. A mon avis, on peut envisager l'utilisation de cette méthode quand la valeur économique du site pollué est élevée ou quand il y a un risque élevé pour la santé.

[8] kow : coefficient de partage octanol-eau

CHAPITRE 8 : LA NORMALISATION ET LA LEGISLATION DES SOLS

Dans ce chapitre, seront traités les aspects législatifs et normatifs de la pollution des sols, les principes généraux et les mises en oeuvre dans certains pays.

Il y a vingt ans, la contamination des sols était considérée, en terme d'accidents, comme relativement rare. Les conséquences étaient peu connues pour la santé humaine et pour l'environnement. Les politiciens avaient alors répondu par la recherche du contrôle maximum du risque : la pollution devait être complètement enlevée ou confinée.

Aujourd'hui, on considère séparément les pollutions « historique » et « nouvelle ». La pollution « historique » du sol est ce qui est arrivé avant que les normes de qualité de sols soient entrées en vigueur. La pollution qui a eu lieu après cette date est appelée « nouvelle ». Pour celle-ci, on applique le contrôle maximum du risque : les normes obligent le nettoyage des sols de toutes les nouvelles pollutions qui excèdent les seuils d'intervention (voir aux pages suivantes). Pour la pollution historique, la décision de nettoyage dépendra d'une procédure d'estimation du risque car le nettoyage complet des sites pollués historiquement, présente parfois des problèmes techniques et économiques. Par conséquent, les stratégies de gestion des ces sols contaminés ont pris la direction de l'adaptation à l'usage (« fitness for use ») (Ferguson, 1999). Un autre concept qui a été introduit récemment est celui de la multi-fonctionnalité. Le mot fonction se réfère aux ensembles des propriétés du sol qui sont essentielles pour un certain type d'usage : agricole, forestier, industriel, ludique, etc. En général, quand il y a une augmentation de la contamination, la multi-fonctionnalité du sol diminue. Donc, maintenir la multi-fonctionnalité du sol signifie maintenir ouvertes toutes les options pour ses utilisations futures (Adriano, 2001). Les normes et les législations en matière de contamination des sols sont utiles pour protéger la santé humaine et l'environnement mais ont aussi d'autres avantages parmi lesquels celui de permettre aux terrains contaminés, entre certaines limites, d'être réutilisés pour d' autres fonctions et ainsi d' éviter l'urbanisation des espaces verts.

8.1 Les standards de qualité pour les sols

Divers pays européens ont adopté des politiques de protection du sol avec un système à deux ou à trois niveaux. Ceux-ci sont basés sur des critères fonctionnels et des aspects toxicologiques.

Le premier niveau est appelé niveau de référence (ou guide ou « target » ou « baseline » ou préventif ou niveau A). Une fois que le niveau de référence est dépassé, la multi-fonctionnalité du sol est affectée mais il n'y a pas de risques. Le niveau suivant est le niveau d'investigation (ou « trigger » ou seuil ou niveau B) où les effets pervers potentiels pour l'organisme peuvent arriver. Les valeurs de ce niveau sont encore tolérables mais quand elles sont dépassées, il faut déclencher une procédure d'évaluation du risque et une étude pour la remédiation. Le niveau de remédiation (ou intervention ou action ou nettoyage ou niveau C) concerne les contaminations sévères qui ont sûrement besoin d'une action de nettoyage ou de confinement.

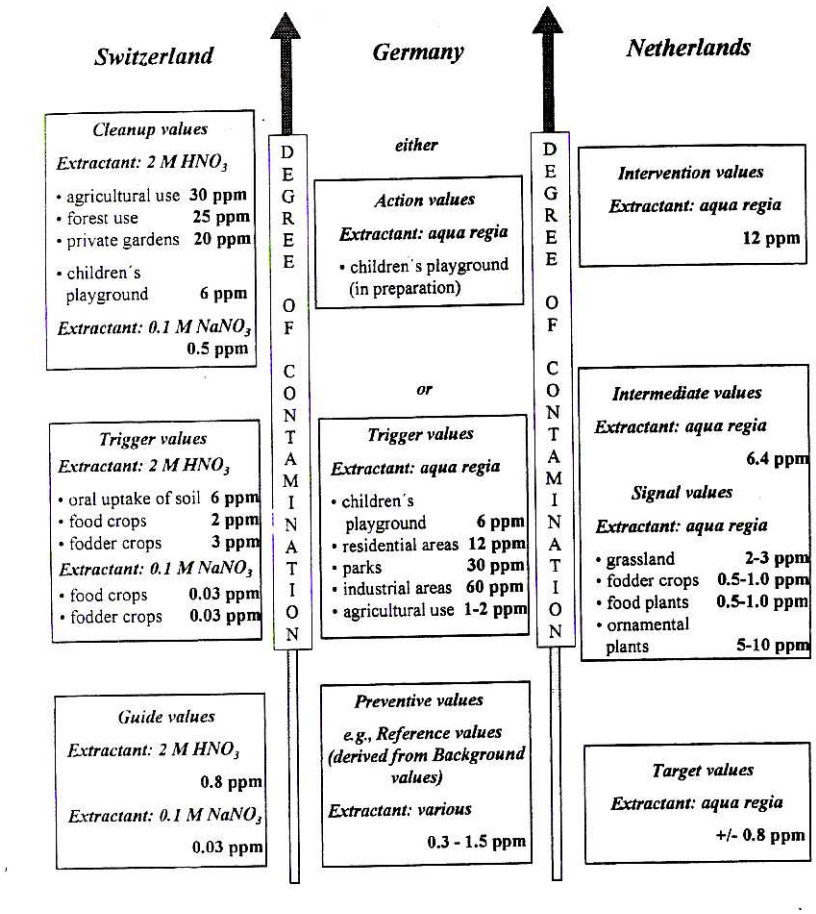


Figure 8.1 Un exemple de normalisation pour le cadmium avec le système A-B-C pour la Suisse, l'Allemagne et les Pays -Bas (Adriano, 2001).

Ce système à niveaux, en Europe, est aussi appelé système de valeurs A-B-C. Un exemple de normalisation (en Suisse, en Allemagne et aux Pays-Bas) pour le cadmium est montré en figure 8.1 (Adriano, 2001). Cet exemple représente aussi une application des procédures à simple réactif dans le domaine de la normalisation. Après dix ans d'utilisation du système A-B-C, les Pays–Bas ont simplifié ces normes dans un système A-C. Les nouvelles valeurs de C sont basées sur les voies d'exposition et sur des critères toxicologiques.

	Soil (mg kg^{-1} DW)	
Element	Target value	Intervention value
Arsenic	29	55
Barium	200	625
Cadmium	0.8	12
Chromium	100	380
Cobalt	20	240
Copper	36	190
Lead	85	530
Mercury	0.3	10
Molybdenum	10	200
Nickel	35	210
Zinc	140	720

Tableau 8.1 Les valeurs du niveau de référence (A) et d'intervention (C) aux Pays –Bas (Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, 1997)

Ils dépendent du type de sol, du contenu de matière organique et d'argile. Ces facteurs sont pris en compte par une formule de correction (tableau 8.1 Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and Environnement, 1997 in Adriano, 2001).

Une norme similaire a été adoptée en Belgique par la Région Flamande. Les valeurs de référence (niveau A) sont reportées dans le tableau 8.2. Les valeurs dans ce tableau se réfèrent au sol qui contient 10% d'argile et 2% de matière organique. Les valeurs de référence (niveau A) pour les échantillons de sol qui ne correspondent pas à la composition standard peuvent être corrigées comme suit (en utilisant les constantes reportées dans le même tableau) :

$$N(x, y) = N(10,2) \frac{a + bx + cy}{a + 10b + 2c}$$

où N (x, y) est la valeur de référence quand le contenu d'argile est x et la matière organique est y. N (10, 2) est la valeur de référence quand le contenu d'argile est 10% et la matière organique est 2% (Adriano, 2001). La Région Flamande a aussi publié les valeurs du niveau C, seuil d'intervention pour différentes classes de sols (tableau 8.3 Adriano, 2001).

Element	Reference value	a	b	c
As	19	14	0.5	0
Cd	0.8	0.4	0.03	0.05
Cr^{3+}	37	31	0.6	0
Cu	17	14	0.3	0
Hg	0.55	0.5	0.0046	0
Ni	9	6.5	0.2	0.3
Pb	40	33	0.3	2.3
Zn	62	46	1.1	2.3

[a]Besluit van de Vlaamse Regering houdende achtergrondwaarden, bodemsaneringsnormen en toepassingen van gereinigde grond. Ministry of Environment and Employment, Brussels, April 22, 1995. The standard soil sample contains 10% clay and 2% OM.

Tableau 8.2 Les valeurs de référence (A) avec des constantes de correction dans la norme de la Région Flamande (Adriano, 2001).

Element	Natural park	Agriculture	Residential area	Recreational area	Industrial area
As	45	45	110	200	300
Cd	2	2	6	15	30
Cr^{3+}	130	130	300	500	800
Cu	200	200	400	500	800
Hg	10	10	15	20	30
Ni	100	100	470	550	700
Pb	200	200	400	1500	2500
Zn	600	600	1000	1000	3000

[a]These five classes of land use are extensively described in the legislation "Besluit van de Vlaamse Regering houdende achtergrondwaarden, bodemsaneringsnormen en toepassingen van gereinigde grond." Ministry of Environment and Employment, Brussels, April 22, 1995. The standard soil sample contains 10% clay and 2% OM.

Tableau 8.3 Les valeurs d'intervention (C) dans la norme de la Région Flamande (Adriano, 2001).

8.2 Les politiques sur la pollution des sols dans quelques pays

Aux pages suivantes, sont résumées les différentes législations en vigueur dans quelques pays européens (Ferguson, 1999) et au Canada (CCME, 1996).

La Belgique.

La responsabilité de la politique environnementale en Belgique est donnée aux trois Régions : la Wallonie, la Flandre, et Bruxelles-Capitale.

En **Wallonie**, les éléments en traces se déposent sur les sols, plutôt sous la forme de poussières sédimentables, et généralement à quelques centaines de mètres, voire à quelques kilomètres de leurs lieux d'émission (zones industrielles, axes routiers, voies de chemin de fer…). Les valeurs maximales des dépôts en éléments en traces dépassent parfois de manière importante les valeurs-limites acceptables. C'est particulièrement le cas pour le cadmium (entreprises chimiques...) et le nickel (fonderies...). En Wallonie, les dépôts en éléments en traces à proximité des infrastructures industrielles les plus polluantes ont été systématiquement à la hausse entre 2003 et 2004. Il conviendra de surveiller si cette tendance se poursuit à l'avenir, et d'appliquer si nécessaire des mesures de réduction. La pollution des sols est compétence de la DGRNE: Direction Générale des Ressources Naturelles et de l'Environnement (Ministère de la Région wallonne). Un registre des sites pollués (WALSOL) est administré par la SPAQUE (Société Publique d'aide à la Qualité de l'Environnement).Une étape législative importante a été franchie en Région wallonne à travers la mise en œuvre en 2004 d'un décret qui introduit les premières bases de la législation wallonne pour la protection des sols contre la pollution. Ce "décret sols" poursuit un triple objectif :

- doter la Région wallonne des instruments juridiques et techniques permettant de mener à bien une politique cohérente de gestion et d'assainissement des sols pollués ;
- réformer le régime des sites d'activité économique désaffectés (SAED), en réglant, par la même occasion, la question spécifique de la contamination éventuelle de ces sites ;
- compléter, dans la réglementation relative au permis d'environnement, les mesures régissant la pollution des sols.

Les mesures envisagées dans ce décret visent essentiellement à créer une base de données sur l'état des sols, à raccourcir les procédures d'assainissement et à régler les modalités de prise en charge des pollutions. Cette dernière disposition devrait permettre de désigner le responsable de la pollution et celui qui devra supporter le coût des études et, le cas échéant, de l'assainissement. Le décret définit aussi des critères qui permettent de déterminer dans quels cas l'assainissement est obligatoire. Ces critères prennent notamment en compte le caractère historique ou non de la pollution, le fait que les concentrations en polluants dépassent certaines valeurs (valeur seuil, valeur d'intervention) et les risques pour la santé humaine. Enfin, le décret s'accompagne d'une politique de tarification et de révision de la taxe sur les SAED afin de financer et d'accélérer l'assainissement des sols pollués. Certains éléments du décret sont actuellement en cours de révision afin de le rendre plus opérationnel (simplification des procédures). Le " décret sols" entrera en application quand les différents arrêtés d'exécution qui l'accompagnent (liste des activités polluantes, niveaux d'assainissement à atteindre...) auront été adoptés.

La **Flandre** est la seule Région qui a adopté un cadre législatif complet pour les sites contaminés (le décret de traitement du sol adopté par le gouvernement flamand en février 1995). L'autorité responsable est l' OVAM (l'agence publique flamande des déchets - De Openbare Vlaamse Afvalstoffenmaatschappij). Il est important de noter que le décret couvre autant le sol que les eaux souterraines. Le décret inclut les objectifs de qualité du sol (tableau 8.2 et 8.3) et des procédures strictes pour l'investigation et le traitement. Les procédures partent d'une étude préliminaire suivie si nécessaire d'une étude complète et d'un plan de traitement. L'investigation du sol est obligatoire quand la propriété est transférée et quand sont fermées certaines installations qui peuvent causer la pollution du sol. Le décret flamand contient plusieurs idées-clef et de nouvelles manières de gérer de la contamination du terrain :

- un registre des sols pollués et la possibilité de demander un certificat du sol qui est un extrait du registre ;
- une distinction entre la nouvelle pollution du sol et la pollution historique ;
- une distinction entre l'obligation et la responsabilité pour le traitement.

Le registre flamand des sols pollués est utilisé comme une base de données pour les décisions politiques. Il est aussi un instrument pour protéger et informer les acheteurs potentiels des sites pollués. Le registre des sols pollués est ouvert au public.

La pollution « historique » du sol est ce qui est arrivé avant que le décret soit entré en vigueur le 29 octobre 1995. La pollution qui a eu lieu après cette date est appelée « nouvelle ». Ce décret oblige le nettoyage des sols de toutes les nouvelles pollutions qui excèdent les seuils d'intervention (seuil C). Pour la pollution historique, la décision de nettoyage dépendra d'une procédure d'estime du risque.

Selon le décret flamand, l'obligation du nettoyage appartient au propriétaire ou au gestionnaire du terrain d'où provient la pollution. Quand la pollution est nouvelle, l'obligation est automatique. En ce qui concerne la pollution historique, l'obligation au nettoyage est imposée par le gouvernement.

A partir de 1997, la Région Flamande a adopté un modèle spécifique pour l'évaluation du risque, appelé VLIER-humaan (Instrument Flamand pour l'Evaluation du Risque Humain). Il est similaire aux modèles néerlandais HERSP et C-Soil mais il a été adapté aux conditions spécifiques flamandes.

La **Région de Bruxelles-Capitale** s'est enrichie, le 13 mai 2004, d'une ordonnance sur la qualité de sols. Il s'agit des normes prévues par l'arrêté du 9 décembre 2004 (M.B. 09/02/05) au delà desquelles une étude du risque devient obligatoire. Ces normes ne tiennent pas compte ni de la teneur en matière organique ni du taux d'argile dans le sol. Elles dépendent seulement de l'affectation du site étudié au Plan Régional d'Affectation du Sol (PRAS). Trois types de normes ont été définis:

- **Zone particulière :** zones vertes, zones vertes à haute valeur biologique, zones de parcs, zones de cimetières, zones forestières, zones de servitudes au pourtour des bois et forêts, zones agricoles ainsi que les zones de protection de captages des eaux souterraines.
- **Zone d'habitat :** zones d'habitation à prédominance résidentielle, zone d'habitation, zones mixtes, zones administratives, zones d'équipements d'intérêt collectif ou de service public, zones de sport ou de loisirs en plein air.
- **Zone industrielle :** zones d'industries urbaines, zones d'activités portuaires et de transport, zones de chemin de fer.

Trois niveaux de normes existent pour le sol :

- **la valeur de référence :** il s'agit de la valeur limite de concentration jusqu'à laquelle le sol est considéré comme non pollué. A ce niveau, aucun risque n'est encouru pour la santé humaine et l'environnement. Si le site présente des concentrations inférieures à cette valeur, il est alors considéré comme « de qualité » et convient à tout usage ;
- **la valeur seuil :** la valeur limite de concentration sous laquelle le risque est négligeable. Au-dessus de ce seuil, le risque doit être évalué par un bureau d'étude spécialisé. En cas de danger, le site devra être dépollué. La valeur seuil est aussi l'objectif à atteindre en cas d'assainissement ;
- **la valeur d'intervention :** au-delà de cette limite de concentration, le risque n'est plus tolérable et un assainissement s'impose !

Les Pays-Bas

Dans ce pays, les opérations de nettoyage des sols ont commencé au début des années 80 quand a été préparé un inventaire des sites sérieusement pollués. En 1987, a été introduit l'acte de protection des sols. Un sol qui est pollué après cette date, avec une concentration de polluants au-dessous des valeurs d'intervention (seuil C), doit être traité puisque sa multifonctionnalité est endommagée. Pour le nettoyage, on applique le principe ALARA (As Low as Reasonably Achievable). Les sols contaminés après 1987 doivent quand même être gérés et nettoyés s'ils représentent un risque grave. La législation requiert que le pollueur paye les coûts du nettoyage. Quand cela n'est pas possible, le propriétaire du site contaminé est responsable. Dans le cas des propriétaires innocents, le nettoyage est payé par les autorités avec l'argent public. Le Ministre des habitations, de l'aménagement du territoire et de l'environnement (VROM), est responsable de la définition de la politique générale du sol qui inclut les objectifs de qualité du sol (figure 8.1 et tableau 8.1) et les procédures pour estimer les risques. Les autorités locales sont responsables de l'application de l'acte et de la meilleure manière de gérer les sites pollués. L'objectif du nettoyage est d'obtenir un sol multi-fonctionnel à moins que cela soit impossible pour les raisons suivantes :

- le nettoyage provoque des problèmes environnementaux ;
- le nettoyage est impossible pour des raisons techniques ;
- le nettoyage est trop coûteux.

Dans ce cas, on utilise l'approche ICM qui consiste à isoler, à contrôler et à faire le monitoring des sites pollués.

L'Allemagne

L'Acte Fédéral de la Conservation des Sols a été ratifié en février 1998 et il est entré en vigueur en mars 1999. Cet acte uniformise la législation et les standards en matière de traitement du sol, d'évaluation des risques et de nettoyage.

Les réglementations introduites par l'acte ne sont pas en contradiction avec la régulation des « Länder ». Elles peuvent être décrites comme suit :

- les « Länder » sont responsables pour l'identification, l'investigation, l'enregistrement, l'évaluation du risque et le traitement des sols contaminés et de tous les sites abandonnés et suspectés de contamination. L'autorité peut récupérer les coûts d'investigation par la personne qui est responsable de la pollution ;
- des valeurs de seuil de pollution sont définies parmi lesquelles les valeurs de « trigger » et d'action. Une fois que le niveau de pollution dépasse le premier niveau, les autorités compétentes doivent effectuer des investigations ultérieures. Quand le deuxième niveau est dépassé, il faut déclencher une action immédiate de traitement.

L'annexe 2 de l'ordonnance du sol sur les sites contaminés contient les valeurs de trigger et d'action pour les différents contaminants, les différentes utilisations du sol et les différentes voies d'exposition à la toxicité. L'évaluation du risque est effectuée au cas par cas et la décision dépend du type d'utilisation de la terre, du sol, du degré et de l'extension de la pollution, de l'existence des récepteurs et de voies d'exposition. Les valeurs de seuil ont été définies par un Groupe de Travail joignant l'Etat et les Länder. Ils sont basés sur :

- un ensemble des doses de référence toxicologique (TRD) qui représentent des doses inoffensives pour l'ingestion ou l'inhalation. 80% du TRD est réservé au prélèvement du polluant par la nourriture, l'air et l'eau. Le restant, 20%, est réservé à l'exposition par le sol ;
- pour les substances cancérogènes, les niveaux de trigger sont dérivés (considérant un niveau de risque de cancer pendant la vie de $5x10^{-5}$);
- inclure tous les voies possibles d'exposition comporte une évaluation du risque complexe et incertaine. Donc, on préfère baser les niveaux de seuil de précision sur des scénarios d'exposition simples, comme l'ingestion directe du sol de la part des enfants dans une plaine de jeux.

Les Allemands ont développé une procédure d'évaluation du risque appelée système UMS (U pour environnement, M pour santé humaine et S pour substances polluantes). L'UMS utilise des méthodes quantitatives d'évaluation de l'exposition pour estimer la dose potentielle journalière des substances dangereuses et pour la confronter avec la dose journalière tolérable (TRD). En plus de l'UMS, a été développé le modèle SISIM pour simuler le transfert des contaminants par lixiviation à partir d'un sol contaminé vers un autre endroit. Ça permet d'estimer le risque pour les eaux souterraines.

La France

La France n'a pas une législation spécifique pour les sites contaminés. La politique française est précisée par plusieurs circulaires, notamment (Vesseron, 2000) :

- la circulaire du 3 décembre 1993 relative à la politique de réhabilitation et de traitement des sites et sols pollués ;
- la circulaire du 3 avril 1996 relative à la réalisation de diagnostics initiaux et de l'évaluation simplifiée des risques sur les sites industriels en activité ;
- la circulaire du 10 décembre 1999 relative aux principes de fixation des objectifs de réhabilitation.

Elle a pour objet la gestion des sites contaminés et définit les principes pour une politique des sols selon laquelle les sols qui présentent des risques significatifs pour les hommes et l'environnement doivent être nettoyés. Les traitements des sites orphelins (qui n'ont pas de responsable pour leur pollution ancienne) sont financés par une taxe sur les déchets toxiques industriels. L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) est responsable pour la collecte de la taxe, pour l'investigation et pour le nettoyage des sites contaminés. La France possède une procédure nationale pour l'identification et l'évaluation des sites contaminés. La première étape de cette étude consiste en une visite préliminaire avec, comme but, l'identification des sites qui présentent un risque immédiat et qui requièrent des mesures d'urgence. L'engagement d'études plus ou moins lourdes ne doit jamais conduire à retarder de telles actions. S'il n'y a pas un risque immédiat, on passe à une phase d'étude initiale avec les buts suivants :

- l'identification de la pollution potentielle et une brève description de l'impact sur la santé humaine et sur l'environnement ;
- la collecte d'informations nécessaires pour mettre en place une procédure simplifiée de l'évaluation du risque, laquelle distingue les sites pollués qui présentent un risque pour la santé humaine et pour l'environnement, des sites qui n'ont pas ces dangers.

La procédure de l'évaluation du risque utilise une méthode avec des points qui se base sur un modèle d'évaluation du risque « source-transport-récepteur ».

La phase suivante est une analyse approfondie et une évaluation détaillée du risque. Cette phase requiert une investigation sur la distribution spatiale de la pollution et sur ses mécanismes de transport. Et quand c'est nécessaire, un choix des techniques pour les traitements. Des inventaires des sites pollués par les activités industrielles ont été réalisés et publiés en 1994 et en 1997. L'élaboration des outils pour l'évaluation et la gestion des risques pour les sites et les sols pollués sont menés par le ministère chargé de l'Environnement avec des organismes d'expertise, le BRGM (Bureau de Recherches Géologique et Minières), l'INERIS (Institut National de L'Environnement et des Risques) et l'ADEME, dans le cadre de groupes de travail nationaux.

L'Italie

Le Plan National pour le traitement des sols pollués a été mis à jour par l'acte de la gestion des déchets en février 1997. L'Acte règle les responsabilités privées et publiques par rapport aux traitements du sol contaminé et donne un cadre législatif pour les problèmes suivants :

- des limites acceptables pour la concentration des contaminants dans les différents environnements en fonction de l'utilisation du sol ;
- un guide pour la collecte et l'analyse des échantillons des sols ;
- des critères généraux pour les projets de traitement des sols.

Quand les traitements pour arriver à des concentrations acceptables ne peuvent pas être effectués pour des limites technologiques ou économiques, d'autres actions sont envisageables : des mesures de confinement et des limitations de l'utilisation du sol. Le principe du pollueur payeur est toujours appliqué quand la partie responsable peut être identifiée.

Les inventaires des sites potentiellement contaminés sont compilés par les administrateurs des régions qui sont aussi responsables de la priorité des projets de traitement à mettre en œuvre. Les autorités locales (administrateurs municipaux ou provinciaux) sont responsables pour approuver et certifier les projets de traitement des sols pollués. Le traitement des sites contaminés d'intérêt national est de la responsabilité du Ministre de l'Environnement et de l' Agence Nationale de Protection de l'Environnement (ANPA). Les sites d'intérêt national sont de trois types :

- des grands espaces d'anciens sites industriels,
- des sites qui occupent plus qu'une région,
- des lieux à haut risque.

Les documents généraux utilisés dans l'évaluation du risque sont basés sur les lignes-guides de l'US EPA. La Société Nationale de Standardisation de l'Industrie Chimique a publié deux manuels (numéro 175 et 185) sur l'évaluation du risque, qui ont été préparés par un groupe de travail qui comprend des experts de l'industrie, des autorités locales, des universitaires et des membres de l'ANPA. Le manuel 175 inclut un résumé des méthodes d'évaluation de la contamination du sol et des eaux souterraines. Trois différentes approches sont présentées :

- la comparaison avec les valeurs de concentration des éléments en traces qui sont naturellement présents au sol ;
- la comparaison avec des standards de qualités internationales, nationales ou régionales ;
- la comparaison avec le niveau de contamination acceptable calculé par l'analyse spécifique du site.

Le manuel 175 propose aussi une méthodologie en trois étapes dans laquelle les Régions comparent d'abord les analyses du sol avec les standards de qualité. Après cela, elles mettent en ordre de priorité les sites contaminés selon les risques. Enfin, pour les sites à haute priorité, elles déclenchent une procédure d'analyse détaillée du risque et si nécessaire, des procédures de traitement.

La Suisse

En Suisse, l'identification, l'évaluation, le traitement et les aspects financiers des sites contaminés sont réglés par la Loi Fédérale de Protection de l'Environnement (1983, révisée en 1995) et dans l'ordonnance sur le nettoyage des sites contaminés (août 1998). La politique du Gouvernement suisse à propos des sites contaminés poursuit les objectifs suivants :

- arrêt des émissions à la source ;
- coopération entre pollueurs et autorités ;
- critères harmonisés pour des procédures d'extraction, des valeurs d'intervention, des objectifs de traitements des sols ;
- modalités uniformes pour la compilation et la gestion des registres, pour les investigations sur les sites, le monitoring et les projets de traitement des sols pollués ;
- application du principe du pollueur payeur ;
- création d'un fond pour le traitement des sites orphelins.

Le Canada

Au Canada, les questions environnementales sont de la compétence du Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME), auparavant appelé Conseil Canadien des Ministres des Ressources et de l'Environnement (CCREM). Le CCREM a publié en 1987 les critères de qualité des eaux canadiennes. En 1996, le CCME a publié le protocole pour la dérivation des critères de qualité des sols pour la santé humaine et environnementale (CCME, a protocol for the derivation of environmental and human health soil quality guidelines, 1996).

La première partie du protocole concerne la qualité du sol et de l'environnement. Elle examine les diverses voies d'exposition et les différents récepteurs-clefs selon l'utilisation du sol. En particulier, sont analysés les sols pour trois catégories : usage agricole, usage résidentiel ou parc, usage commercial ou industriel. Pour chaque contaminant, on détermine les critères de qualité du sol à partir des études existantes et des bases des données toxicologiques. Plus particulièrement, on détermine les critères de qualité du sol par les voies d'exposition : le contact et l'ingestion du sol. Un critère de qualité final des sols pour l'environnement est produit à partir de la plus dangereuse des deux voies d'exposition.

La deuxième partie du protocole décrit une procédure similaire pour les critères de qualité du sol par rapport à la santé humaine. Dans cette partie, on distingue les contaminants à seuil et ceux sans seuil. Les premiers n'ont pas d'effets observables au-dessous d'un certain seuil. Par contre, les deuxièmes s'accumulent dans les corps et doivent donc être pris en considération même à petites doses.

CHAPITRE 9 : LA GESTION DES RISQUES

La gestion des risques liés à la présence d'éléments en traces est un processus de prise de décision dans lequel interviennent des considérations politiques, sociales et économiques. Elle se place dans le cadre de la problématique du développement durable et doit s'appuyer sur des actions de prévention et de contrôle des risques (de l'amont à l'aval des cycles des éléments). La difficulté résulte notamment du fait que l'on traite des risques potentiels dont les effets ne sont pas encore observables. La politique de prévention a pour but d'empêcher les risques de se réaliser. Elle est basée sur des modèles d'évolution des charges, des flux, des expositions et des effets d'accumulation à long terme et vise à tenir les concentrations à un niveau proche des concentrations naturelles. Des traitements de sols fortement pollués sont aussi à envisager. Il nous semble important d'en montrer les différentes techniques possibles sans pour cela entrer dans les détails…

La procédure de la gestion des risques comprend quatre étapes (Steenhout, 2005):

- **la classification et l'acceptabilité du risque** : la perception de l'acceptabilité d'un risque varie dans le temps, selon la vulnérabilité des espèces en danger ou la sensibilité des groupes de populations humaines menacées, selon les circonstances du risque, selon la conjoncture économique, selon le lieu, etc. Les influences culturelles ont également un rôle significatif dans l'aménagement légal et institutionnalisé des risques ;

- **l'analyse risque-bénéfice** : une balance entre les risques respectifs et les bénéfices de l'action est proposée pour réduire les risques. Elle implique des discussions ouvertes entre les institutions et les individus et la prise en compte de perceptions différentes quant aux risques et aux conséquences. Dans le choix final, interviennent des discussions sur l'acceptabilité du risque, non seulement sur les risques prédits, mais aussi sur les conséquences « anticipées » des mesures qui seraient prises et des évaluations coût-avantage. Au sein de l'analyse risque-bénéfice, interviennent les analyses coût-bénéfice et coût-efficacité. Le premier processus traduit, en termes monétaires, les risques d'une certaine action en attribuant une certaine valeur au risque évité. Il estimera par exemple le nombre de vies sauvées, l'économie sur certains coûts de soins de santé, etc. et il les comparera aux coûts de dépollution, aux coûts du monitoring… Le deuxième processus détermine les actions qui maximisent la réduction du risque par coût unitaire. Les risques environnementaux sont difficiles à quantifier mais on peut citer par exemple les coûts de remédiation des sols contaminés, la perte de diverses ressources…
  Les analyses coûts-bénéfices sont utilisées pour attribuer un ordre de priorité et une certaine efficacité à des investissements. Ils représentent un outil indispensable dans le choix des réglementations ;

- **la réduction des risques** : c'est la prise de mesures pour protéger l'homme et /ou l'environnement contre les risques identifiés. On utilise l'approche « ALARA » qui est basée sur l'estimation de zones à haut, à moyen et à bas risques. La décision pour une intervention pourra être positive jusqu'à une certaine limite raisonnable, dite « AS Low AS Reasonably Archievable ». Pour passer du niveau des recommandations à celui de mesures légales contraignantes, on établit des standards de qualité ou de sécurité pour protéger la santé humaine et l'environnement. Les standards sont

déterminés à partir de critères d'absorptions journalières acceptables pour l'homme (ADI ou PNEL), ou des PNEC pour l'écosystème. Ces niveaux sont estimés en appliquant un facteur de sécurité aux niveaux NOEL ou NOEC obtenus dans les études toxicologiques ;

- **le monitoring** : c'est l'observation chimique ou biologique selon de réseaux de surveillance prévue en utilisant des méthodes comparables ou standardisées. Le monitoring alerte à l' avance d'un danger potentiel et permet d'avoir des données pour évaluer les effets sur la sante environnementale. La flore et la faune sont utilisés comme espèces sentinelles et bioindicatrices (Burger et al., 2003). La surveillance générale de la qualité et le contrôle de la dégradation des sols sont par nature difficiles, les moyennes techniques et juridiques s'adaptant mal à des situations extrêmement diverses et susceptibles de changer. La surveillance des flux n'inclut pas d'apports par voies aérienne ou aquatique et la connaissance des apports externes ne serait pas suffisante puisque les éléments en traces préexistants naturels ou anthropiques peuvent être mobiles. L'état du sol peut aussi changer (changements de spéciation et de bioaccessibilité).

9.1 Les méthodes de traitement des sols

La gestion du risque conduit à examiner les méthodes curatives qui mettront en œuvre des techniques d'intervention et de traitement sur les sols considérés comme dangereux en raison des éléments en traces. Cet argument sera traité brièvement dans ce travail. Les traitements ne doivent pas consister à évacuer les éléments vers d'autres compartiments de l'écosystème, mais à limiter ou à annuler leur manifestation, ou à effectuer des extractions et des stockages appropriés. Il s'agit en fait soit d'extraire et de stocker, soit de stabiliser ou d'immobiliser. Les traitements, la décontamination et la réhabilitation doivent être envisagés et proposés en fonction des critères qui intègrent les propriétés du milieu et celles des polluants. Ils définissent une qualité environnementale à maintenir ou à restaurer en fonction des risques sur la santé publique et sur la propreté de l'environnement.

Le choix et la mise en œuvre des traitements s'appuient sur l'évaluation des données relatives aux sites (prospectives d'utilisation et valeur économique du site…), aux polluants (teneur, mobilité…), aux risques (transfert vers les eaux), aux coût des traitements. Il est important de distinguer les sols affectés par une pollution diffuse, diluée ou très diluée, de ceux affectés par une pollution aiguë (sols de vieilles friches industrielles). Les traitements peuvent mettre en œuvre des méthodes physiques, physico-chimiques et biologiques. Ces méthodes sont conduites dans les sites eux-mêmes (« in situ ») sur les sols en place, sans excavation et enlèvement des sols où les terres peuvent être encavées et traitées sur le site (« ex situ ») ou conduites à une unité de traitement plus ou moins éloignée du site. Des méthodes de séparation physique des particules contaminées ou d'extraction chimique des contaminants sont appliquées successivement. Les méthodes « in situ » présentent des coûts plus bas ; les méthodes « ex situ » comportent des coûts plus importants et sont donc appliquées aux sols d'une valeur particulière et en cas de danger de pollution souterraine. Les conditions optimales pour l'application des technologies « in situ » sont représentées par un sol perméable et uniformément pollué. Les technologies « ex-situ » sont, par contre, applicables indépendantement des caractéristiques physiques du sol.

9.2 Les méthodes physiques et physico-chimiques

Ces méthodes sont utilisées pour le traitement de pollutions minérales, organiques ou pour des multipollutions. On distingue la stabilisation et l'immobilisation. La stabilisation assure la rémanence dans le temps et l'espace de la situation initiale du polluant avec le confinement, l'installation de barrières fixatrices de métaux. Les méthodes d'immobilisation diminuent la mobilité initiale du polluant par ajout de chaux et d'oxydes de fer. L'immobilisation n'est valable que si elle s'accompagne d'une stabilisation assurant sa pérennité.

Le confinement

C'est une méthode de stabilisation qui consiste à installer, autour de la zone contaminée ou de la source de contamination, des barrières d'isolation étanches (argile, ciment, bitume…). Elle implique une mise en œuvre et une surveillance conforme aux dispositions en vigueur pour les centres d'enfouissement de déchets polluants. Avec un tel type de traitement, le site n'est pas réutilisable.

L'utilisation de barrières drainantes fixatrices d'éléments traces

Cette technique, dite aussi de « parois actives », consiste à installer des tranchées drainantes qui contiennent des gravillons, pouvant fixer les métaux. Elle demande une surveillance.

L'immobilisation par solidification

Les sols contaminés sont mélangés sur le site ou dans le site avec de la chaux, des liants hydrauliques (ciments), des matériaux pouzzolaniques, des oxyhydroxydes de fer etc., qui assurent la stabilisation mécanique et l'immobilisation des polluants. En fonction du type de traitement et des usages envisagés, le sol pourra être utilisable ou réutilisable. Cette stabilisation se pratique dans les sols ayant subi des contaminations aiguës mais aussi diffuses comme les sols agricoles. Le chaulage et l'apport d'oxyhydroxydes et de grenaille de fer vont limiter très sensiblement la mobilité des métaux et leur transfert vers les eaux (nappes) et les plantes.

Les traitements thermiques

La pyrolyse et l'incinération des sols encavés permettent de détruire les matières organiques et de concentrer les métaux transformés en cendres, mâchefers et produit de fusion. Il est possible d'effectuer une vitrification utilisant des torches à plasma. Ces méthodes, utilisées pour les déchets et les résidus, sont essentiellement expérimentales pour les sols contaminés. Elles sont coûteuses en énergie et présentent l'inconvénient de volatiliser certains métaux (mercure, cadmium, plomb), ce qui constitue une contre-indication.

La séparation par refroidissement et congélation

La séparation de polluants dissouts dans l'eau reposera sur les différences de température de cristallisation obtenues en cours de refroidissement en raison de la présence des polluants dans les solutions.

L'électromigration et l'électro-osmose

Une solution aqueuse est introduite dans le site pollué où ont été implantées deux électrodes créant le champ électrique. Par conséquent, les polluants métalliques sont déplacés vers la cathode.

Le lavage ou la lixiviation

Cette technique se fait avec de l'eau ou des mélanges eau-solvant ou eau-tensioactif. Elle se pratique dans un réacteur installé sur le site ou hors du site pour traiter le sol contaminé excavé ou bien « in situ » en injectant la solution traitante par un puits et en la récupérant par pompage dans un autre puits. Le lavage des sols « in situ » permet de décontaminer une zone tout en gardant la fonctionnalité du site. Une unité de traitement sur le site (filtre sur charbon actif, bioréacteur, coagulation-floculation…) permet de décontaminer la solution de lixiviation chargée en polluants.

9.3 Les méthodes biologiques

Parmi les méthodes de transformation des polluants dans des sols, les transformations biologiques sont particulièrement importantes, mais la bioréhabilitation des sols contaminés par des éléments en traces est peu développée et doit être considérée comme prometteuse et émergente. En effet, les méthodes physiques, chimiques et physico-chimiques, vues précédemment, présentent des limites et des coûts. Le besoin de nouvelles techniques moins lourdes, moins coûteuses, générant moins de nuisances, se fait ressentir. La tendance est au développement de biotechnologies faisant intervenir des organismes (plantes et micro-organismes) ou mettant en œuvre des matériaux d'origine biologique (Bourrelier et Berthelin, 1998).

Bioremédiation

La bioremédiation implique des micro-organismes pour le traitement de sols pollués par les métaux. En effet, elle utilise la capacité des micro-organismes à biodégrader les substances organiques c.-à-d. à transformer de manière biologique les substances organiques en des composants minéraux (CO_2, H_2O…), minéralisation. Les micro-organismes peuvent en outre, mobiliser et transformer les métaux par réactions d'oxydoréductions, nitrification, oxydation biologique du Mn^{2+}, du Fe^{2+}, réactions de complexation des métaux, et methylation. Cette méthode est encore au niveau expérimental. Une très grande diversité des micro-organismes (les bactéries, les champignons et les algues) du sol sont en mesure de dégrader une très large gamme de substance, polluants d'origine naturelle ou anthropogénique « xénobiotique ». Les méthodes applicables « ex situ » reposent sur une connaissance approfondie des mécanismes de dissolution, de fixation et d'accumulation des métaux précédemment décrits. Les micro-organismes, leurs produits de métabolisme

(polysaccharides, acides organiques, enzymes…) et leurs constituants cellulaires s'avèrent donc être des bioaccumulateurs ainsi que des agents de dissolution efficaces et prometteurs. Ces techniques semblent plus difficiles à mettre en œuvre « in situ ». Toutefois, on peut envisager l'utilisation de biosurfactants ou de complexants d'origine microbienne ou racinaire produits « in situ » (lipopeptides, glycolipides, lipopolysaccarides, acides gras…) capables de promouvoir la désorption et l'extraction des métaux, par exemple par formation de complexes solubles ou par accumulation à l'interface solide-liquide.

La phytoremédiation

Cette méthode utilise des plantes accumulatrices ou hyperaccumulatrices des métaux. Ces plantes absorbent, accumulent, détoxifient et/ou rendent inoffensifs les contaminants dans les sols par des processus physiques, chimiques ou biologiques. La phytoremediation présente un certain nombre d'avantages (Prasad et Hagemeyer, 1999) :

- une application a large échelle ;
- une amélioration du paysage ;
- un faible coût ;
- une diminution de l'érosion et des infiltrations.

Elle présente par contre un certain nombre d'inconvénients (Bourrelier et Berthelin, 1998) :

- une production de biomasses enrichies en métaux (plantes accumulatrices) et un risque lié à la consommation de cette biomasse par les animaux ;
- la nécessite de récolter les biomasses chargées pour les traiter, par incinération par exemple ;
- un manque de données à long terme sur la viabilité des végétaux.

Le facteur limitant n'est pas seulement la toxicité des métaux, mais aussi le manque de fertilité des sols contaminés, pauvres en éléments nutritifs majeurs et particulièrement en azote et en phosphore.

La phytorimediation comprend différentes approches (Prasad et Hagemeyer, 1999) :

- la phytoextration utilise des plantes spécifiques qui absorbent et hyperaccumulent les métaux contaminants du sol dans les racines et dans les bourgeons ;
- la rhizofiltration implique le prélèvement des racines des plantes et séquestre les métaux contamines du sol.
- la phytostabilisation implique l'utilisqtion des plantes ; spécialement les racines et/ou les exsudâtes des plantes pour stabiliser, remobiliser et immobiliser les contaminants dans la matrice du sol en réduisant donc leur biodisponibilité pour diminuer le pH du sol et pour former des complexes métalliques.. Cette approche est conseillée soit pour les sols avec contaminants organiques soit pour les sols avec des contaminants métalliques ;
- la phytovolatilisation utilise l'habilité des plantes à absorber et à volatiliser successivement les contaminants dans l'atmosphère ;
- la phytodegradation/phytostimulation utilise l'association rhizosphérique entre les plantes et les micro-organismes du sol pour dégrader les mixtures des complexes organiques.

Les résultats obtenus par ces approches de phytoremediation montrent que les méthodes de phytoextraction, de rhizofiltration et de phytostabilisation ont un grand succès commercial :

Technologie	**Description**	**Applicabilité**	**Couts Estimes (US $)/ton**
Confinement	Installation des barrières d'isolation étanches	Sols recouverts de polluant	10-90
Immobilisation par solidification	Création de déchets inertes	Injection des chimiques solidifiant	60-290
Traitements thermiques	Extraction a hautes températures	Sols hautement contamines (5-20%)	200-1000
Vitrifications	Application d'énergie électrique pour vitrifier le contaminant	Sols avec contamination métallique peu profonde	400-870
Barrières drainantes	Création d'une barrière perméable	Sorption et dégradation des contaminants dans la barrière	60-245
L'électro-migration et l'électro-osmose	Application de champ électrique	Pour sols saturées avec peux de flux de eaux souterraines	Peux d'informations
Lavage ou lixiviation in situ	Lixiviation avec eaux	Pour contaminant soluble	100-200
Lavage ou lixiviation ex situ	Lavage avec eaux et solvants	Pour contaminant soluble	25-300
Phytoremédiation	utilise des plantes accumulatrices ou hyperaccumulatrices des métaux.	Sols avec contamination métallique peu profonde	Good 50.000-200.000/acre
Bioremediation	Application des micro-organismes	Dépend da la disponibilité des micro-organismes pour le polluant spécifique	20-100

Tab 9.3 Le résumé des techniques de remédiation (Mulligan, 2001).

CONCLUSION

Les sols peuvent affecter la santé humaine par des liaisons directes (ingestion, inhalation ou absorption cutanée des composants du sol) ou indirectes (l'influence qu'ils exercent sur les propriétés de l'atmosphère, de l'hydrosphère et de la biosphère). Les enfants sont les plus exposés et les plus vulnérables à l'ingestion des sols par leurs activités ludiques. La nourriture représente une autre voie d'exposition par ingestion des métaux lourds dans les sols. L'inhalation de la poussière des minéraux présents dans l'air avec des teneurs élevées de métaux dues aux activités humaines détermine leur concentration dans les poumons. En outre, les sols ramènent des quantités d'éléments en traces (As, Se, Hg, Pb etc.) vers l'atmosphère. Le ruissellement, l'érosion et la lixiviation peuvent affecter la qualité des eaux de surface et souterraines par la dissolution des substances organiques et inorganiques.

On sait bien que tous les êtres vivants peuvent stocker dans leur organisme toute substance peu ou pas biodégradable. Des phénomènes d'amplification biologique de la pollution dans les écosystèmes contaminés peuvent alors arriver. En fonction de la toxicité aiguë ou chronique des polluants introduits dans les écosystèmes, des populations et des espèces peuvent être éliminées très vite. Des effets sur la structure et le fonctionnement des écosystèmes vont apparaître avec comme conséquences la réduction de la croissance, de la photosynthèse, de la diversité spécifique et de la reproduction des espèces.

Notre objectif a été de mettre le point sur un problème émergent, complexe et important du point de vue environnemental et de la santé publique. Nous espérons avoir apporté une part de contribution à la résolution du problème de gestion des sols contaminés par les métaux lourds. Cette étude nous a conduits à comprendre l'utilité du concept de biodisponibilité des métaux lourds présents dans les sols et son application dans les procédures d'extraction et dans les méthodes d'analyse des métaux lourds afin d'établir des normes de qualité des sols (§ 7.7). La maîtrise de tous les facteurs influençant la biodisponibilité n'est pas possible (grande quantité, changement dans le temps). Cette approche nous a permis de mettre l'accent sur les fractions plus biodisponibles des métaux lourds qui constituent les danger majeur pour l'homme et pour l'environnement. L'avantage principal qui dérive de ce type d'analyse est une meilleure évaluation des risques auxquels sont confrontés les écosystèmes naturels et l'homme. Tout ça permet soit une réhabilitation plus simple des sols où les métaux sont présents en formes moins biodisponibles soit une réaction plus rapide aux dangers liés aux sols avec des métaux en formes plus biodisponibles.

Toutefois, si la démarche des risques suit des procédures qui sont désormais bien codifiées, divers problèmes restent encore ouverts. En effet, comme nous venons de le voir, elle s'appuie sur l'établissement de relations dose/effet et l'estimation des expositions selon diverses voies. Les doses sans effet et les doses admissibles font l'objet d'un certain consensus international mais des révisions, généralement à la baisse, peuvent résulter du progrès des connaissances toxicologiques et écotoxicologiques. En revanche, les expositions sont beaucoup moins bien déterminées, car elles doivent être évaluées au cas par cas et tenir compte du nombre de voies, de leur complexité et des transferts à long terme.

Certains pays ont déjà adopté dans leur législation des normes de qualité des sols fondées sur des techniques d'extraction des métaux à simple étape. Ces techniques ont pour avantages d'être faciles à réaliser, de ne pas engendrer des coûts excessifs et de tenir partiellement compte de la biodisponibilité. Mais elles sont critiquées parce qu'elles ne tiennent pas bien compte de la spéciation des métaux puisqu'elles extraient seuls les métaux qui se trouvent dans la première fraction minéralogique. Aujourd'hui, on est encore loin d'une harmonisation de normes dans ce domaine.

Dès lors, des normes basées sur les techniques d'extraction multiple pourraient mieux identifier les espèces métalliques biodisponibles et dangereuses mais, en l'état actuel des connaissances, ces méthodes ont pour problèmes la non-sélectivité des réactifs et la non-reproductibilité des résultats. Pour cette raison, elles sont difficiles à être codifiées dans des normes universellement acceptées.

Des récentes études ont montré que les modèles des ligands biotiques (BLM) peuvent bien prédire correctement la biodisponibilité et la toxicité des métaux lourds dans les eaux. L'US EPA est en train d'étudier la possibilité d'appliquer les résultats de ces modèles aux critères de qualité des eaux. Des études encore plus récentes, effectuées par l'université de Gand, ont montré des résultats très encourageants d'application du modèle BLM dans le cas de pollution du sol. Des études futures dans cette direction pourraient aboutir à des résultats très intéressants en termes de prédiction de la toxicité pour les écosystèmes et pour l'homme par la présence des métaux lourds dans les sols.

A propos des pays qui n'ont pas encore adopté une législation sur la qualité des sols avec des méthodes claires de mesure, de seuils d'intervention et d'attribution de responsabilité, notre avis est que la nécessité de ces normes est bien urgente et qu'il ne faut pas attendre des développements supplémentaires de la connaissance scientifique dans ce domaine pour les codifier.

Face au problème de la pollution des sols, les différents acteurs doivent se mobiliser sur les types de risques afin de les gérer. Les commissions internationales et nationales doivent prendre une place active dans la fixation des normes, les autorités nationales dans la surveillance sanitaire, la sécurité alimentaire et le traitement des sites « orphelins », les autorités régionales dans l'aménagement du territoire, le communes dans l'élimination des déchets, le traitement des eaux usées et la planification de la gestion et de l'occupation des sols, les entreprises industrielles pour les sites contaminés et le monde agricole dans la préservation du patrimoine sol en milieu rural.

Sans ces mesures à différents échelons, les écosystèmes sont menacés et des risques sérieux planent sur l'homme, les animaux et les plantes…

ANNEXE 1 - L'origine naturelle des métaux lourds

La composition des sols peut être très diverse et est étroitement liée aux conditions climatiques, à la végétation, aux types de relief et à la roche mère.

On a indiqué avec le tableau A.1 (Alloway, 1995) les contenues des métaux en traces dans les minéraux qui forment les roches et leur contenu dans les principaux types de roches en tableau A.2 (Alloway, 1995). On peut observer dans le premier tableau que les minéraux qui forment les roches mères ont différentes possibilités d'altération et les minéraux les plus altérés ont donc une grande capacité à libérer les métaux en traces. Dans le tableau A.2, on voit que les roches sédimentaires ont un domaine de valeurs des métaux très variable par rapport aux roches ignées et à la composition de la croûte terrestre. C'est encore plus notoire dans le cas particulier des schistes où ces variations sont encore plus évidentes. La raison est probablement due aux processus chimiques et physiques d'altération qui sont à l'origine même de ces roches.

Mineral	Trace constituents	Susceptibility to weathering
Olivine	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo	Easily weathered
Hornblende	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Cu, Ga	
Augite	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Pb, Cu, Ga	
Biotite	Rb, Ba, Ni, Co, Sc, Li, Mn, V, Zn, Cu, Ga	
Apatite	Rare earths, Pb, Sr	
Anorthite	Sr, Cu, Ga, Mn	
Andesine	Sr, Cu, Ga, Mn	
Oligoclase	Cu, Ga	
Albite	Cu, Ga	
Garnet	Mn, Cr, Ga	Moderately stable
Orthoclase	Rb, Ba, Sr, Cu, Ga	
Muscovite	F, Rb, Ba, Sr, Cu, Ga, V	
Titanite	Rare earths, V, Sn	
Ilmenite	Co, Ni, Cr, V	
Magnetite	Zn, Co, Ni, Cr, V	
Tourmaline	Li, F, Ga	
Zircon	Hf, U	
Quartz	—	Very resistant to weathering

Tableau A.1 Les métaux dans les constituants des minéraux qui forment les roches (Alloway, 1995).

	Earth's crust	Igneous rocks			Sedimentary rocks		
		Ultra-mafic*	Mafic*	Granitic	Lime-stone	Sand-stone	Shales*
Ag	0.07	0.06	0.1	0.04	0.12	0.25	0.07
As	1.5	1	1.5	1.5	1	1	13 (1–900)
Au	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.0025
Cd	0.1	0.12	0.13	0.09	0.028	0.05	0.22 (<240)
Co	20	110	35	1	0.1	0.3	19
Cr	100	2980	200	4	11	35	90 (<500)
Cu	50	42	90	13	5.5	30	39 (<300)
Hg	0.05	0.004	0.01	0.08	0.16	0.29	0.18
Mn	950	1040	1500	400	620	460	850
Mo	1.5	0.3	1	2	0.16	0.2	2.6 (<300)
Ni	80	2000	150	0.5	7	9	68 (<300)
Pb	14	14	3	24	5.7	10	23 (<400)
Sb	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.005	1.5
Se	0.05	0.13	0.05	0.05	0.03	0.01	0.5 (<675)
Sn	2.2	0.5	1.5	3.5	0.5	0.5	6
Tl	0.6	0.0005	0.08	1.1	0.14	0.36	1.2
U	2.4	0.03	0.43	4.4	2.2	0.45	3.7 (<1250)
V	160	40	250	72	45	20	130 (<2000)
W	1	0.1	0.36	1.5	0.56	1.6	1.9
Zn	75	58	100	52	20	30	120 (<1000)

* Ultramafic rocks are also called 'ultrabasic', e.g. dunite, peridotite and serpentinite, Mafic rocks are also called 'basic igneous rocks', e.g. basalt. 'Shales'also include clays.

Tableau A.2 Contenu de métaux lourds dans les types principaux des roches (mg/kg) (Alloway, 1995).

ANNEXE 2 - La classification des sols

Même si les métaux lourds sont un composant mineur de la phase solide, ils jouent un rôle important dans la réduction de la fertilité des sols puisqu' en général, la phase solide d'un sol a des concentrations de métaux plus hautes par rapport à la phase liquide, (Peijnenburg et al. 1997). Pour évaluer la contamination d'un sol, il faut d'abord prendre en compte les valeurs « normales » des métaux dans les différents types de sols parce que celles-ci varient selon les minéraux qui composent la roche mère et les différents processus physiques et chimiques, d'altération et de pédogenèse auxquels les sols sont soumis. On peut établir des valeurs de référence utilisant des valeurs moyennes et des intervalles de variation mesurés pour les différents sols du monde, tableau A.2.1 (Kabata-Pendias, 2003). La connaissance de l'association des métaux lourds avec les phases particulaires du sol représente donc la clé pour mieux comprendre les principes qui gouvernent les comportements des sols.

	Podzols (sandy soils)		Cambisols (silty and loamy soils)		Rendzinas		Kastanozems and Chemozems		Histosols (organic soils)	
Element	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
As	<0.1-30	4.4	1.3-27	8.4	-	-	1.9-23	8.5	<0.1-66.5	9.3
B	1-134	22	<1-128	40	1-210	40	11-92	45	4-100	25
Ba	20-1500	330	19-1500	520	150-1500	520	100-1000	520	10-700	175
Cd	0.01-2.7	0.37	0.08-1.61	0.45	0.38-0.84	0.62	0.18-0.71	0.44	0.19-2.2	0.78
Co	0.1-65	5.5	3-58	10	1-70	12	0.5-50	7.5	0.2-49	4.5
Cr	1.4-530	47	4-1100	51	5-500	83	11-195	77	1-100	12
Cu	1-70	13	4-100	23	6.8-70	23	6.5-140	24	1-113	16
F	<10-1100	130	<10-600	385	<10-840	360	10-1194	550	1 0-335	220
Hg	0.008-0.7	0.05	0.01-1.1	0.1	0.01-0.5	0.05	0.02-0.53	0.1	0.04-1.11	0.26
1	<0.1-10	2.3	0.3-8.3	1.7	0.3-9.5	3.4	0.3-10.8	2.4	1-10	4
U	<5-72	22	1.4-130	46	6-105	56	9-175	53	0.01-3.2	1.3
Mn	7-2000	270	45-9200	525	50-7750	445	100-3907	480	7-2200	465
Mo	0.17-3.7	1.3	0.1-7.2	2.8	0.3-7.35	1.5	0.4-6.9	2	0.3-3.2	1.5
Ni	1-110	13	3-110	26	2-450	34	6-61	25	0.2-119	12
Pb	2.3-70	22	1.5-70	28	10-50	26	8-70	23	1.5-176	44
Sc	0.8-30	5	2.4-20	8	<5-15	8	<5-20	10	-	-
Se	0.005-1.32	0.25	0.02-1.9	0.34	0.1-1.4	0.38	0.1-1.2	0.33	0.1-1.5	0.37
Sr	5-1000	87	15-1000	210	15-1000	195	70-500	145	5-300	100
Ti	200-17,000	26,000	500-24,000	3300	400-10,000	4800	700-7000	3500	80-6700	2300
V	10-260	67	15-330	76	10-500	115	25-150	78	6.3-150	18
Zn	3.5-220	45	9-362	60	1 0-570	100	20-770	65	5-250	50

[a] Ranges of common abundance in topsoils and arithmetic means.

[b] Soil units as given in Tableau A.3.

Tableau A.2.1 Domaine de variation [a] et moyenne des concentrations totales de métaux lourds dans quelques types de sols (ppm DW) (Kabata-Pendias, 2003).

Les sols sont appelés et classifiés sur les bases des propriétés physiques et chimiques de leur horizons. La « soils taxonomy » utilise le couleur, la texture, la structure et les autre propriétés de la surface jusqu'à 2 mètres de profondeur. Les classifications du sol ont pour inconvénients de ne pas faire une corrélation avec la grande complexité de la genèse et des propriétés des sols. Elle est de toute façon basée sur les facteurs prédominants dans les processus de formation des sols. La comparaison des concentrations des éléments en traces dans le sol et les concentrations dans les roches mères sont utilisées comme facteur de mobilité pour ces éléments pendant le processus de pédogenèse.

Le tableau A.2.2 montre un sommaire de la classification de la FAO-UNESCO, la classification utilisée par le département de l'agriculture américaine et par la classification ancienne.

Tableau A.2.2 Unité de sol utilisée dans la Carte Mondiale du Sol FAO/UNESCO

Name of Unit	Symbol	World Distribution	USDA Equivalent	Certain Old Names	Soll-Forming Factor [a]	Short Description of Solls
Fluvisols	J	2.40	Fluvents	Alluvial soils	a	Recent alluvial deposits, little alteration
Gleysols	G	4.73	Aquic suborders	Black earths or hydromorphic soils	c	Soils formed from various materials with hydromorphic properties mainly within the top horizon
Regosols	R	10.10	Orthens, Psamments	-	a	Little altered, unconsolidated parent rock
Arenosols	Q		Psamments (part)	-	a	Soils formed from sand, no diagnostic horizons
Uthosols	1	-	Uthic subgroups	-	a	Shallow soils over hard rock
Rendzinas	E	17.17	Rendolls	Rendzinas	a	Shallow soils over limestones
Rankers	U		Uthic, Haplumbrets	-	a	Shallow soils formed from recent siliceous deposits, little alteration
Andosols	T	0.76	Andepts	Volcanic soils	a	Soils formed from recent volcanic ash
Verlisols	V	2.36	Vertisols	Brown soils	a	Clay, cracking soils
Solonchaks	Z	2.03	Salie great group	-	c	Soils, often formed from recent alluvial deposits, with salt accumulation
Solonetz	S		Natric great group	-	c	Alkali soils wilh hydromorphic properlies (high exchangeable Na content)
Yermosols	Y	8.93	Typic Aridisol	Aridisols	c	Desert soils or other formed under aridic regime
Xerosols	X	6.79	Mollie Aridisol	Grey soils	c	Similar to above, but better development of ochric A horizon
Kastanozems	K		Ustosols	-	b	Soils formed under steppe vegetation
Chernozems	C	-	Borolls (part)	-	a, b	Soils developed under prairie vegetation
Phaeozems	H	3.09	Udolls (part)	Degraded chernozems	b	Similar to K and C soils, but more leached
Greyzems	M	-	Borolls (part)	-	b	Soils formed under forests in cold temperate climate
Cambisols	B	7.02	Inceptisols (part)	Brown soils	c	Highly altered soils, having a cambic B horizon
Luvisols	L	7.00	Alfisols (part)	Lessivage processed	c	Similar to B soils, with clay accumulation and more leached
Podzoluvisols	D	2.00	Glossic, Great group of Altisols	Grey-podzols	c	Transition soils between Land P soit units
Podzols	P	3.63	Spodosols (part)	-	c	Highly altered profile due the leaching
Planosols	W	0.91	-	Mineral-Hydromorphic Soils	e	Soils slightly leached due to a slowly permeable horizon
Acrisols	A	7.97	Ultisols (part)	-	c	Strongly leached soils with a clay horizon, transition between L and F soil units
Nitosols	N		Some Ultisols and Alfisois	Red-brown Soils	c	Tropical soils transition between A and F soil units
Ferralsols	F	8.11	Oxlsols	Oxisols, lateritic soils	c	Soils with sesquioxide rich clay fraction formed under tropical climate
Histosols	0	1.82	Histosols	Peats,mucks, Bog soils	b	Organic soils, having H horizon of more than 40 cm
Anthroposol [b]	-	-	-	Hortisols, industrosols, regosols	-	Soils formed under a predominant influence of man's activity
Miscellaneous land units	-	3.18				

[a] a, Parent rock;
b, vegetation;
c, pedogenic processes stimulated mainly by climate.

[b] Soil unit not given in the FAO/UNESCO system.

ANNEXE 3 Les plantes et les micronutriments

Les plantes cultivées ont une sensibilité différente aux déficiences des micronutriments. Une classification qualitative est fournie en tableau A.3.1 (Alloway, 1995).

Plant	Zn	Fe	Mn	Mo	Cu	B
Orge	M	H	M	L	M	L
Blé (maïs)	H	M	L	L	M	L
Pomme de terre	M	-	M	L	L	L
Ris	M	H	M	L	H	-
Grains e soya	M	H	H	M	M	H
Betterave à sucre	M	H	H	M	M	H
Blé	L	L	H	L	H	L

Tableau A.3.1 La sensibilité des plantes cultivées aux déficiences des micronutriments
(H:High, M: Medium, L: Low) (Alloway, 1995).

Le tableau A.3.2 montre les symptômes causés par la déficience de micronutriments (Kabata-Pendias, 2003).

Element	Symptoms	Sensitive crop
B	Chlorosli and browning of young leaves; killed growing points; distorted blossom development; lesions in pith and roots, and multiplication of cell division	Legumes. Brassica (cabbage and relatives), beets, celery, grapes, and fruit trees (apples and pears)
Cu	Wilting, melanism, white twisted tips. reduction in panicle formation. and disturbance of lignification and of development and fertility of pollen	Cereals (oats). sunflower, spinach. and lucerne (alfalfa)
Fe	Interveinal chlorosis of young organs	Fruit trees (citrus), grapes, and several calcifuge species
Mn	Chlorotic spots and necrosis of young leaves and raduced turgor	Cereals (oats), legumes, and fruit trees (apples, cherries, and citrus)
Mo	Chlorosis of leal margins, "whiptail" of leaves and distorted curdlng of cauliflower, "lirad" margin and deformation of leaves due to NO. excess, and destruction of embryonic tissues	*Bassica* (cabbage and relatives) and legumes
Zn	Interveinal chlorosis (mainly of monocots), stunted growth, "little leaf" rosette of trees, and violet-red points on leaves	Cereals (corn), legumes, grasses, hops, flax, grapes, and fruit trees (citrus)

Tableau A.3.2 Les symptômes causés par la déficience de micronutriments (Kabata-Pendias, 2003).

ANNEXE 4 Les applications spécifiques de RP-LC avec ICP-MS – Tab 4.4 (Caruso, ,2003).

Element(s) analyzed	Species analyzed	Sample type	Chromatography	Detector	Notes	Reference
As	Arsenite, arsenate, monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid, arsenobetaine and arsenocholine	Spring waters and bottled mineral waters	Hamilton PRP1 resin-based, reversed phase column, 250 × 4.6 mm. Mobile phase 0.5 mM tetrabutylammonium phosphate, pH buffered with 4 mM Na_2HPO_4 and adjusted to pH 9 with ammonia.	VG Elemental PlasmaQuad II+ with concentric nebulizer and double-pass spray chamber. Acquisition of data in both scanning and peak jump modes.	Detection limits in the range 1.0–3.0 $\mu g/L^{-1}$. Good mass balance obtained with a hydride generation method for total As.	(Thomas and Sniatecki, 1995)
As	Arsenite, arsenate, monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid, arsenobetaine, arsenocholine	Urine, after digestion of sea-food samples	Phenomenex μBondclone reversed phase C_{18} column, 300 × 3.9 mm or Waters Bondpack C_{18} 300 mm × 3.9 mm column. Various ion pairing reagents and mobilephase compositions evaluated	VG PlasmaQuad II+ with Meinhard nebulizer and cooled spray chamber (4°C)	Mixed ion-pairing reagents used (10 mM hexanesulfonate and 1 mM tetraethylammonium hydroxide. Complete separation in 12 min of all species. 70% of total arsenobetaine ingested was excreted into urine.	(Le and Ma, 1997)
As	As species in animal feed additives	Environmental and biological reference materials	Reversed-phase micro-HPLC used. Isco Spherisorb 3 μm C_{18} material, 150 × 1 mm i.d. Mobile phase 0.1% trifluoroacetic acid (TFA) and 5–10% methanol in water. Tetrabutyl ammonium hydroxide (1–5 mM) ion-pairing reagent. Flow rate 15–40 $\mu l/min^{-1}$.	VG PlasmaQuad II STE	Reversed phase chromatography minimized coelution of species. Low flow rates minimized waste. Limits of detection in sub-pg range.	(Pergantis et al., 1997)
As	Arsenobetaine in NIES in candidate certified reference material	Human urine	Comparison of reversed-phase ODS, cation exchange silica-based LCSCX, and styrene-divinyl benzene copolymer based PRP-X 100 and gel permeation columns.	Hydride generation and ICP-MS detection	Determination of several As species. Special attention to arsenobetaine for reference material CRM no. 18.	(Chatterjee et al., 2001)
As	Arsenite, demethylarsinic, monomethylarsonic and arsenate	Wine and kelp samples	Octadecyldimethylsilyl reversed-phase narrow-bore HPLC column. Mobile phase containing 5 mm tetrabutylammonium hydroxide as the ion-pairing reagent at pH 6.	ICP-MS detection	Recoveries of the As species ranged from 92 to 98% in spiked samples. Limits of detection on the low-ppb range.	(Wangkarn and Pergantis, 2000)
Pb	Inorganic lead, triethyllead chloride, triphenyllead chloride, tetraethyllead	Lead in reference fuel and water	Nucleosil C_{18} 5 μm (250 × 4.6 mm i.d.). Mobile phase 8 mM PIC-B5 at pH 3. Gradient elution 40–90% methanol in water over 10 min, held at 90% methanol for 20 min.	VG PlasmaQuad. Forward power 1.40 kW. Nebulizer gas flow 0.68 L/min^{-1}. Concentric nebulizer with double pass spray chamber cooled to −10°C.	Detection limits in range 0.37–3.9 ng for the various species.	(Al-Rashdan et al., 1992)
Pb	Inorganic lead, trimethyllead and triethyllead		5 μm Hypersil ODS column, gradient elution of 10:90 to 30:70 methanol:buffer eluent. Buffer prepared from 0.1 M sodium acetate, 0.1 M acetic acid, and 4 mM sodium pentane sulfonate.	Single-pass 40-mL spray chamber and concentric nebulizer used to minimize dead volume. Isotope dilution measurements made.	Long-term stability of Et_3PbCl questioned. Data acquisition made complicated by lack of suitable software.	(Brown et al., 1994)
Hg	Inorganic mercury, methylmercury		Four different ODS columns evaluated. Various mobile phases evaluated all containing 10 mM tetrabutylammonium bromide.	Perkin-Elmer Sciex Elan 5000A with a cooled double-pass spray chamber and a cross-flow nebulizer.	The method was unsuccessful because Hg was absorbed by the ODS column, leading to a slow bleed of mercury. Use of non-stainless-steel components and glass-lined columns reduced these problems.	(Harrington and Catterick, 1997)
Hg	Inorganic mercury, methylmercury ethylmercury	Open-ocean seawater reference material and tap water	Spherisorb ODS-2 (150 × 4.6 mm i.d) column. Mobile phase 0.5% M/V L-cysteine, pH 5 at flow rate of 1.6 mL/min	Perkin-Elmer ELAN 5000. Samples introduced using in situ vapor generation.	Cold-vapor generation with LC-ICP-MS found to be better than conventional pneumatic nebulizer in terms of sensitivity.	(Wan et al., 1997)
Se/As	13 selenium and arsenic species	Canned tunafish and human urine	Phenomenex reversed-phase C_{18} (250 × 4.6 mm) with guard column. 10 mM sulfonate and 0.1% methanol mobile phase, pH 3.5 at 1.0 mL/min	VG Elemental PQ2+ Turbo with Meinhard concentric nebulizer and cooled spray chamber (4°C)	*m/z* 75, 77, and 78 permitted simultaneous monitoring of arsenic, selenium, and potential interfering species.	(Le et al., 1998)
Se	Selenoamino acids	Selenium-enriched yeast	Zorbax SB-C_8 (150 × 4.6 mm) and guard column (12.5 × 4.6 mm). Mobile phase 98:2 methanol:water, 0.1% (v/v) TFA.	Perkin-Elmer SCIEX ELAN ICP-MS with cross-flow nebulizer and double-pass spray chamber.	Presence of selenocystine, selenomethionine, and methylselenocysteine confirmed.	(Bird et al., 1997)

Tableau A.4 Continuation – Les pplications spécifiques de RP-LC avec ICP-MS (Caruso, Montes,2003).

Se	Se (IV), Se(VI), seleno amino acids	Selenium nutritional supplements	Phenomenex C_8 (250 × 4.6 mm) and guard column. Mobile phase 10% MeOH and 1% TFA.	Perkin-Elmer ELAN 6000 ICP-MS with micro-concentric nebulizer.	Several extraction methods (acid treatment, enzymatic hydrolysis) for total determination of selenium species in nutritional supplements.	(B'Hymer and Caruso, 2000)
Se	Inorganic Se, seleno-amino acids and trimethyl-selenonium	Selenium nutritional supplements	RP nucleosil 120 C_{18} (250 × 4.0 mm). Mobile phase 30 mM ammonium formate, pH 3.0, 5% v/v MeOH and also 10 mM TBAA (ion pairing)	ICP-MS (Platform ICP) from Micromass using collision and reaction cell with H_2.	Evaluation of different nebulizers for introduction of HPLC eluents in a collision cell instrument. Comparison of reversed-phased with ion-pairing	(Gayon et al., 2000)
Se	Inorganic Se and 23 different seleno-amino acids	Selenized plants, selenzed garlic and onion	5 µm Symmetry Shield RP8 (15 × 3.9 mm i.d.), which has a polar modifier group between the C_8 group and the silica base. Mobile phase 99 + 1 v/v water-methanol with (a) 0.1% TFA or (b) 0.1% HFBA.	ICP-MS Elan 5000 and Elan 5000a. Meinhard nebulizer with an in-house fabricated spray chamber containing an impact bead.	Evaluation of different perfluorinated ion-pairing reagents (TFA and HFBA) for the resolution of 25 Se species in 70-min chromatogram.	(Kotrebai et al., 2000)
Sn	Tributyltin, triphenyltin	Waters	Kromasil-100 C_{18} column. Mobile phase 82% (v/v) methanol, 2.5% acetic acid, 0.3% tetraethylamine and 10 mg/L oxalic acid.	Perkin-Elmer ELAN 5000A with double-skinned, silvered glass spray chamber at −15°C. 1250 W forward power. Nebulizer gas flow 0.951 min^{-1}.	Preconcentration first performed on a Sep-Pak C_{18} minicolumn to obtain a detection limit of 2 ng L^{1} for TBTCl.	(Fairman et al., 1997)
Sn	Trimethyl-, triphenyl-, tributyltin chlorides	Fish tissue	Silica and polymer stationary phase C_{18} columns compared. Sodium pentane sulfonate ion pairing reagent.	VG PQ I with 1% argon addition to the nebulizer gas flow. A cooled (−20°C) double-pass spray chamber was used.	Inorganic tin was held more strongly on the silica based column. Extraction and recoveries were reasonable.	(Kumar et al., 1993)

Taken in part from Sutton et al. (1999) with permission of J. Chromatogr. A.

ANNEXE 5 L'application de la chromatographie à échange ionique

Tableau A.5 Les pplications spécifiques de la détection-LC avec chromatographie à échange ionique et l'analyse ICP-MS (Caruso, Montes, 2003).

Element(s) analyzed	Species Analyzed	Sample type	Chromatography	Detector	Notes	Reference
As	As(III), As(V), dimethylarsinic acid, monomethylarsonic acid	Soil and sediment samples	Anion exchange. Hamilton PRP-X100 anion-exchange column (250 × 4.6 mm). Mobile phase, $(NH_4)_2HPO_4$ 10–100 mM, 3% MeOH. Gradient elution at 1.0 mL/min flow rate.	VG PlasmaQuad II+. 1350 W rf power, nebulizer gas 0.80 L/min, glass concentric nebulizer and borosilicate glass double-pass spray chamber (5°C)	Recoveries of up to 80% of the total arsenic content were obtained. The detection limits were in the range 1–2 mg/kg for all species. Arsenate was found in the soil and arsenite in the sediment.	(Thomas et al., 1997)
As	As(III), As(V), methylarsonic acid, dimethylarsinic acid, arsenobetaine	Urine	Anion exchange. Dionex IonPac AS14 4 mm .Mobile phase 2 mM tetramethylammonium hydroxide, 10 mM ammonium carbonate, flow rate 1.5 mL/min	Perkin-Elmer ELAN 5000, with Meinhard concentric nebulizer and cyclone spray chamber.	To avoid matrix effects, the urine samples were diluted 1:5 with water and filtered.	(Lintschinger et al., 1998)
As	As(III), As(V), dimethylarsinate, monomethylarsonate, arsenocholine arsenobetaine	Mung bean seedlings, used as a bioindicator for arsenic contamination	Anion exchange. Waters IC-PAK (75 × 4.6 mm). Mobile phase: 80% NaH_2PO_4, 20% Na_2HPO_4, pH 6 at 0.5 mL/min	VG PQII+, Nebulizer flow rate of 0.9 mL.	Most of the arsenic is accumulated in the roots. A reduction of As(V) to As(III) occurs in the roots.	(Broeck et al., 1998)
As	As (III), As(V), methylarsonic acid, dimethylarsinic acid, arsenobetaine.	Apple samples after different extraction procedures	Anion-exchange PRP-X100 columns (Hamilton). Mobile phase: 10 mM ammonium phosphate and 10 mM ammonium nitrate at pH 6.2.	VG PQII, concentric nebulizer with a double-pass spray chamber	100% recoveries of As species when the extraction is performed by amylase treatment/ sonication extraction with 50:50 MeOH/water.	(Caruso et al., 2001)
Br	Bromate	Drinking waters	Anion exchange. Dionex AG 10. Mobile phase 100 mM NaOH. preconcentration also performed using this column.	VG PQII. Ultrasonic nebulizer.	Detection limits of 50 ppt for bromate obtained with ultrasonic nebulizer.	(Creed et al., 1996)
Cr	Cr(III), Cr(VI)	Aquatic samples	Pak. cation exchange Guard-Pak CM/D (3.9 × 150 mm).	VG PQII with a concentric nebulizer, Scott-type spray chamber (4°C). Rf power 1350 W. Nebulizer gas flow 0.80 L/min.	Separate fraction divided into species retained on cation column, anion column, and those that elute in void volume	(Pantsar-Kallio and Manninen, 1996)
Cr	Cr (III), Cr(VI)		Anion exchange. IonPac-AG5 (50 × 4 mm). Mobile phase of HNO_3 at flow rate of 1.2 mL/min.	VG PQII+. With hydraulic high-pressure nebulization and desolvation system.	Discontinuous elution in two steps by injection of 0.3 M HNO_3 for Cr(VI) and 1.0 M HNO_3 for Cr(III).	(Barnowski et al., 1997)
Lanthanides	Spallation nuclides	Irradiated tantalum target.	Cation exchange. Dionex IonPac CS5A. Various mobile phases used with gradient elution at 1 mL/min.	Finnigan MAT ELEMENT Double-focusing sector field. Rf power 1280 W, Meinhard nebulizer and double-pass spray chamber.	Nucleide abundances of each lanthanide were in good agreement with theoretical values.	(Kerl et al., 1998)
Se	Selenomethionine, selenocystine, selenite, selenate	White clover plant sample	Anion exchange. Merck Polyspher IC AN-2 (120 × 4.6 mm). Mobile phase 6 mM salicylate, 3% methanol, pH 8.5 with Tris. Cation exchange. Ionosphere-C (100 × 3 mm). Mobile phase 2 mM pyridinium in 3% methanol at pH 2.9 with formic acid.	Perkin-Elmer SCIEX Elan 5000. Cross flow nebulizer and double-pass spray chamber. ^{82}Se isotope monitored.	Selenate and a compound of unknown identity were present in the plant samples.	(Pedersen and Larsen, 1997)
Se	Se-urea, Se(IV), Se(VI), Selenomethioninese-ethionine, Se-cystine	Bacterial material containing selenium	Anion exchange Dionex AS11 with NaOH and TMAH as eluents. Heating the column at 30°C improves sensitivity noticeably.	Perkin Elmer SCIEX ICP-MS Elan 6000. ^{82}Se isotope monitored.	Lod scores of 4–15 μg/L were achieved and a 1/10 diluted protease digestion (Pronase E) of the Se-containing bacterial samples.	(Michalke et al., 2001)

ANNEXE 6 Le résumé de quelques méthodes de spéciation

Element	Species	Matrix	Separation and measuring technique	LOD [a]	R.S.D. [b] (%)	Recovery (%)	Ref.
Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn	Animal and plant tissues partially humics; humics, rest of animal and plant tissues; carbonates, iron hydroxides, some sulfides; part of kaolinite, rest of sulfides	Lacustrine sediment (Danube river Austria)	Sequential, AAS, ICP and photometry	–	–	–	[10]
Al, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn	Exchangeable cations, fulvic fraction, humic fraction, secondary manganese oxide fraction, secondary iron oxide fraction, residue	Sediment (Plynlimon, U.K.)	Sequential, flame AAS	Na, K, Mg:1 ppm; Ca, Fe:5 ppm; Al, Mn: 2 ppm; Pb:0.5 ppm; Co, Ni, Cu:0.2 ppm; Zn:0.1 ppm	–	–	[13]
Al, As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn	Mobile (weak extraction) fraction, acid digestion fraction	Organic stream sediment (Finland)	Selective, AAS (Flame, GF-)	–	–	–	[17]
Sn	Organics, carbonates, Fe and Mn hydroxides, sulfides, cassiterite	Sediments and soils (Danube river, Austria)	Sequential, ET-AAS	–	–	–	[21]
Ca, Cr, Fe, Mn, Pb, Zn	Exchangeables, carbonate bound, bound to Fe and Mn oxides, organic material	Sediment (California Gulch Colorado)	Sequential, ICP-S	–	11	76–120 (conventional) 62–120 (microwave)	[27]
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Carbonate, Fe and Mn oxides, organic matter and silica	Sediment (Besos river, Spain)	Sequential, AAS (Flame, GF-), XRF	–	–	–	[40]
Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Rb, Sr, Ti, Zn	Exchangeables, bound to carbonates, Fe and Mn (hydr)oxides, organics, silicates	Soil (Sardinia, Italy)	Sequential, total reflection XRF	< 1 mg kg^{-1} for trace Elements; 20–100 mg Kg^{-1} for major elements	–	–	[41]
Cd, Cu, Pb, Zn	Water soluble ions; easily exchangeable ions; strongly adsorbed, chelated or complexed ions; secondary clay minerals and metal oxides; primary minerals or highly fixed ions	Soil	Selective, ICP-S	–	–	–	[47]
Al	$Al(H_2O)_6^{3+}$, $[Al(OH)_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)+}$, $[AlF(H_2O)_5]^{2+}$, $[AlF_2(H_2O)_4]^{+}$, $[Al(oxal)(H_2O)_4]^{+}$, $[Al(Hcitrate)(H_2O)_4]^{+}$	Soil	Selective ion chromatography	0.455 ppb	–	–	[53]
Sn	Tributyltin	Marine sediments (Porto Vecchio Bay, France)	Selective GF-AAS	25 ng g^{-1}	9	–	[54]
Sn	Tributyltin	Sediment	Supercritical fluid extraction, GC	–	9.2	82	[55]
As	AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, monomethyl arsonate, dimethyl arsinate	Soil (Japan)	Solvent extraction, anion exchange chromatography, flameless AAS	–	–	91–103	[59]
Cs, Sr	^{137}Cs, ^{90}Sr	Soils (Norway, USSR)	Sequential, γ-spectrometry, Čerenkov counting, NAA	–	–	–	[60]
Sb	Sb(III), Sb(V)	Soils, lake sediments (Madrid, Spain)	Batch, GF-AAS, FIA, HG-AAS	0.007 ng FIA; 0.01 ng GF-AAS; 2.97 ng batch	0.4 (0.5 ng)FIA 3.8 (0.8 ng) GF-AAS 6.6(10 ng) batch	107 ± 6.1 18.8 ± 8.4	[63]

Tableau A.6 Les études des spéciations des métaux dans des échantillons de sol (Dan et al, 1995) Références à la page suivante

Element	Species	Matrix	Separation and measuring technique	LOD [a]	R.S.D. [b] (%)	Recovery (%)	Ref.
Hg	Inorganic mercury, methylmercury	Sediment (Ria de Pontevedra, Galicia, Spain)	Selective, chromatography	–		–	[65]
Se	Se(IV)	Soil	Selective, ion chromatography	20 ppb	–	–	[67]
Se	Se(IV), Se(VI)	Soil	Selective, ion chromatography	30 ppb	–		[68]
Al, Cd, Cu, Pb and Zn	Bound to carbonates, bound to Fe and Mn oxides, organic matter bound, bound to silicates	Sediment (semi-rural area of Belgium	Sequential, AAS (Flame, GF-), ICP		5–8	–	[70]
Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Zn	Animals and plant tissues, humics, carbonates, hydroxides, sulfides, kaolinite	River sediments and soils	Sequential, AAS, ICP and photometry	–	–		[71]
Sn	Cassiterite	Rock	Selective, HG-AAS	–	–	–	[72]

[a] LOD, limit of detection
[b] R.S.D., relative standard deviation.

Tableau A.6 (Continuation) Les études des spéciations des métaux dans des échantillons de sols (Das et al 1995)

Références de la table A.6 (Das et al. 1995)

[10] M. Sager, R. Pucsko and R.Belocky, Arch. Hydrobiol. Suppl., 84 (1990) 37.
[13] N. Breward and D. Peachey, Sci. total Environ., 29 (1983) 155.
[17] M.L. Raisanen, L. Hamalainen and L.M. Westerberg, Analyst, 117 (1992) 623.
[21] M. Sager, Mikrochim. Acta, 3 (1986) 129.
[27] K.I. Mahan, T.A. Foderaro, T.L. Garza, R.M. Martinez, G.A. Maroney, M.R. Trivisonno and E.M. Willging, Anal. Chern., 59 (1987) 938.
[40] R. Rubio, J.F. Lopez-Sanchez and G. Rauret, An. Quim., 87 (1991) 599.
[41] G.A. Battiston, R. Gerbasi, S. DegeUo and G. Sbrignadello, Spectrochim. Acta, Part B, 48 (1993) 217.
[47] P.O. Scokart, K. Meeus-Verdinne and R. De Borger, Int. J. Environ. Anal. Chern., 29 (1987) 305.
[53] J.A.E. Gibson and I.R. Willett, Commun. Soil Sci.Plant. Anal., 22 (1991) 1303.
[54] A. Astruc, R. Lavigne, V. Desauziers, R. Pinel and M. Astruc, Appl. Organomet. Chern., 3 (1989) 267.
[55] J. Dachs, R. Alzaga, J. M. Bayona and P. Quevauviller, Anal. Chim. Acta., 286 (1994) 319.
[59] T. Takamatsu, H. Aoki and T. Yoshida, Soil Sci., 133 (1982) 239.
[60] D.H. Oughton, B. Salbu, G. Riise, H. lien, G. Ostby and A. Noren, Analyst 117 (1992) 481.
[63] M.B. de la Calle Guntinas, Y. Madrid and C. Camara, Mikrochim. Acta., 109 (1992) 149.
[65] R. Cela, R.A. Lorenzo, M.C. Mejuto, M.H. Bollain, M.C. Casais, A. Botana, E. Rubi and M.I. Medina, Mikrochirn. Acta, 109 (1992) III.
[67] U. Karslon and W.T. Frankenberger, Jr., Soil Sei.Soc. Am. J., 49 (1985) 592.
[68] S.L. McGeehan and D.V. Nay]or, J. Environ. Qual., 21 (1992) 68.
[70] M. Thomas, D. Petit, B. Kenis and L. Lamberts, Analusis, 13 (1985) 76.
[71] M. Sager, R. Belocky and R. Pucsko, Acta Hydrochirn. Hydrobiol., 18 (1990) 157.
[72] M. Sager, Fresenius' Z. Anal. Chern., 320 (1985) 274.

L'extraction séquentielle, dans ces méthodes, est la technique la plus commune de séparation de différents composants. Ensuite, les résultats de l'extraction sont d'habitude séparés et analysés avec des techniques instrumentales comme la spectrométrie d'absorption atomique ou ICP. Les informations sur les performances analytiques ne sont pas toujours disponibles. Les limites de détection obtenues vont de ppm à ppb.

ANNEXE 7 Les procédures d'évaluation des risques : les lignes guides de la Communauté Européenne.

Dans le but de donner une application des concepts développés dans la note introductive, nous examinons ici la partie concernant l'évaluation du risque applicable aux sols pollués par les métaux lourds du « Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances». Ce document donne une procédure générale d'évaluation du risque.

A.7.1 Les évaluations des expositions

Pour évaluer les expositions, on définit deux types de PEC : le PEC local qui représente la concentration moyenne des zones avec une distance limitée de la source et le PEC régional qui tient compte de la redistribution et du transport du polluant. Il fournit la valeur de base pour des pollutions successives.

Dans ce document, on calcule le PEC_{local} pour le sol en considérant deux voies principales d'exposition : l'application des boues d'épuration en agriculture et la déposition à partir de l'atmosphère. Les deux flux sont calculés comme suit :

$$Clocal_{soil} = \frac{D_{air}}{k} + \frac{1}{kT}\left[C_{soil}(0) - \frac{D_{air}}{k} \right] \cdot \left[1 - e^{-kT} \right]$$

Explanation of symbols

D_{air}	aerial deposition flux per kg of soil	$[mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}]$
T	averaging time	[d]
k	first order rate constant for removal from top soil	$[d^{-1}]$
C_{soil} (0)	initial concentration (after sludge application)	$[mg \cdot kg^{-1}]$
$Clocal_{soil}$	average concentration in soil over T days	$[mg \cdot kg^{-1}]$

Après ce calcul on dérive le $PEClocal_{soil}$ comme suit :

$$PEClocal_{soil} = Clocal_{soil} + PECregional_{natural\ soil}$$

Explanation of symbols

$Clocal_{soil}$	local concentration in soil	$[mg \cdot kg^{-1}]$
$PECregional_{natural\ soil}$	regional concentration in natural soil	$[mg \cdot kg^{-1}]$
$PEClocal_{soil}$	predicted environmental conc. in soil	$[mg \cdot kg^{-1}]$

On peut à ce point calculer le PEC dans l'eau de pore (qui représente la concentration toxique) par l'équilibre de partition :

$$PEClocal_{soil,porew} = \frac{PEClocal_{soil} \cdot RHO_{soil}}{K_{soil\text{-}water} \cdot 1000}$$

Explanation of symbols

$PEClocal_{soil}$	predicted environmental conc. in soil	[mg · kg^{-1}]
$K_{soil\text{-}water}$	soil-water partitioning coefficient	[m^3 · m^{-3}]
RHO_{soil}	bulk density of wet soil	[kg · m^{-3}]
$PEClocal_{soil,porew}$	predicted environmental conc. in porewater	[mg · l^{-1}]

On peut aussi évaluer le PEC dans les eaux souterraines avec un modèle simplifié (ou qui fait l'hypothèse que toute l'eau de pore passe dans l'eau souterraine) qui utilise l'hypothèse :

$$PEClocal_{grw} = PEClocal_{agr.soil,porew}$$

Explanation of symbols

$PEClocal_{agr.soil,porew}$	predicted environmental conc. in porewater	[mg · l^{-1}]
$PEClocal_{grw}$	predicted environmental conc. in groundwater	[mg · l^{-1}]

A.7.2 L'évaluation des effets dans les sédiments.

Dans le même document, on évalue les effets de la pollution avec le calcul du PNEC. Le modèle de l'équilibre de partition est utilisé avec les hypothèses suivantes :

- les organismes des sédiments et de l'eau ont la même sensibilité aux polluants ;
- les concentrations des substances dans l'eau de pore et dans les organismes sont en équilibre thermodynamique ;
- les coefficients de partition sont mesurables ou calculables ;
- le prélèvement a lieu à partir de l'eau de pore.

$$PNEC_{sed} = \frac{K_{susp-water}}{RHO_{susp}} \cdot PNEC_{water} \cdot 1000$$

Explanation of symbols

$PNEC_{water}$	Predicted No Effect Concentration in water	[mg · l^{-1}]
RHO_{susp}	bulk density of wet suspended matter	[kg · m^{-3}]
$K_{susp\ water}$	partition coefficient suspended matter water	[m^3 · m^{-3}]
$PNEC_{sed}$	Predicted No Effect Concentration in sediment	[mg · kg^{-1}]

On peut donc estimer le risque avec le rapport PEC / PNEC. Selon les donnés disponibles, on peut utiliser les formules du tableau A.7.1.

Available measured data: PEC_{sed}	Available measured data: $PNEC_{sed}$	Risk characterisation
$C_{pore\ water}$	none	$\frac{C_{pore\ water}}{PNEC_{water}}$
C_{bulk}	none	$\frac{C_{bulk}\ RHO_{susp}}{K_{susp\text{-}water}\ PNEC_{water} \cdot 1000}$
none	$PNEC_{sed}$	$\frac{K_{susp\text{-}water}\ PEC_{water} \cdot 1000}{PNEC_{sed}\ RHO_{susp}}$
$C_{pore\ water}$	$PNEC_{sed}$	$\frac{K_{susp\text{-}water}\ C_{pore\ water} \cdot 1000}{PNEC_{sed}\ RHO_{susp}}$
C_{bulk}	$PNEC_{sed}$	$\frac{C_{bulk}}{PNEC_{sed}}$

where:

$C_{pore\ water}$	concentration in sediment pore water	$[mg \cdot l^{-1}]$
C_{bulk}	concentration in whole sediment	$[mg \cdot kg_{sed}^{-1}]$
$K_{susp\ water}$	suspended matter-water partitioning coefficient	$[m^3 \cdot m^{-3}]$
RHO_{susp}	bulk density of suspended matter	$[kg \cdot m^{-3}]$

Tableau A.7.1 La caractérisation du risque dans les sédiments.

Une méthode alternative à l'équilibre de partition pour calculer le PNEC des sédiments est sa dérivation à partir du NOEC ou de l'EC10 avec des facteurs d'estimation. Ici, on utilise les résultats (en termes de NOEC ou EC10) des tests sur des organismes de sédiments pour estimer le PNEC (tableau A.7.2)

Dans l'application de cette méthode, beaucoup d'attention doit être portée à l'évaluation des tests sur les organismes avant l'utilisation de la valeur de l'EC10 ou NOEC pour estimer le PNEC.

Available test result	Assessment factor
One long-term test (NOEC or EC10)	100
Two long-term tests (NOEC or EC10) with species representing different living and feeding conditions	50
Three long-term tests (NOEC or EC10) with species representing different living and feeding conditions	10

Tableau A.7.2 Le facteurs d'estimation pour le calcul du PNEC.

A.7.3 L'evaluation de la bioaccumulation

Un effet de bio-magnification peut avoir lieu dans la chaîne alimentaire : sols→ vers de terre → oiseaux ou mammifères qui mangent le vers. Le ventre des vers contient des quantités non négligeables du sol qui passent donc aux prédateurs et qui l'exposent à la pollution. On peut évaluer l'exposition du prédateur $PEC_{oral,\ predator}$ comme :

$$PEC_{oral,\ predator} = C_{earthworm}$$

où le $C_{earthworm}$ est la concentration totale du polluant dans les vers. Elle est due à la bioaccumulation dans leurs tissus et à l'absorption dans leur ventre de la substance polluante présente dans le sol. La concentration totale du polluant dans les vers peut être calculée comme une moyenne pondérée de la concentration du polluant contenue dans les tissus du ver (à travers le BCF et l'eau de pore) et la concentration du polluant contenue dans le sol se trouvant dans le ventre du ver (concentration dans le sol contenu dans le ventre) :

$$C_{earthworm} = \frac{BCF_{earthworm} \cdot C_{porewater} \cdot W_{earthworm} + C_{soil} \cdot W_{gut}}{W_{earthworm} + W_{gut}}$$

Explanation of symbols

$PECoral_{predator}$	Predicted Environmental Concentration in food	$[mg \cdot kg_{wet\ earthworm}^{-1}]$
$BCF_{earthworm}$	bioconcentration factor for earthworms on wet weight basis	$[L \cdot kg_{wet\ earthworm}^{-1}]$
$C_{earthworm}$	concentration in earthworm on wet weight basis	$[mg \cdot kg_{wet\ earthworm}^{-1}]$
$C_{porewater}$	concentration in porewater	$[mg \cdot L^{-1}]$
C_{soil}	concentration in soil	$[mg \cdot kg_{wwt}^{-1}]$
$W_{earthworm}$	weight of earthworm tissue	$[kg_{wwt\ tissue}]$
W_{gut}	weight of gut contents	$[kg_{wwt}]$

REFERENCES

CHAPITRE 1,2,3 et note introductive

P.W. Abrahams, 2001, Soils: Their implication to human health, The Science of Total Environments 291, 1-32

B.J. Alloway, 1995, Heavy Metal in Soils, 2nd Ed., Blackie

S. Baker et al., 2003 , Underlying issues including approaches and information needs in risk assessment, Ecotoxicology and Environmental Safety 56 (2003) 6–19

H.P. Blume et G. Brummer, 1987, Prognose des Verhaltens von Shwermetallen in Boden mit einfachen Feldmethoden, Mitt Dtsh Bodenkundl, Ges., 53, 111 in Kabata-Pendias 2003

P. Bourrelier et J. Berthelin, 1998, Contamination del sols par les elements en traces : les risques et leur gestion, Académie des scienzes, Rapport n° 42

G.W. Brummer, 1986, The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes, Springer, in Alloway, 1995

J.E. Fergusson, 1990, The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Pergamon Press, in Alloway 1995

A. Kabata-Pendias, 2003, Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, 3rd Ed.

D.R. Keeney, 1979, Encyclopaedia of Soils Science, Fairbridge, in Alloway, 1995

M.M. Komatina, 2004, Medial Geology: Effect of geological environments on human health, Elsevier

W.J.G.M. Peijnemburg et al., 1997, A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for Envronmental Management purposes, Ecotoxicology and Environmental Safety, 37, 163-172

Scientific Committee on Toxicity, ecotoxicity and the environment (CSTEE); Opinion on 'Member State assessments of the risk to health and theenvironment from cadmium in fertilizers', 33rd CSTEE plenary meeting, Brussels, 24 September 2002

G. Sposito, 1983, Applied Environmental Goechemistry,, ed Thornton, Academic Press, 123-170, in Alloway, 1995

A. Steenhout, 2005, Course d' écotoxicologue, IGEAT, Université Libre de Bruxelles

US Dept of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, Heavy Metal Soil Contamination, Soil Quality – Urban Technical Note 3

CHAPITRE 4

A.Antonovics et al.,1987, Heavy Metal Tolerance in Plants, Advances in Ecological Research, 7,1, in Bourrelier et Berthelin, 1998

A.J.M. Baker, 1981, Accumulation and excluders – strategies in the responses o plants to heavy metals, J Plant Nutr, 3, 643, in Borrelier et Berthelin, 1998

A.J.M. Baker et al.,1994, The possibility of metal decontamination of polluted soils using drops of metal accumulating plants, Resources Conservation and Recycling, 11, 41-49 in Bourrelier et Berthelin, 1998

H.J.M. Bowen, 1979, Environmental Chemistry of the Elements, Acedemic Press, in Alloway, 1995

J. Barcelo et C. Pascheurieder, 1990, Plant water relations as affected by heavy metal stress : a reviw, J plant Nutr, 13, 1, in Bourrelier et Berthelin, 1998

C.H. Carlton-Smith et R.D. Davis, 1983, Comparative uptake of heavy metals by forage crops grown on sludge-treated soils, in Proc Int Conf Heavy Metas in the Environment Vol I, Heidelber, in Bourrelier et Berthelin, 1998

D.A. Cataldo et al., 1983, Cadmium uptake kinetics in intact soybean plants, Plant Physiol., 73, 844, in Bourrelier et Berthelin, 1998

R.L. Chaney, 1983 in Land treatment of Hazardous Wastes, Marsh (ed), in Bourrelier et Berthelin, 1998

G. Costa et J.L. Morel, 1994,Influence of cadmium on water relation and gas exchanges in phosphorus deficient Lupinus Albus, Plant Physiol. Biochem., 32, 105-114, in Bourrelier et Berthelin, 1998

E. Gérad, 1997, intérêt des méthodes isotopiques dans l'évaluation de la biodisponibilité du cadmium des sols, DES en sciences Agronomiques, Ist. Nat. Polytechnique de Lorraine, Nancy in Bourrelier et Berthelin, 1998

S.C. Jarvis et al.,1976, Cadmium uptake from soils solutions by plants an dits transports from root to shoots, Plant and Soils, 44, 179, in Bourrelier et Berthelin, 1998

A. Kabata-Pendias, 2003, Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, 3rd Ed.

R.F. Keefer et al., 1986, Chemical composition of vegetables grown on an agricultural soil amended with sewage sludge, J Environ Qual, 15, 146 in Bourrelier et Berthelin, 1998

H. Marschner, 1986, Mineral nutrition in Higher Plants, Academic Press, in Alloway, 1995

M. Meuch et al., 1996, Evalation des apport d'un biotest vegetal et de la speciation des elements en traces a la mise au point d'une batterie de test d'ecotoxicologie terrestre applicable aux sols et aux dechets. Rapport Finale, sous-theme Biotest vegetal, convention 4 93 0029, Ademe in Bourrelier et Berthelin, 1998

J.E. Pinder et K.W. Mc Lead, 1988, contaminant Transport in agrogeosystems through retention of soil particles on plant surfaces, J Environ Qual, 17, 602, in Bourrelier et Berthelin, 1998

M.N.V. Prasad, 1999, Heavy Metal stress in Plants , Springer

G.J. Taylor et C.D.Foy, 1985, Mechanism of alluminium tolerance Triticum aestivum L.(wheat), I. Differential pH induced by winters cultivar in nutrient solutions in Bourrelier et Berthelin, 1998

G.J.Wagner et R.M. Krots, 1989, Perspective on Cd and Zn accumulation, accommodation and tolerance in plant cells: the role of Cd-binding peptides versus other mechanisms, in metal Homeostais: Molecular Biology and Chemistry, Winge, 325, in Bourrelier et Berthelin, 1998

M Wang, 2005, Cadmium accumulation and it's effect on metal uptake in maize, Bioresource Technology , in press

I. Weissenhorn et C. Leyval, 1995, Root colonization of maize by a Cd-sensitive and Cd-Tolerant Glomus mosseae and cadmium uptake in sands culture, Plant & Soils , 175, 233-238, in Bourrelier et Berthelin, 1998

CHAPITRE 5

C.F. Aten et S.K..Gupta, 1996, Sci. Total, Environ., 178, 45 in Lopez-Sànchez et al. 2003

S. Audry, 2003, These, Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans les système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde, Université Bordeaux I

M. Bouezmarni, 2002, thèse : « Distribution et comportement biogéochimique des métaux en trace dans les sédiments estuariens de l'Escaut », Université Libre de Bruxelles

G. Bombach, et al., 1994, Anal. Chern., 350 (1994) 49 in Das et al., 1995

Mc Carty, 1998 in M. Bouezmarni thèse : « Distribution et comportement biogéochimique des métaux en trace dans les sédiments estuariens de l'Escaut », ULB

A.K. Das et al., 1995, Review Metal speciation in solid matrices, Talanta (42), 1007-1030

J.A.E. Gibson and I.R. Willett, 1991, Commun. Soil Sci. Plant. Anal., 22, 1303 in Das et al., 1995

Gomez Ariza et al., 2000, Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using other phases, Talanta, 52, 545-554

R. Jeannot et al, 2001, Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués, BRGM, 298

A. Lebourg et al., 1998, J. Environ. Qual., 27, 584, in Lopez-Sànchez et al. 2003

B. Lemiere et al. 2001, Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes, BRGM, 300

I.M.C.Lo et X.Y.Yang, 1997, Removal and redistribution of metal from contaminated soil by a sequential extraction method, Waste Management, 18, 1-7

J.F. Lopez-Sànchez et al., 2003, Assessment of $CaCl_2$, $NaNO_3$, ans NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils, Analytica Chimica Acta, 504, 217-226

J. F. Lopez-Sanchez, 2003, Prediction of Trace Element Mobility in Contaminated Soils by Sequential Extraction, J. Environ. Qual. 32:2054–2066

R.G. Mclaren and D.V. Crawford, J. Soil Sci., 24 (1973) 172. in Das et al., 1995

W.J.G.M. Peijnemburg et T. Jager, 2003, Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals : Matrix issues, Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 63-77

J.Petit, 2004, Mise au point analytique et application des système isotopiques du Cu et du Zn a l'estuaire de l'Escaut (phase particulaire), Mémoire DES en hydrogéologie, Université Libre de Bruxelles

W.F. Pickering, 1986, Ore Geol. Rev., I 83 in Das et al., 1995

G.J.F. Rauret et al, 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to certification of new sediment and soil reference materials. J. Environ. Monit. 1:57–61.

E.G. Soto, et al., 1994, Sci. Total Environ., 141 (1994) 87, in Das et al., 1995

A. Tessier et al., 1979, Anal. Chem., 51 (1979) 844. in Das et al., 1995

T. Takamatsu, et al., 1982, Soil Sci., 133, 239, in Das et al., 1995

L.Viereck et al.1989, Assessment of heavy Metal Contamination in Soils, Dechema, Frankfurt, 1989, pp. 169-188 in Das et al., 1995

A.M.Ure et al., 1993, Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. Int. J. Environ. Anal. Chem. 51:135–151.

CHAPITRE 6

J.A.Caruso et M. Montes-Bayon , 2003,Elemental speciation: new directions for trace metal analysis, Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 148-163

J.A.Caruso et al., 2003, Group assessment: elemental speciation, , Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 32-44

J.A.Caruso et al. ,2000. Elemental speciation: new approaches for trace element analysis, 1st Edition., Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. 33. Elsevier, Amsterdam, p. 581.

D. Caussy, 2003, Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic, Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 164-173

Dunemann et Begerow, 1995, Kopplungstechniken zur Element-speziesanalytik, VCH, Weinheim, in Caruso et al., 2003

G. Faure, 1986, Principles of isotope geology, Wiley, in Caruso et al, 2003

S.E. Manahan, 1984, Environmental Chemistry, Willard Grant Press

B. Klane et J.D. Blum, 2003, Isotopic speciation: the use of artificial and natural isotopic tracers to study the sources and the bioavailability of metal species, Ecotoxicology and Environmental Safety, 56

A Kim, 1992 Determination of organometallic compounds by capillary gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. J. High Resolution Chromatogr. 15,665-668, in Caruso et al., 2003

Mendez et al.,1998, S.P. Mendez, 1998. Speciation of D,L-selenomethionine enantiomers on a B-cyclodextrin column with Huorimetric and on-line hydride generation lCP-MS detection. J. Anal. Atom. Spectrom. 13, 893-898, in Caruso et al., 2003

B. Michalke, 2003, Elemental speciation : definitions, analytical methodology, and some examples, Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 122-139

M. Montes-Bayon et al., 1999. An alternative GC-ICP-MS interface design for trace element speciation. J. Anal. Atom. Spectrom.]4, 1317-1322. in Caruso et al., 2003

CHAPITRE 7

D. Bellinger, H. Needleman, 1992. Neurodevelopmental effects of low-level lead exposure in children. In: Needleman, H. (Ed.), Human Lead Exposure. CRC Press, Boca Raton, FL,
pp. 191–208.

J. Burger, 2003, Methodologies to examine the importance of host factors in bioavailability of metals, Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 20-31

J. Calderon et al, 2003, Human exposure to metals. Pathways of exposure, biomarkers of effect, and host factors, Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 93-103

D. Caussy et al., 2003, Lessons from case studies of metals:investigating exposure, bioavailability, and risk, Ecotoxicology and Env. Safety 56 45–51

M. Cherian,M. Nordberg, 1983. Cellular adaptation in metal toxicology and metallothionein. Toxicology 28, 10–15.

D.M. Di Toro, e al, 1999. Predicting the toxicity of metals in sediments. Integrated Approach to Assessing the Bioavailability and Toxicity of Metals in Surface Waters and Sediments,
presented to the EPA Science Advisory Board, Office of Water. Office of

Research and Development, Washington, DC, pp. 2-22–2-37. USEPA-822-E-99-001.

D.M. Di Toro et al., 2000. The Biotic Ligand Model: A Computational Approach for Assessing the Ecological Effects of Metals in Aquatic Systems. International Copper Association Ltd. Published as part of the Environmental Program in a series on Copper in the Environment and Health.

D.M. Di Toro et Al., 2001. A biotic ligand model of the acute toxicity of metals I. Technical basis. Environ. Toxicol. Chem. 20, 2383–2396

K. Hund-Rinke, 2003, Underlying issues in bioaccessibility and bioavailability: experimental methods, ,Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 52-62

C.R. Janssen,2000. Uncertainties in the environmental risk assessment of metals. Human and Ecological Risk Assessment 6, 1003–1008.

C.R. Janssen, 2003 Environmental risk assessment of metal: tools for incorporating bioavailability, Environment Int. 28; 793-800

M. Koster et al, 2005, Comparison of the method of diffusive gels in thin films with conventional extraction techniques for evaluating zinc accumulation in plants and isopods
Environmental Pollution 133 (2005) 103–116

K. Lock, K.A.C. De Schamphelaere, C.R. Janssen et al, 2006;, Development and validation of an acute biotic ligand model (BLM) predicting cobalt toxicity in soil to the potworm Enchytraeus albidus Soil Biology & Biochemistry - In Press

F.M. Morel, 1983. Complexation: trace metals and microorganisms.Principles of Aquatic Chemistry.
K.A.C. De Schamphelaere et C.R. Janssen , 2002. A biotic ligand model predicting acute copper toxicity for Daphnia magna: the effects of calcium, magnesium, sodium, potassium, and pH. Environ. Sci. Technol. 36, 48–54.

G.K. Pagenkopf, 1983. Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes: role of complexation, pH, and water hardness. Environ. Sci. Technol. 17, 342–347.

P.R. Paquin et al, 2002, The biotic ligand model: a historical overview, Comparative Biochemistry and Physiology Part C 133 3–35

P.R. Paquin et al, 2002The biotic ligand model: a model of the acute toxicity of metals to aquatic life, Environmental Science & Policy 3 (2000) S175-S182

P.R. Paquin et al., 2002. Extension ofthe biotic ligand model of acute toxicity to a physiologically based model of the survival time of rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) exposed to silver. Comp. Biochem. Physiol. C 133, 305–343

M. Patriarca, et al., 2000. Environmental exposure to metals of newborns, infants, and young children. Microchem. J. 67, 351–361.

D. Peakall et J.Burger, 2003, Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals and ecological host factors, Ecotoxicology and Env. Saf., 56,110-121

W.J.G.M. Peijnemburg et T. Jager, 2003, Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals : Matrix issues, Ecotoxicology and Env. Safety, 56, 63-77

K.A.C. De Schamphelaere, D.G. Heijerick, et C.R. Janssen, 2002. Refinement and field validation of a biotic ligand model predicting acute copper toxicity to Daphnia magna. Comp. Biochem. Physiol. C 133, 241–25

E. Tipping, 1994. WHAM D a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic sub- stances. Computers and Geosciences 20 (6), 973-1023

CHAPITRE 8

D.C. Adriano, 2001, Trace Elements in Terrestrial Environment, 2nd Ed, Springer

Canadian Council of Ministers of the Environment, 1996, A Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Soil Quality Guidelines, CCME

C.C. Ferguson, 1999, Assessing Risk from Contaminated Sites: Policy and Practice in 16 European Countries, Land Contamination and Reclamation, Vol. 7, Number 2

C.C. Ferguson et al., 1999, Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe: Vol. 1 and Vol. 2, LQM Press

Site IBGE BIM, Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement, section thématique du sol
http://www.ibgebim.be/francais/contenu/content.asp?ref=1144
http://www.ibgebim.be/francais/pdf/Sols/Normes_Normen_Ord.pdf

M.G. Miquel, 2001, Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, séance du Sénat Française du 5 avril 2001

P. Vesseron, 2000, Politique Nationale en Matière de Sites et Sols Pollués, Partie I, BRGM

CHAPITRE 9

M. Aresta, 2000, Generalità sulle tecniche di intervento di bonifica dei siti, Banca dati tossicologica del suolo e prodotti derivati, Univ di Bari, Univ di Lecce

W.H.O. Ernst, 1996, Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants, Applied Geochemistry, II, 163-167

European Commission, 1996. Technical Guidance Document in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances, Part II
Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

European Commission, 1993a. Council Regulation (EC) 793/ 93 of March 1993 on the evaluation and control of the environmental risks of existing substances.
Off. J. Eur. Communities. L84.

European Commission, 1993b. Commission Directive 93/67/ EEC of 20 July 1993,
laying down the principles for the assessment of the risks to man and the environment of substances notified in accordance with Council Directive 67 /548/EEC. Off. J. European. Communities. L227.

G.M. Gadd, 2004 Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation, Geoderma 122, 109-119

C.N. Mulligan, 2001, Remediation technologies for metal-contaminated soild and groundwater: an evaluation, Engineering Geology 60, 193-207

A. Steenhout, 2005, Course d' écotoxicologue, IGEAT, Université Libre de Bruxelles