HAL
open science

Plomb et santé: importance de la spéciation

Philippe Glorennec, Valérie Laperche, Dominique Guyonnet

To cite this version:

Philippe Glorennec, Valérie Laperche, Dominique Guyonnet. Plomb et santé: importance de la spéciation. Géosciences, 2007, 5, pp. 40-45. hal-00687469

HAL Id: hal-00687469

https://hal.science/hal-00687469

Submitted on 16 Apr 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Plomb et santé : importance de la spéciation

L'exposition au plomb peut entraîner des troubles neuro-comportementaux et intellectuels, en particulier chez les jeunes enfants. Autour des sites industriels, l'ingestion de sols et de poussières constitue souvent une exposition prépondérante. La prédiction des risques liés aux sols pollués est améliorée par la prise en compte de la spéciation chimique du plomb, qui influence sa biodisponibilité. La spéciation influence également la mobilité du plomb et donc son éventuel transfert depuis la source (les sols pollués) vers une cible humaine.

Vestiges d'activités d'extraction de plomb en France : les rejets de l'ancienne mine de plomb de Carnoules dans le Gard.
Remnants of lead extraction activity in France: tailings of the old lead mine at Carnoules (Gard).
© BRGM im@gé

Philippe Glorennec
Enseignant-chercheur en « Évaluation des risques sanitaires liés à l'environnement »
École Nationale de la Santé Publique (ENSP)
Philippe.Glorennec@ensp.fr

Valérie Laperche
Chef de Projet, unité Écotechnologies
Service Environnement et Procédés, BRGM
v.laperche@brgm.fr

Dominique Guyonnet
Responsable de l'unité Gestion des Déchets
Service Environnement et Procédés, BRGM
d.guyonnet@brgm.fr

Mieux caractériser le plomb dans les sols pour mieux évaluer les risques sanitaires associés

Le plomb est un métal d'usage très ancien et courant (*figure 1*), utilisé dès la préhistoire, puis par les Égyptiens, Grecs, Romains (adduction d'eau, édulcorant...) avant que les usages ne se développent et se diversifient, notamment avec la révolution industrielle et de nouvelles utilisations massives dans l'agriculture, la construction, l'industrie et l'imprimerie.

Sur le plan des risques pour la santé, ce polluant ubiquitaire est un toxique cumulatif absorbé principalement par voies pulmonaire et digestive. Entre 1990 et 2002, les émissions de plomb dans l'air en France ont diminué de 95 % (passant de 4 264 à 217 t an/an) suite à la suppression du plomb tétraéthyle dans l'essence depuis le 01/01/2000 (*figure 2*). Les émissions dues au transport routier sont passées de 3 887 t

> *L'exposition au plomb peut entraîner des troubles neuro-comportementaux et intellectuels, en particulier chez les jeunes enfants.*

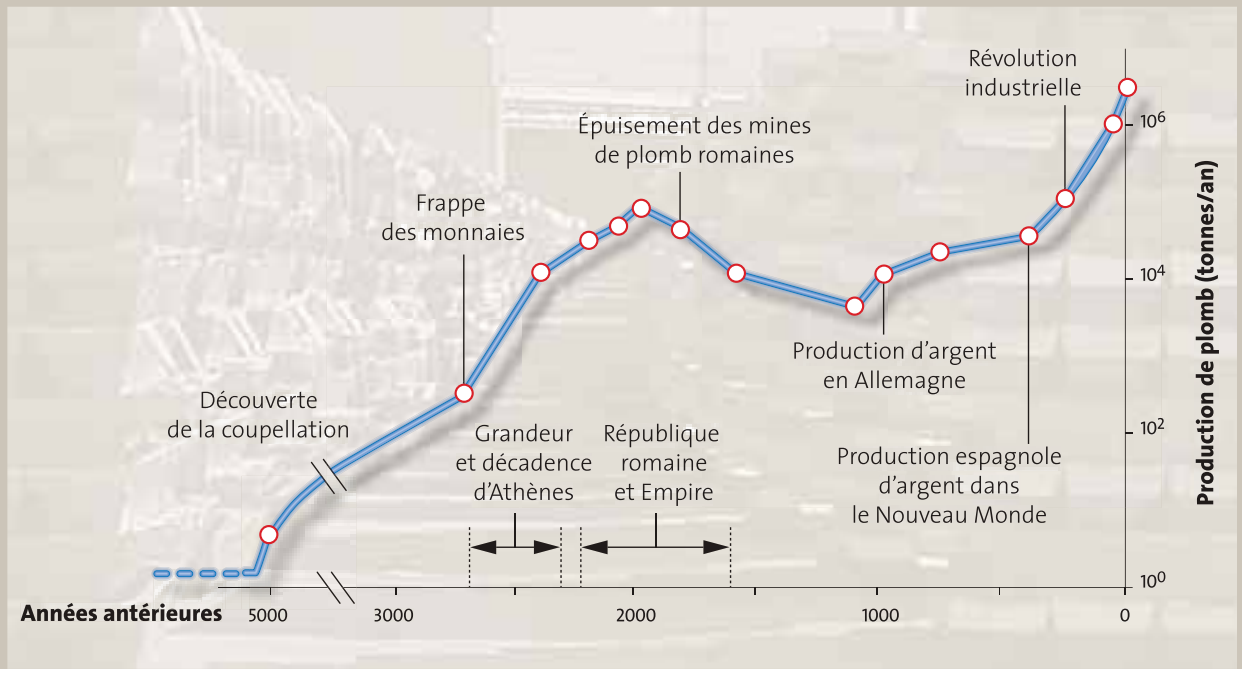
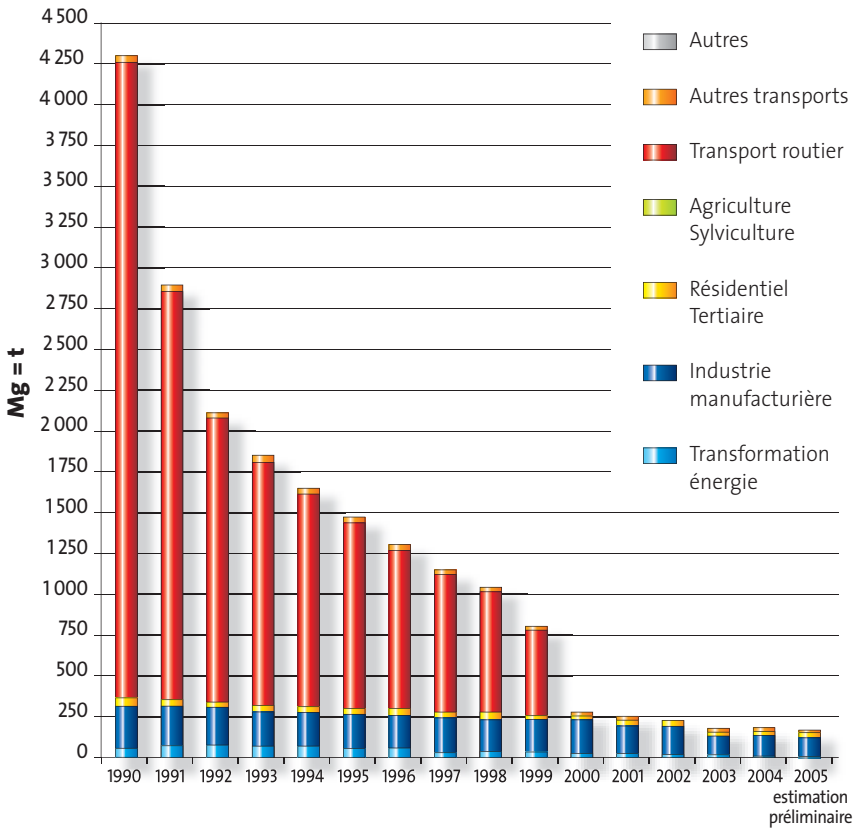


Fig. 1 : Évolution de la production mondiale de plomb depuis 5 000 ans. D'après *National Academy of Sciences* – 1980.
Evolution over the past 5,000 years of the world's lead production. From the National Academy of Sciences – 1980.

en 1990 à 0 t en 2002. Les émissions passées ont eu pour conséquence l'accumulation de plomb dans les sols, avec un transfert possible vers la chaîne alimentaire, les aliments pouvant aussi être contaminés lors de leur conditionnement. L'eau de distribution publique peut également, par dissolution du plomb constituant certaines canalisations et éléments de robinetterie, contribuer à l'exposition générale au plomb. Outre *via* les transferts des sols, les poussières des maisons peuvent également être enrichies en plomb par la dégradation d'anciennes peintures contenant du plomb ou les particules riches en plomb provenant des habits de travail du personnel travaillant dans les fonderies par exemple.

De par des contacts plus étroits avec l'environnement (portage mains – bouche en particulier), un rapport quantité ingérée/poids corporel plus important, et une absorption digestive plus élevée, les jeunes enfants (de 6 mois à 6 ans) constituent une population particulièrement exposée. Il s'agit également d'une population plus sensible compte tenu d'effets neurocomportementaux et intellectuels accentués chez les enfants, effets bien documentés [WHO (1995)] au-delà d'une plombémie de 100 µg(Pb)/l(sang). Des études récentes sont en faveur d'une association entre un accroissement de plombémie et une diminution du quotient intellectuel chez les enfants, même en deçà de 100 µg/l [Canfield *et al.* (2003)]. Cette absence apparente de seuil pour les effets sur la fonction intellectuelle des enfants renforce l'attention portée aux expositions à plus faibles doses, qui sont les plus fréquentes.

Fig. 2 : Émissions de plomb dans l'air en France métropolitaine.
Fig. 2: Lead releases into the atmosphere for metropolitan France.
Source: CITEPA, 2006.



Le sol, une source d'exposition d'une importance certaine mais souvent difficile à quantifier

Du fait de la faible mobilité[1] du plomb et donc de sa persistance dans les sols, ceux-ci constituent un réservoir d'exposition environnementale pour ce polluant. Les sols, outre leur capacité à être ingérés directement, contribuent à l'enrichissement des poussières domestiques en polluants par dépôt atmosphérique de particules remises en suspension, ou transport *via* les chaussures ou animaux domestiques. Les poussières adhèrent ensuite aux mains et objets portés à la bouche, en particulier par les enfants. Par exemple, autour d'une fonderie, le plomb des rejets atmosphériques se dépose sur les sols, puis peut, par des réenvols, contaminer l'intérieur des domiciles. Autour des sites et sols pollués, le sol constitue d'ailleurs une voie d'exposition majeure, fréquemment reliée aux teneurs en plomb sanguin. En atteste une revue de littérature [Mielke et Reagan (1998)] qui relève qu'une corrélation positive entre la concentration du plomb dans le sol et la plombémie a été observée dans presque toutes les études revues (42/46), *idem* pour les poussières (40/45).

> *Les sols contribuent à l'enrichissement des poussières domestiques en polluants.*

De nombreux paramètres gouvernent l'influence du plomb des sols sur la plombémie : la spéciation (ou forme chimique) qui influence la biodisponibilité, les caractéristiques du sol comme le pH ou la teneur en matière organique avec laquelle le plomb peut se complexer, la minéralogie, la taille des particules, la quantité de poussière ingérée...

La quantité de sol et de poussières ingérées

Les évaluations des risques sanitaires conduisant à la réhabilitation des sites et sols pollués montrent que le risque est souvent gouverné par la contribution de l'ingestion de sol à la dose totale. Avec l'attention croissante portée aux sites et sols pollués, l'estimation de l'exposition par ingestion de sol contaminé est d'ailleurs devenue une préoccupation majeure en évaluation des risques sanitaires. La quantification précise de cette voie d'exposition est cependant difficile. L'examen de la littérature [EPA (2002)] relative à l'ingestion de sol amène aux constats suivants :

- les études visant à quantifier la quantité de sol ingérée sont peu nombreuses et exclusivement nord-américaines. Leurs résultats sont incertains et les possibilités de généralisation hasardeuses vu les faibles échantillons (ainsi que le faible niveau de description du contexte et des conditions d'observation) ;
- les estimations proposées par les différents auteurs sont du même ordre de grandeur, de 30 à 100 mg/jour en moyenne ;
- elles varient néanmoins dans un facteur deux à trois, selon les méthodes utilisées et les données retenues en fonction des types d'exposition (durée et modalités d'exposition, âge).

Ces différences peuvent avoir leur importance, y compris économique, si l'ingestion de sol constitue l'exposition prédominante, ce qui est souvent le cas pour le plomb autour des sites industriels (*cf. supra*). En effet une surestimation systématique, par prudence, de cette voie d'exposition peut conduire à une allocation de ressources disproportionnée. En conclusion sur ce point, l'incertitude associée à la quantification de la dose reçue *via* cette voie d'exposition est importante, et des recherches visant à la réduire seraient opportunes et vraisemblablement rentables pour la société.

Les poussières des maisons peuvent être enrichies en plomb par la dégradation d'anciennes peintures contenant du plomb.
Dust in houses may be enriched in lead through the decomposition of old lead-based paint.
© Randall van der Woning.

(1) En général, mais cela peut être très variable comme on le verra plus loin dans l'article.

La prise en compte de la spéciation permet de réduire l'incertitude sur la biodisponibilité, et donc sur l'exposition, et par là même d'améliorer les actions de prévention et de gestion des risques.

La biodisponibilité du plomb

À quantité ingérée (dose externe) égale, la quantité absorbée (dose interne) par l'organisme dépend de l'individu (âge, alimentation...) mais aussi de la biodisponibilité du plomb, gouvernée notamment par la taille des particules et la spéciation.

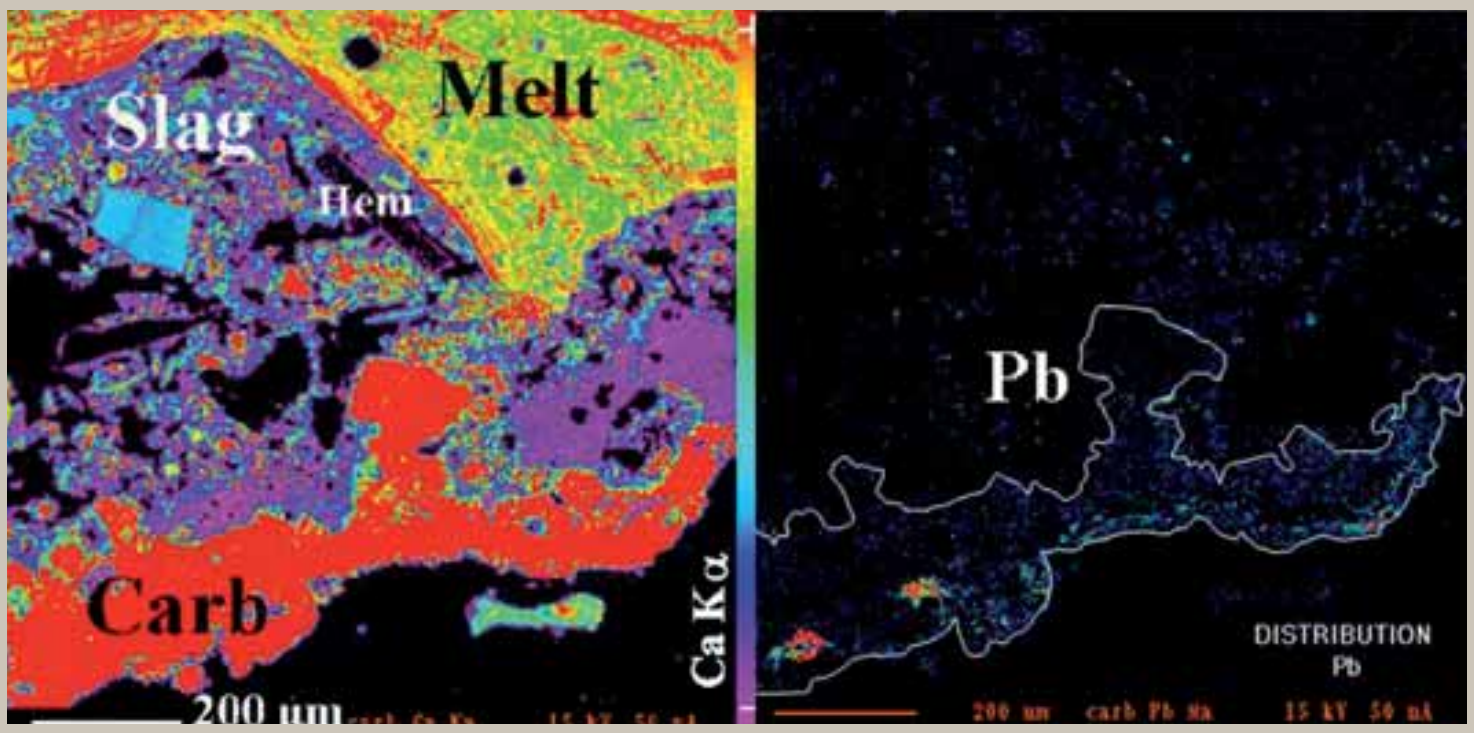
La forme chimique ou spéciation du plomb influence la biodisponibilité dans un rapport pouvant aller jusque 100, du fait notamment de la solubilité dans le suc gastrique ; il existe également des effets de matrice[2] pouvant influencer la biodisponibilité par solubilité différentielle dans le suc gastrique. À ce titre les résidus miniers sont généralement considérés comme *a priori* moins biodisponibles même si de fortes concentrations peuvent conduire à des expositions significatives. La biodisponibilité du plomb du sol est généralement évaluée à 30-50 % mais la gamme peut être plus importante et, là aussi, sa connaissance peut améliorer l'efficacité des actions de gestion des risques.

(2) Environnement immédiat du plomb très hétérogène dans le sol : gangue par exemple.

La spéciation chimique : un élément déterminant pour la biodisponibilité

Ainsi, dans le cas récemment étudié [Glorennec (2006)] d'une ancienne activité minière, représentant la principale source d'exposition locale au plomb, avec des teneurs en plomb très supérieures au bruit de fond habituel, la prise en compte de la spéciation permet de réduire l'incertitude sur la biodisponibilité, et donc sur l'exposition, et par là même d'améliorer les actions de prévention et de gestion des risques. Dans cet exemple, la prise en compte de la biodisponibilité spécifique de la galène réduit l'importance de la contribution des sols et poussières à la dose journalière d'exposition. Plus précisément, les valeurs par défaut de biodisponibilité entraînaient une contribution des sols et poussières de l'ordre de 30 %, alors qu'en prenant en compte la biodisponibilité spécifique de la galène, on estime cette contribution à seulement 3 %. Mais outre son influence sur la biodisponibilité, la spéciation influence également le comportement du plomb dans l'environnement et donc sa capacité à atteindre ses « cibles ».

Identification à la microsonde électronique des phases minérales porteuses de plomb. *Identification of lead-bearing mineral phases by electronic microprobe.*
Source : BRGM.



Spéciation et comportement dans l'environnement

Si la spéciation du plomb a une influence importante sur sa biodisponibilité et donc sur les effets sanitaires prévisibles pour une dose reçue donnée, dans le schéma classique de l'évaluation des risques « source-vecteur-cible » [MEDD (2000)], elle intervient également sur le terme « vecteur », et donc sur la mobilité du plomb dans le sol et sa capacité à migrer depuis la source de plomb vers la cible humaine. Or comme l'illustre un diagramme pH-Eh (*figure 3*), il existe de nombreuses phases minérales susceptibles de piéger le plomb :

– carbonates [cérusite PbCO3 et hydrocérusite Pb(CO3)2(OH)2],
– sulfures [galène PbS] en milieu réducteur,
– phosphates [pyromorphite (PO4)3Cl],
– sulfates [anglésite PbSO4],
– oxydes [massicot PbO].

On note dans la *figure 3* que la zone du diagramme pH-Eh où le plomb se trouve sous la forme d'ion libre soluble Pb^{2+}, c'est-à-dire susceptible de migrer dans le sous-sol et les eaux souterraines, est extrêmement restreinte (faible pH et conditions oxydantes). En milieu oxydé, ce sont les carbonates et les phosphates qui sont généralement considérés comme responsables de la rétention du plomb tandis qu'en milieu réducteur, c'est surtout la galène (PbS) qui limite sa mobilité.

Dans la phase aqueuse, le plomb peut être présent soit sous forme d'ions libres (Pb^{2+}), soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles reste généralement très basse (de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-8} M). À noter que la solubilité du plomb peut augmenter en raison de formation de complexes avec la matière organique. Mais cette diversité de phases minérales associant du plomb dans leur structure explique partiellement le constat qui est fait sur le terrain de la faible mobilité du plomb dans le sous-sol et les eaux souterraines. Parmi les études de terrain qui illustrent bien cette faible mobilité on peut citer celle de la Villa Horace en Italie. À l'occasion de fouilles archéologiques menées sur ce site [Essington *et al.* (2004)], on a découvert des canalisations en plomb qui servaient à l'alimentation en eau. Ces canalisations, enterrées à une profondeur d'environ 50 cm, datent de 75 à 125 de notre ère. Or, les analyses de sol autour des canalisations montrent une migration transversale du plomb à une distance inférieure à 50 cm. Cette faible distance s'explique par la formation de cérusite et d'hydrocérusite dans l'environnement immédiat des canalisations, présence révélée par les analyses minéralogiques.

Plus près de nous, un autre cas d'étude intéressant est celui des sites de tirs de loisirs en Suède. Sur ces sites, de nombreuses munitions en plomb sont enterrées jusqu'à des profondeurs maximales d'environ 50 cm. Les analyses minéralogiques dans les sols de ces sites montrent qu'à pH neutre ou alcalin, le plomb émis par ces munitions est rapidement (en quelques jours)

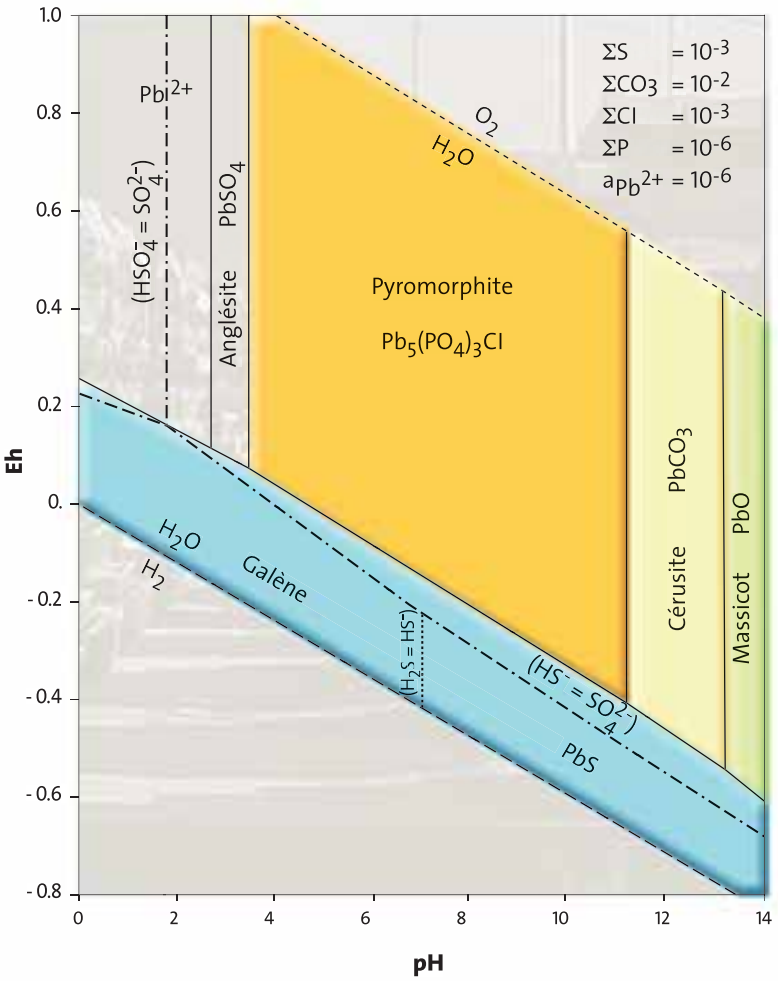


Fig. 3 : Diagramme de stabilité du plomb. D'après Nriagu, 1974.
Fig. 3: Diagram of lead stability. From Nriagu, 1974.

La spéciation du plomb intervient également sur la mobilité du plomb dans le sol et sa capacité à migrer depuis la source de plomb vers la cible humaine.

► Le saturnisme

Patrice Piantone BRGM – p.piantone@brgm.fr

Le saturnisme, de Saturne, père de Jupiter, est une maladie liée à l'usage du plomb. Ses pathologies sont polymorphes. Il touche à travers l'activité enzymatique, la production d'hématie, l'intégrité des acides nucléiques et le cycle du calcium (le plomb se substituant au calcium). Si l'ingestion de plomb à forte dose est mortelle, elle est le plus souvent diagnostiquée sous sa forme chronique qui affecte plus particulièrement les jeunes enfants, amenant des retards au niveau du développement intellectuel.

Depuis la haute Antiquité, ce métal aux propriétés physico-chimiques singulières, côtoie l'homme multipliant de fait la probabilité de pathologies induites. Le plomb ou ses dérivés ont été utilisés depuis la nuit des temps, comme cosmétique et antiseptique pour les yeux (la galène ou khôl des Égyptiens), puis depuis l'époque romaine (période de la première pollution planétaire) comme métal à tout faire (canalisations, tenon pour l'ajustement des blocs, plats...), au Moyen Âge comme « glaçurant » des poteries, aux XVIIe et XVIIIe siècles comme cosmétique (le blanc de céruse), et enfin dans les temps modernes, avec l'émergence du moteur à explosion, comme additif antidétonant pour l'essence (sous forme de plomb tétraéthyle au lieu de l'éthanol pour des raisons...mercantiles) et composant majeur des batteries (plomb métal). L'histoire veut qu'un empoisonnement chronique au plomb de l'élite romaine aurait participé à la chute de l'Empire à travers la consommation de vin édulcoré et conservé au sapa (diacétate de plomb).

Actuellement les cas de saturnisme sont essentiellement liés au non-respect des usages pourtant fortement contraints de l'industrie extractive ou du raffinage des métaux, et aux logements anciens comportant des peintures au plomb (à base de céruse). Faisant ainsi apparaître le saturnisme infantile comme la maladie de la pauvreté et du mal-logement. ■

piégé totalement par des phases minérales carbonatées (hydrocérusite et cérusite) et oxydées (massicot).

Si on ne peut exclure ni des situations défavorables où les conditions de pH très acides (environnement minier) permettent la mobilité du plomb, ni un rôle de la matière organique, sous forme notamment de colloïdes mobiles dans l'eau souterraine, qui peut promouvoir cette mobilité, on note que dans la majorité des situations, le plomb sera piégé par des phases minérales [Laperche *et al.* (2004)]. En comparaison de l'exposition par ingestion de poussières contaminées, la voie « ingestion d'eau souterraine polluée » est généralement relativement marginale. Mais parfois, les bureaux d'études en charge d'évaluer les risques sanitaires autour des sites et sols pollués négligent la spéciation chimique et abordent le devenir du plomb par le biais de coefficients de partage eau-sol (appelés « Kd »). Ceci aboutit généralement à des estimations de risques pouvant être qualifiées « d'exagérément majorantes » pour cette voie d'exposition. En effet, ces coefficients ne tiennent pas du tout compte des phases minérales évoquées dans cet article, dont la présence sur le terrain est néanmoins démontrée par de nombreuses études. Des documents de recommandations rédigés ces dernières années pour le MEDD (Ministère de l'Écologie et du Développement Durable) [Burnol *et al.* (2004)] militent en faveur d'une meilleure prise en compte de la spéciation des polluants métalliques dans les évaluations des risques liés aux sites et sols pollués.

L'évaluation des risques sanitaires liés à l'environnement est une approche par essence pluridisciplinaire, qui requiert des compétences variées en épidémiologie, toxicologie, mais aussi en sciences de l'environnement, tout particulièrement pour estimer l'exposition des populations. Dans le cas de sols pollués, nous avons illustré avec le cas du plomb, la complémentarité entre les géosciences et les disciplines des sciences de la santé ; cette transversalité des approches permet de cerner de manière plus réaliste les impacts sur la santé des populations. Les enjeux sont loin d'être négligeables : pour ce qui concerne le plomb, plus de 400 sites potentiellement pollués ont été récemment recensés par le MEDD. ■

Bibliographie : **A. Burnol, P. Blanc, D. Guyonnet (2004)** – Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines. Rapport BRGM/RP-52910-FR. **R.L. Canfield, C.R. Henderson Jr., D.A. Cory-Slechta, C. Cox, T.A. Jusko, B.P. Lanphear (2003)** – Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 microg per deciliter. N. Engl. J. Med., 348(16):1517-1526. **CITEPA (2006)** – < www.citepa.org/emissions/nationale/ML/ml_pb.htm >. **EPA (2002)** – Child-specific exposure factors handbook. U.S. Environmental Protection Agency Report, EPA-600-P-00-002B, 1-448. **M.E. Essington, J. Foss, Y. Roh (2004)** – The soil mineralogy of lead at Horace's Villa. Soil Sci. Soc. Am. J., 68, 979-993. **P. Glorennec (2006)** – Analysis and reduction of the uncertainty of the assessment of children's lead exposure around an old mine. Environ. Res., 100(2):150-158. **V. Laperche, M.C. Dictor, B. Clozel-Leloup et Ph. Baranger (2004)** – Guide méthodologique du plomb, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52881-FR, 136 p., 40 ill. **MEDD (2000)** – Gestion des Sites Pollués. Diagnostic Approfondi et Évaluations Détaillées des Risques. Guide téléchargeable sur le site : < www.sites-pollues.ecologie.gouv.fr >. **H.W. Mielke, P.L. Reagan (1998)** – Soil is an important pathway of human lead exposure. Environ. Health Perspect., 106 Suppl., 1:217-229. **J.O. Nriagu (1974)** – Lead orthophosphates-IV: formation and stability in the environment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, 887-898. **WHO (1995)** – Inorganic Lead Environmental Health Criteria n°165. IPCS (International Program on Chemical Safety), Editor. World Health Organization. Geneva, Switzerland.

Lead and health: the importance of speciation

Lead is a metal used widely since ancient times, as long ago as the prehistoric era. It is also a cumulative poison absorbed mainly through the lungs and digestive system. In the vicinity of industrial sites, the ingestion of soil and dust often play a preponderant role in exposure. The prediction of risks associated with polluted soils is improved when lead's chemical speciation is taken into consideration. Lead speciation is the chemical form in which lead occurs in the exposure medium (i.e. as a sulphide, a carbonate, a phosphate, etc.). Its impact on bioavailability is substantial and hence on the consequences to health liable to arise from a given exposure. But it also influences lead's mobility, notably during transfer via groundwater between the source (the polluted soil) and the target (Man). An analysis of pH-Eh stability ranges in water reveals that, in most geochemical contexts, lead solubility in the unsaturated zone and in groundwater is largely governed by mineral phases (for example, carbonates such as cerussite). This notably explains why the "ingestion of polluted groundwater" route is relatively uncommon. Chemical speciation is too often disregarded, lead behaviour being assessed by simplified approaches that generally overestimate risks for this exposure route. Research intended to facilitate taking chemical speciation into account should be encouraged in determining risks, as should a more systematic multidisciplinary approach when health risks are being assessed.