

# Méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des métaux lourds dans des sols contaminés

Période : septembre 2010 à février 2011

Jean-Luc BOUDENNE, Bruno COULOMB et Pascale PRUDENT

Université de Provence - CNRS – Laboratoire Chimie Provence- UMR 6264 – Marseille

**Mots clés : Biodisponibilité, Exposition, Extraction chimique, Métaux lourds, Métrologie, Mobilité, Sols contaminés en métaux, Techniques spectroscopiques**

L'accumulation des métaux lourds dans les sols à partir de différentes sources (dépôts atmosphériques, activités industrielles et urbaines, pratiques agricoles...) doit être étudiée et suivie en raison du caractère persistant et potentiellement toxique de ces composés chimiques. Les réponses des organismes (individus ou population) à un contaminant du sol ne sont pas forcément liées à sa concentration totale (prélèvement, minéralisation et analyse en laboratoire ou estimation sur le terrain par fluorescence X ou LIBS<sup>(1)</sup>) (Burakov *et al.*, 2010), mais plutôt à la fraction qui est mobile et biologiquement disponible sur un temps donné en fonction de conditions particulières du sol (Harmsen, Rulkens et Eijsackers, 2005). La détermination de la biodisponibilité des contaminants minéraux et de la forme chimique sous laquelle ils se trouvent est une étape nécessaire afin de déterminer les risques écotoxicologiques pour les organismes vivants dans un sol contaminé. Cette biodisponibilité peut être évaluée *via* des mesures chimiques permettant d'estimer la fraction mobile et disponible (disponibilité environnementale) et des mesures biologiques évaluant l'absorption, la bioaccumulation et la toxicité (biodisponibilité) (Michaud, 2007).

Les mesures chimiques peuvent être regroupées en deux catégories : 1) les mesures évaluant la fraction réellement disponible et accessible (disponibilité réelle) et 2) les mesures estimant la fraction potentiellement disponible et accessible avec le temps en fonction des conditions biophysicochimiques du sol (disponibilité potentielle). La disponibilité réelle est généralement estimée par l'extraction et l'analyse de l'eau interstitielle<sup>(2)</sup> du sol (Peijnenburg et Jager, 2003), ou par des techniques membranaires et/ou faisant intervenir des résines (insérées dans des échantillonneurs passifs du type DGT<sup>(3)</sup>, Zhang *et al.*, 1998) permettant d'évaluer la fraction labile des contaminants métalliques du sol. Les mesures basées sur des extractions chimiques, séquentielles (Sutherland, 2010) ou simples (Gupta et Sinha, 2007), sont les plus utilisées pour évaluer la disponibilité potentielle, car elles ont pour objectifs de mimer les phénomènes contrôlant la solubilité et donc la mobilité des composés. Les solutions chimiques les plus utilisées sont des solutions salines non tamponnées (CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>...), mimant la fraction échangeable du sol, et des solutions de complexants tels que l'EDTA (éthylènediamine tétraacétate) et le DTPA (diéthylènetriamine penta-acétate) mimant la fraction mobilisable du sol (extraction d'une fraction plus fortement liée à la phase solide du sol).

Les mesures biologiques de détermination de la biodisponibilité peuvent être divisées en mesures directes et indirectes. Les mesures directes consistent en dosages de la quantité de contaminants dans l'intégralité de l'organisme ou dans certains tissus ou organes (Chaignon *et al.*, 2003). Les mesures indirectes sont basées sur la détermination de biomarqueurs (induction ou inhibition enzymatique, induction de métallothionéines...) ou des tests d'écotoxicité (reproduction, croissance, mortalité...) (Yadav, 2009).

Cette note d'actualité se focalise sur les mesures physico-chimiques permettant d'établir sur site (Pinto *et al.*, 2010) ou en laboratoire (Soriano-Disla *et al.*, 2010) la mobilité et la biodisponibilité des métaux dans les sols et donc sur une évaluation des risques environnementaux, mais également sur la notion de biodisponibilité orale permettant d'établir des risques additionnels d'exposition aux contaminants des sols pour les être humains (Guney *et al.*, 2010).

## Proposition d'une méthode simple de criblage pour une évaluation préliminaire rapide de la mobilité des « métaux lourds » dans les sols de sites contaminés

Pinto V, Chiusolo F, Cremisini C. Proposal of a simple screening method for a rapid preliminary evaluation of "heavy metals" mobility in soils of contaminated sites. *J Soil Sediments*. 2010; 10: 1115-1122.

### Analyse

L'évaluation de la pollution des sols nécessite généralement l'étude de sites contaminés vastes et hétérogènes, entraînant l'analyse d'un grand nombre d'échantillons afin de déterminer les zones à risque. L'utilisation d'une méthode simple et rapide, utilisable sur site, pour le criblage et la semi-quantification des contaminants, peut permettre une identification des zones les

plus significatives de la pollution étudiée, et ainsi de sélectionner un petit nombre d'échantillons pour analyse et de faciliter la prise de décision quant aux procédures à mettre en place pour la remédiation des zones contaminées.

Pinto *et al.* (2010) ont proposé une méthode simple et rapide pour évaluer sur site la mobilité des « métaux lourds » dans un sol contaminé. La méthode est basée sur un test de lixiviation basé sur une solution de citrate de sodium et de chlorohydrate d'hydroxylamine à pH = 9,3, principalement adapté à la fraction des métaux adsorbés sur les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse impliquant une forte mobilité dans le sol en fonction des conditions de pH et de potentiel redox. Le lixiviat récupéré est alors titré par une solution de diphénylthiocarbazone (ou dithizone) permettant ainsi de quantifier une concentration totale de métaux bivalents présents sous formes libres. Quatre métaux sont principalement complexés par la dithizone au pH utilisé : cadmium, cuivre, plomb et zinc. D'autres métaux, comme le cobalt, peuvent néanmoins réagir également lors de la titration par la dithizone, mais sont généralement nettement moins abondants dans les sols que les 4 métaux étudiés.

Cette méthode a été appliquée sur différents échantillons de sols, provenant de zones plus ou moins contaminées situées en milieu rural, urbain ou minier. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus par une procédure d'extraction séquentielle suivant la méthode BCR<sup>(4,5)</sup> avec quantification par spectrométrie d'émission atomique à couplage plasma inductif (ICP-AES). Cette comparaison montre que la méthode proposée par Pinto *et al.* (2010) permet d'estimer rapidement une fraction des métaux extraits lors des deux premières étapes de la méthode BCR, correspondant à la fraction la plus mobile des métaux.

#### Commentaire

Ce travail de Pinto *et al.* (2010) est dérivé de l'étude de Jozic *et al.* (2009) qui proposaient une méthode de criblage rapide et sur site de 3 métaux (cuivre, nickel et plomb) dans des échantillons de sols par une extraction à l'eau régale<sup>(6)</sup> et une quantification par colorimétrie suite à une complexation par 3 ligands spécifiquement choisis pour les métaux étudiés. Plutôt que de quantifier les métaux pseudo-totaux après minéralisation à l'eau régale, protocole peu aisé à mettre en œuvre sur site, Pinto *et al.* (2010) ont axé leur méthodologie sur l'estimation de la fraction mobile des métaux, représentant le risque le plus élevé pour l'environnement, sans chercher à quantifier séparément les métaux. Le protocole proposé est beaucoup plus simple, bien que le choix du complexant (dithizone) puisse être critiqué du fait de son manque de stabilité, de la nécessité d'utiliser un solvant organique (toluène) et de la faible gamme de métaux qu'il permet de doser.

### Évaluation de différentes méthodes d'extraction pour l'estimation de la biodisponibilité des métaux lourds dans différents sols

Soriano-Disla J, Speir TW, Gomez I, Clucas LM, McLaren RG, Navarro-Pedreno J. Évaluation of different extraction methods for the assessment of heavy metal bioavailability in various soils. *Water Air Soil Poll.* 2010; 213: 471-483.

#### Analyse

La présence de métaux lourds peut déboucher sur des risques de contaminations des eaux, des sols, de transferts dans la chaîne alimentaire, ou de réduction de l'activité biologique des sols. Pour ces raisons, il est nécessaire de comprendre l'impact des métaux lourds dans les sols et de développer des techniques afin de déterminer les risques potentiels liés aux sols contaminés.

Soriano-Disla *et al.* (2010) proposent de tester différentes méthodes afin d'estimer la fraction biodisponible des métaux dans les sols. Pour cela, sur plusieurs sols d'origines, de qualités et de contaminations différentes, prélevés en Espagne ou en Nouvelle-Zélande (10 d'Espagne et 20 de Nouvelle-Zélande), les efficacités de 4 approches sont comparées entre elles et aux valeurs de concentrations métalliques mesurées directement dans les parties racinaires et aériennes de plants de blé cultivés en conditions contrôlées sur ces sols. Les 4 approches étudiées sont : la récupération de l'eau interstitielle des sols au moyen de bougies poreuses (sol saturé en eau : 100 % de capacité de rétention en eau); l'utilisation de DGT (sol saturé en eau) mesurant la concentration effective en métaux (incluant les métaux dans la solution du sol et ceux remobilisables par la phase solide); l'extraction avec une solution de DTPA (diéthylène triamine pentacétique acide, pH = 7,3); et dosage des métaux totaux après minéralisation acide et à chaud. Les biodisponibilités de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn sont estimées en comparant les concentrations mesurées par les différentes méthodes à celles relevées dans les racines de blé. Les résultats ont montré que parmi les sols et métaux testés, l'approche par DGT a présenté les meilleures corrélations avec la biodisponibilité réelle mesurée dans les racines, particulièrement pour le Cu, Ni, Pb et Zn. L'analyse des concentrations dans l'eau interstitielle a présenté également de très bonnes corrélations avec les teneurs dans les racines pour le Cr, Ni et Zn. Les résultats obtenus avec l'extraction en présence de DTPA permettent une bonne estimation de la biodisponibilité du Cu et du Pb, mais mauvaise dans le cas du Ni et du Cr. Aucune des méthodes testées ne permet une estimation correcte de la biodisponibilité du Cd. Ces résultats ont montré l'intérêt de proposer une méthode appropriée et si possible universelle pour estimer la fraction biodisponible des métaux dans un sol, mais d'autres types de sols et d'autres types de plantes doivent être testés.

#### Commentaire

Le travail de Soriano-Disla *et al.* (2010) présente l'intérêt particulier d'essayer de proposer une méthode d'analyse chimique universelle pouvant estimer efficacement la fraction biodisponible des métaux lourds dans les sols. Pour cela, ils ont

testé 30 sols très différents et recherché les corrélations entre 4 méthodes couramment utilisées dans la littérature et les concentrations effectives mesurées dans une plante test: le blé. Mais comme la nature du métal et l'espèce végétale ont des importances cruciales sur la biodisponibilité, il semble difficile de sélectionner une méthode universelle, et pour cela un nombre beaucoup plus important que 30 sols doit être appréhendé en prenant en compte des différences pédologiques et climatiques plus larges. De plus, la méthode mise au point nécessitera d'être validé sur d'autres plantes que le blé. Toutefois, les résultats obtenus au moyen des DGT et des bougies poreuses (eau interstitielle) ont présenté d'excellentes corrélations avec la biodisponibilité effective pour le blé, et ceci pour plusieurs métaux lourds. Cependant, si des bougies poreuses peuvent être installées *in situ* (à condition que la structure du sol le permette), ceci est beaucoup plus difficile dans le cas des DGT qui nécessitent d'être en permanence dans un sol à saturation en eau maximale.

### Évaluation de l'exposition et caractérisation du risque liées aux éléments traces suite à l'ingestion de sol par des enfants fréquentant des aires de jeux, des parcs publics et des zones de pique-nique

Guney M, Zagury GJ, Dogan N, Onay TT. Exposure assessment and risk characterization from trace elements following soil ingestion by children exposed to playgrounds, parks and picnic areas. *J Hazard Mater.* 2010; 182: 656-664.

#### Analyse

Guney *et al.* (2010) ont étudié les relations entre niveaux de contaminations métalliques des sols et les propriétés physico-chimiques de ceux-ci afin de tenter de caractériser le risque lié à l'ingestion de particules sableuses chez l'enfant.

Dans un premier temps, ils ont déterminé les niveaux de contamination en espèces métalliques dans des sols sablonneux (103) prélevés dans 24 sites différents de la ville d'Istanbul (Turquie), par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS). Les sites de prélèvements retenus sont des aires de jeux (bacs à sable), des zones de pique-nique et des parcs municipaux qui ont la particularité d'être entourés par des structures en bois (barrières cernant ces sites) traitée par deux types de fongicide largement utilisés en Europe: soit un fongicide à base de cuivre (« bouillie bordelaise »), soit de l'arséniate de cuivre chromé (ACC). Ce composé a été interdit d'utilisation en 2003 au Canada alors que l'union européenne n'a pour le moment uniquement indiqué qu'il était nécessaire de prendre des mesures spécifiques de réductions des risques pour le consommateur (COM 2008/C 152/01).

Afin d'estimer les risques liés à l'exposition des enfants (2-6 ans) aux lixiviats des métaux contenus dans ces fongicides, Guney *et al.* (2010) ont défini la dose chimique journalière comme étant la quantité de métal journalière ingérée (MJJ) multipliée par un facteur de bioaccessibilité<sup>(7)</sup> (B). La MJJ est calculée en fonction de la quantité de métal retrouvée dans les sols, du taux d'ingestion

de sol par les enfants (hypothèse basse: 0,1 g/jour; hypothèse haute: 1 g/jour), de la fréquence d'exposition (180 jours/an dans les parcs et aires de jeux; 50 jours/an dans les zones de pique-nique), la durée d'exposition (5 ans) rapportée au poids corporel (18,6 kg) et à un temps moyenné (dépendant si l'on souhaite évaluer un risque cancérigène - 70 ans - ou non - 5 ans -).

Les valeurs des facteurs de bioaccessibilité -déterminées sur les particules de sols inférieures à 250 µm- retenues dans le cadre de cette étude (et donc pour des sols sablonneux) sont de 45,8 % pour l'arsenic (As), 19,4 % pour le chrome (Cr), 81,2 % pour le cuivre (Cu) et 27 % pour le zinc (Zn).

Les résultats de cette étude montrent que 11 des 24 sites présentent au moins un échantillon de sol dépassant les seuils réglementaires (20 mg/kg As, 100 mg/kg Cr, 140 mg/kg Cu, 75 mg/kg Ni, 300 mg/kg Pb et 300 mg/kg Zn) et que les 5 sites équipés de structures en bois ont des teneurs en arsenic, cuivre, chrome et zinc supérieures aux teneurs naturellement trouvées dans des sols éloignés de ces zones d'application. Dans le scénario du pire cas (ingestion de 1 g/jour de sol), le risque cancérigène probable induit par l'ingestion de sols contaminés en arsenic est élevé ( $>10^{-6}$ ) même dans le cas des sols avec de faibles niveaux d'arsenic (7,7 mg/kg). Étant donné les autres voies d'exposition des enfants vis-à-vis de l'arsenic, ce risque d'exposition additionnel devrait être considéré de façon plus importante dans les études d'exposition aux contaminants environnementaux. Il est également à noter que dans les cas des autres métaux étudiés, les niveaux de concentration détectés n'induisent pas de risque additionnel.

#### Commentaire

Cette étude est l'occasion de remettre dans l'actualité les produits biocides utilisés comme conservateurs des structures en bois, conservateurs qui peuvent se retrouver dans les aires de jeux des enfants (bacs à sable notamment). Dans cette publication, les auteurs avaient pour objectif de déterminer les niveaux de concentrations en métaux (As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) dans les bacs à sables et autres zones sablonneuses que l'on peut retrouver dans les parcs publics ou les zones de pique-nique dans lesquelles les enfants peuvent être amenés à jouer et à ingérer de façon intentionnelle ou accidentelle du sable. Dans ces deux scénarii, les auteurs arrivent à la conclusion que le risque cancérigène probable excède  $10^{-6}$  quel que soit le niveau de concentration en arsenic retrouvé dans les sables échantillonnés (de 7,7 mg/kg à 43 mg/kg dans cette étude). Comme l'indiquent les auteurs eux-mêmes, la plus grosse incertitude repose sur la quantité journalière ingérée retenue. Les auteurs ont retenu une dose de 1 g/jour dans le cas du pire scénario alors que l'US.EPA retient la valeur de 10 g/jour (ce qui semble très élevé). L'autre facteur d'incertitude à prendre en compte est le comportement des enfants vis-à-vis de la mise en bouche d'objets ou de sable: ce comportement serait surtout observé pour les enfants de 2 à 3 ans, et non pas de 2 à 6 ans, comme c'est le postulat dans cette étude. Ce resserrement de la tranche d'âge induirait également un abaissement du risque par la prise en compte d'un poids corporel plus faible que le poids moyen retenu dans cette étude.

Des études comportementales seraient donc à mener pour compléter la présente étude même si le risque induit par l'arsenic dans les bacs à sable semble déjà préoccupant.

## Conclusion générale

La contamination des sols en métaux lourds peut avoir des impacts environnementaux et sanitaires qui vont dépendre de la forme sous laquelle ils se trouvent. Ceci est particulièrement vrai si l'on considère le transfert et la migration de ces éléments traces métalliques à travers le sol (atteinte de la nappe phréatique) ou par lessivage à la surface du sol (atteinte des cours d'eau). Le fractionnement chimique des éléments traces métalliques permet donc de rendre compte de la biodisponibilité de ces éléments mais également de la forme chimique sous laquelle ils se trouvent.

La première publication analysée propose une méthode originale d'évaluation rapide du niveau de contamination de sols contaminés. L'utilisation d'un agent complexant semi-sélectif (dithizone dans cette publication) est particulièrement adaptée pour la mise en évidence de 4 métaux (cadmium, cuivre, zinc et plomb) et les auteurs montrent que l'utilisation de cet agent complexant équivaut à estimer la fraction la plus labile des métaux. La seconde publication compare l'efficacité de 4 protocoles chimiques différents pour l'évaluation de cette fraction biodisponible. Ces méthodes proposent le dosage des métaux après extraction i) avec un ligand semi-sélectif (cette fois-ci, le DTPA), ii) sur des échantillonneurs passifs (DGT et bougies poreuses) ou alors le dosage des formes totales des métaux par ICP-AES ou ICP-MS. La troisième publication montre que si l'on considère le risque direct d'exposition de la population humaine à la contamination métallique de sols, le terme de biodisponibilité couramment utilisé en évaluation des risques environnementaux, prend une autre signification. Dans ce cas, on ne considère plus les formes labiles des métaux mais bien les formes totales et plus particulièrement celles que l'organisme va lui-même minéraliser.

L'analyse de ces trois publications montre donc que si le fractionnement des métaux dans l'environnement (sols, sédiments, plantes) est aujourd'hui parfaitement admis et même normalisé (méthode BCR par exemple), il reste à effectuer la même démarche pour l'organisme humain afin de fractionner ce que l'organisme va réellement « digérer » et donc assimiler. Une évaluation des risques liés à l'ingestion volontaire ou accidentelle de matières solides (comme le sable) doit passer par une meilleure évaluation de la fraction assimilable par l'organisme.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

La contamination des sols en métaux lourds peut avoir des impacts environnementaux et sanitaires qui vont dépendre de la forme sous laquelle ils se trouvent. Ceci est particulièrement vrai si l'on considère le transfert et la migration de ces éléments traces métalliques à travers le sol (atteinte de la nappe phréatique) ou par lessivage à la surface du sol (atteinte des cours d'eau). Le fractionnement chimique des éléments traces métalliques permet donc de rendre compte de la biodisponibilité de ces éléments mais également de la forme chimique sous laquelle ils se trouvent.

La première publication analysée propose une méthode originale d'évaluation rapide du niveau de contamination de sols contaminés. L'utilisation d'un agent complexant semi-sélectif (dithizone dans cette publication) est particulièrement adaptée pour la mise en évidence de 4 métaux (cadmium, cuivre, zinc et plomb) et les auteurs montrent que l'utilisation de cet agent complexant équivaut à estimer la fraction la plus labile des métaux. La seconde publication compare l'efficacité de 4 protocoles chimiques différents pour l'évaluation de cette fraction biodisponible. Ces méthodes proposent le dosage des métaux après extraction i) avec un ligand semi-sélectif (cette fois-ci, le DTPA), ii) sur des échantillonneurs passifs (DGT et bougies poreuses) ou alors le dosage des formes totales des métaux par ICP-AES ou ICP-MS. La troisième publication montre que si l'on considère le risque direct d'exposition de la population humaine à la contamination métallique de sols, le terme de biodisponibilité couramment utilisé en évaluation des risques environnementaux, prend une autre signification. Dans ce cas, on ne considère plus les formes labiles des métaux mais bien les formes totales et plus particulièrement celles que l'organisme va lui-même minéraliser.

L'analyse de ces trois publications montre donc que si le fractionnement des métaux dans l'environnement (sols, sédiments, plantes) est aujourd'hui parfaitement admis et même normalisé (méthode BCR par exemple), il reste à effectuer la même démarche pour l'organisme humain afin de fractionner ce que l'organisme va réellement « digérer » et donc assimiler. Une évaluation des risques liés à l'ingestion volontaire ou accidentelle de matières solides (comme le sable) doit passer par une meilleure évaluation de la fraction assimilable par l'organisme.

## Lexique

- (1) LIBS : « Laser-Induced Breakdown Spectroscopy » : Spectroscopie d'émission de plasma induit par laser. Cette technologie est basée sur l'interaction laser-matière, avec la focalisation d'un rayon laser au niveau d'un échantillon de matériau à analyser, puis création d'un plasma par éjection d'atomes et de particules incandescentes, le plasma très énergétique est alors expansé avec des phénomènes de désexcitation des particules avec émission de lumière et formation de spectres de raies permettant l'analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques présents dans le matériau.
- (2) Eau interstitielle: eau présente dans la porosité du sol.
- (3) DGT : « Diffusive Gradients in Thin film » = gradients de diffusion au travers de couches minces. C'est un dispositif d'accumulation passive des métaux sous forme « labile ». Le dispositif est composé d'un support plastique sur lequel sont disposés successivement une phase pour laquelle les cations métalliques ont une très forte affinité (résine Chelex), un hydrogel de diffusion et un filtre de protection en polycarbonate. Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine. C'est la diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, qui détermine la cinétique d'accumulation sur la résine.
- (4) Extraction séquentielle méthode BCR: quantification des métaux après extractions successives par acide acétique (fraction échangeable des métaux), par acide chlorhydrique dilué et hydroxylamine (fraction réductible), et par peroxyde d'hydrogène et acétate d'ammonium (fraction oxydable).
- (5) BCR: Bureau Communautaire de Référence.
- (6) Eau régale: mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentrés (3 volumes d'acide chlorhydrique pour 1 volume d'acide nitrique).
- (7) Bioaccessibilité: si l'on considère l'exposition humaine par voie d'ingestion, il s'agit de la fraction de toxique contenu dans un échantillon (ici le sol) qui se solubilise au contact des sucs gastriques et qui devient donc disponible pour l'absorption.
- (8)  $\text{HNO}_3$ : acide nitrique.
- (9) HF: acide fluorhydrique.

## Publications de référence

**Chaignon V, Sánchez-Neira I, Herrmann P et al.** Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environ Pollut.* 2003; 123: 229-238.

**Gupta AK, Sinha S.** Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil. *J Hazard Mater.* 2007; 149: 144-150.

**Harmsen J, Rulkens W, Eijsackers H.** Bioavailability, concept for understanding or tool for predicting? *Land Contam Reclam.* 2005; 13: 161-171.

**Jozic M, Peer T, Malissa H.** Rapid test methods for the field screening of heavy metals in soil samples. *Water Air Soil Pollut.* 2009; 199: 291-300.

**Michaud A.** Interaction entre biodisponibilité, phytotoxicité du cuivre et nutrition en fer de graminées - mécanismes physiologiques et rhizosphériques. Thèse École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, 2007: 177 p.

**Peijnenburg WJGM, Jager T.** Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotox Environ Safe.* 2003; 56: 63-77.

**Zhang H, Davison W, Knight B, McGrath S.** *In situ* measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environ Sci Technol.* 1998; 32: 704-710.

**US.EPA.** A probabilistic risk assessment for children who contact CCA-treated playsets and decks, AD office of Pesticide Programs, Washington, DC, 2008.

## Revue de la littérature

**Burakov VS, Raikov SN, Tarasenko NV et al.** Development of a laser-induced breakdown spectroscopy method for soil land ecological analysis. *J Appl Spectros.* 2010; 77: 595-608.

**Sutherland RA.** BCR<sup>®</sup>-701: a review of 10-years of sequential extraction analyses. *Anal Chim Acta.* 2010; 680: 10-20.

**Yadav SK.** Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatin in heavy metal stress tolerance of plants. *S Afr J Bot.* 2009; 76: 167-179.

## Autres publications identifiées

**COM 2008/C152/01.** Communication de la Commission relative aux résultats de l'évaluation des risques et aux stratégies de réduction des risques pour les substances: trioxyde de chrome, dichromate d'ammonium, dichromate de potassium, 10 p.

**Yang Y, Li S, Bi X et al.** Lead, Zn and Cd in slags, stream sediments, and soils in an abandoned Zn smelting region, southwest of China, and Pb and S isotopes as source tracers. *J Soils Sediments.* 2010; 10: 1527-1539.

*Publication intéressante car étude de cas dans la zone d'une ancienne fonderie contaminée en Pb, Zn et Cd, avec approche de la biodisponibilité des métaux dans les sols et les sédiments au moyen d'un protocole d'extractions chimiques séquentielles (trois étapes: échangeables avec  $\text{CaCl}_2$ , mobilisable avec DTPA, et résiduel avec  $\text{HNO}_3^{(8)}$  et  $\text{HF}^{(9)}$ ).*

## Mots clés utilisés pour la recherche bibliographique

Analysis, Bioavailability, Exposure, Heavy metals, Metrology, Risk assessment, Soil pollution, Trace Metal.