

Titre: Influence de la taille des particules sur la bioaccessibilité gastro-intestinale et pulmonaire des métaux lourds dans des sols contaminés à l'arséniate de cuivre chromaté (ACC)
Title:

Auteur: Cécile Christine Van Der Kallen
Author:

Date: 2020

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Van Der Kallen, C. C. (2020). Influence de la taille des particules sur la bioaccessibilité gastro-intestinale et pulmonaire des métaux lourds dans des sols contaminés à l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) [Master's thesis, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/5239/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/5239/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Gérald J. Zagury
Advisors:

Programme: Génie minéral
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Influence de la taille des particules sur la bioaccessibilité gastro-intestinale et
pulmonaire des métaux lourds dans des sols contaminés à l'arséniate de cuivre
chromaté (ACC)**

CÉCILE CHRISTINE VAN DER KALLEN

Département des génie civil, géologique et des mines

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie Minéral

Avril 2020

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé:

Influence de la taille des particules sur la bioaccessibilité gastro-intestinale et pulmonaire des métaux lourds dans des sols contaminés à l'arséniate de cuivre chromaté (ACC)

Présenté par **Cécile Christine VAN DER KALLEN**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Benoît COURCELLES, président

Gérald J. ZAGURY, membre et directeur de recherche

Michèle PRÉVOST, membre

REMERCIEMENTS

Je remercie premièrement mon directeur de recherche, Gérald Zagury, pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce projet, pour avoir fait confiance à mon travail et m'avoir soutenue tout au long de ma recherche. Je lui suis très reconnaissante pour ses conseils et sa rigueur scientifique.

Je souhaite également remercier Jérôme Leroy, pour son soutien et ses précieux conseils dans le cadre des essais au laboratoire, ainsi que l'analyse des données. Un grand merci aussi aux amis que j'ai rencontrés à Polytechnique. À Mathieu, pour m'avoir montré le chemin à suivre dans cette université. À Dimitri, pour m'aider à corriger mon français parfois bizarre. À Lena et à Carlos, pour tous ces cafés/thés/diners qu'on a pris ensemble, et aux prochains qui viendront. Vous savez à quel point vous avez été importants au cours de ces deux années à Polytechnique.

Merci à ma famille pour avoir toujours soutenu mes projets, même si ces projets nous éloignent de quelques milliers de kilomètres. Finalement, je tiens à remercier particulièrement Igor, sans qui je n'aurais pas participé à cette aventure au Canada, ni plusieurs autres que nous avons eu la chance de vivre ensemble.

RÉSUMÉ

L'intensification des activités anthropiques, ainsi que l'action de processus naturels comme l'érosion, sont responsables de la contamination des sols et de l'eau par des métaux lourds. Ces éléments sont toxiques et les risques associés à la santé humaine dépendent de leur concentration, de leur spéciation, de leur bioaccessibilité et de la durée d'exposition. L'As, le Cu et le Cr sont les éléments clés de ce projet, puisque les sols étudiés ont été échantillonnés aux alentours de poteaux de bois traités avec de l'arséniate de cuivre chromaté (ACC). L'usage de cet agent de préservation a été interdit pour des applications résidentielles en 2003 après que des recherches scientifiques ont montré qu'avec le temps, ces constituants sont lixiviés, ce qui entraîne une contamination de l'eau et des sols situés à proximité des structures en bois traité. Malgré cette interdiction, plusieurs structures telles que des poteaux de câbles électriques ou de télécommunications, des tables de pique-nique et des aires de jeux pour les enfants traités avec de l'ACC sont toujours en place.

Sachant que les particules de sols contaminés peuvent être ingérées et inhalées accidentellement, ce projet vise à quantifier les concentrations de contaminants dans les sols et les fractions solubilisées en milieux gastro-intestinal et pulmonaire. Cette fraction solubilisée dans des fluides biologiques est aussi appelée fraction bioaccessible. Les particules de sols les plus fines, de diamètre $< 20 \mu\text{m}$, sont facilement mises en suspension dans l'air et inhalées. La taille des grains qui adhèrent aux mains et qui seront potentiellement ingérés n'est pas bien établie, pourtant, la majorité des évaluations de risque en cas d'ingestion prennent en compte les particules de sol de diamètre $< 250 \mu\text{m}$.

Dix échantillons de sol adjacents à des poteaux électriques traités à l'ACC ont été échantillonnés et tamisés en quatre fractions ($< 2 \text{ mm}$, $250\text{-}90 \mu\text{m}$, $90\text{-}20 \mu\text{m}$ et $< 20 \mu\text{m}$). Les teneurs en métaux et métalloïdes (As, Cu, Cr, Pb, Zn) et les propriétés physico-chimiques ont été déterminées dans chaque fraction. Des tests de bioaccessibilité orale en utilisant la méthode *In Vitro* Gastro-intestinale (IVG) ont été réalisés sur les fractions $250\text{-}90 \mu\text{m}$ et $90\text{-}20 \mu\text{m}$ afin d'évaluer l'impact des différentes tailles de particules lors des évaluations de risque suite à l'ingestion de sols contaminés. Des tests de bioaccessibilité par inhalation ont également été effectués avec les particules de sol de taille $< 20 \mu\text{m}$ en employant deux fluides pulmonaires synthétiques: le fluide lysosomal artificiel (ALF) et la solution de Gamble (GS).

Les résultats obtenus indiquent que la concentration totale en métaux augmente avec la réduction de la taille des particules. La bioaccessibilité orale de l'As (%) a augmenté avec la hausse de la taille des particules dans 9 des 10 sols ($p < 0,05$) (250-90 μm : $31,7 \pm 8,5$ %; 90-20 μm : $22,9 \pm 5,4$ %), mais la bioaccessibilité orale de l'As exprimée en mg/kg était similaire pour les deux tailles de particules. Des cinq métaux analysés, le cuivre a présenté le pourcentage de bioaccessibilité le plus élevé dans les solutions ALF ($77,8 \pm 5,2$ %) et IVG (250-90 μm : $49,8 \pm 6,4$ %; 90-20 μm : $49,0 \pm 8,4$ %). La bioaccessibilité orale du Cr (% et mg/kg) a augmenté lors de la réduction de la taille des particules ($p < 0,05$), bien que les valeurs soient assez faibles (250-90 μm : $2,5 \pm 3,7$ %; 90-20 μm : $9,5 \pm 9,0$ %). Pour le Pb, la bioaccessibilité orale était variable, mais plus élevée que pour le Cr (250-90 μm : $15,1 \pm 13,9$ %; 90-20 μm : $19,1 \pm 18,3$ %). La bioaccessibilité du Zn par voie orale était relativement faible et très variable (250-90 μm : $6,7 \pm 7,3$ %; 90-20 μm : $8,9 \pm 8,8$ %). Globalement, la bioaccessibilité (%) orale des métaux décroît dans l'ordre : Cu > As > Pb > Zn > Cr. La bioaccessibilité (%) dans les fluides pulmonaires décroît dans l'ordre : Cu > Zn > As > Pb $\approx$ Cr avec le fluide ALF, et As > Cu en utilisant la solution GS. Pour tous les éléments, la bioaccessibilité par inhalation (%) avec l'ALF était supérieure à la bioaccessibilité orale. Cependant, la solubilité des métaux dans GS présentait les valeurs les plus faibles.

La teneur en matière organique (COT) et la capacité d'échange cationique (CEC) jouent un rôle important sur la rétention des métaux, étant donné que dans la fraction 90-20 μm , ces propriétés ont été corrélées négativement avec la bioaccessibilité orale de l'As (mg/kg) (COT : $r^2 > 0,64$, $p < 0,05$ et CEC : $r^2 > 0,61$, $p < 0,05$), du Cu (%) (COT : $r^2 > 0,80$, $p < 0,005$ et CEC : $r^2 > 0,67$, $p < 0,005$) et du Pb (%) (COT : $r^2 > 0,40$, $p < 0,05$ et CEC : $r^2 > 0,41$, $p < 0,05$). Cependant, l'impact de ces propriétés sur la bioaccessibilité des particules de taille > 90 μm n'est pas significatif.

Les travaux menés dans le cadre de ce projet ont atteint les objectifs initiaux et ont permis une meilleure compréhension de la solubilité de métaux et metalloïdes dans des fluides artificiels digestifs et pulmonaires. Par rapport à l'influence des paramètres physico-chimiques des sols, les essais ont démontré que la présence de matière organique a pour effet réduire la bioaccessibilité des métaux sur les particules plus fines (< 90 μm), principalement pour le Cu. La présente étude suggère que la taille de particules utilisée lors de l'évaluation de risques par ingestion accidentelle de sol contaminé à l'ACC peut influencer le risque estimé. Des cinq métaux et metalloïdes étudiés, le pourcentage d'As bioaccessible a été le plus influencé par la taille de particules, et étant donné

qu'il s'agit de l'élément le plus dangereux, l'évaluation des risques doit être effectuée avec précaution.

ABSTRACT

The intensification of anthropogenic activities, as well as the action of natural processes such as erosion, are responsible for the contamination of soil and water by heavy metals. These elements are toxic, and the risks associated with human health depend on their concentration, their speciation, their bioaccessibility, and the exposure time. As, Cu and Cr are the key elements of this project, since the soils studied were sampled around wood poles treated with chromated copper arsenate (CCA). The use of this product for residential applications was prohibited in 2003 after scientific research has shown that over time, these constituents are leached, which leads to contamination of water and soils near treated wood structures. Despite its ban, several structures such as poles for electrical or telecommunications cables, picnic tables, and playgrounds for children treated with CCA are still in service.

Knowing that soil particles can be accidentally ingested and inhaled, this project aims to quantify the concentrations of contaminants in soils and the solubilized fractions in the gastrointestinal and pulmonary environments. This solubilized fraction in physiologically based synthetic fluids is also called “bioaccessible fraction”. The finest soil particles, $< 20\ \mu\text{m}$ in diameter, are easily suspended in the air and inhaled. The size of the grains that stick to the hands and that will potentially be swallowed is not well established, however, most risk assessments in the case of ingestion consider soil particles with a diameter $< 250\ \mu\text{m}$.

Ten soil samples adjacent to CCA-treated wood poles were collected and sieved into four fractions ($< 2\ \text{mm}$, $250\text{--}90\ \mu\text{m}$, $90\text{--}20\ \mu\text{m}$ and $< 20\ \mu\text{m}$). Metal contents (As, Cu, Cr, Pb, Zn) and soil physicochemical properties were analyzed in each fraction. Oral bioaccessibility tests using the In Vitro Gastro-intestinal (IVG) method were performed on the $250\text{--}90\ \mu\text{m}$ and $90\text{--}20\ \mu\text{m}$ fractions in order to assess the impact of different particles size during risk assessments following ingestion of contaminated soil. Inhalation bioaccessibility tests were carried out with particles of size $< 20\ \mu\text{m}$ using two simulated pulmonary fluids: artificial lysosomal fluid (ALF) and Gamble solution (GS).

The total concentration of metal(loid)s increased with decreasing particle size. Oral As bioaccessibility (%) increased with increasing particle size in 9 out of 10 soils ($p < 0.05$) ($250\text{--}90\ \mu\text{m}$: $31.7 \pm 8.5\%$; $90\text{--}20\ \mu\text{m}$: $22.9 \pm 5.4\%$), but oral As bioaccessibility expressed in mg/kg was

not significantly different for both particle size. Among the five metal(loid)s analyzed, Cu showed the highest bioaccessibility (%) using ALF solution ($77.8 \pm 5.2\%$) and IVG (250-90 μm : $49.8 \pm 6.4\%$; 90-20 μm : $49.0 \pm 8.4\%$). Oral Cr bioaccessibility (%) and mg/kg increased with decreasing particle size ($p < 0.05$), although Cr bioaccessibility was very low (250-90 μm : $2.5 \pm 3.7\%$; 90-20 μm : $9.5 \pm 9.0\%$). Oral Pb bioaccessibility was variable but higher (250-90 μm : $15.1 \pm 13.9\%$; 90-20 μm : $19.1 \pm 18.3\%$). Oral Zn bioaccessibility was relatively low and highly variable (250-90 μm : $6.7 \pm 7.3\%$; 90-20 μm : $8.9 \pm 8.8\%$). Thus, oral bioaccessibility of metal(loid)s decreased in the order: Cu > As > Pb > Zn > Cr. Bioaccessibility (%) in simulated lung fluids decreased in the order: Cu > Zn > As > Pb $\approx$ Cr using ALF, and As > Cu using GS solution. For all elements, inhalation bioaccessibility (%) with ALF was higher than oral bioaccessibility. However, solubility of metal(loid)s in GS presented the lowest values.

The organic matter content (TOC) and the cation exchange capacity (CEC) play an important role in metal retention, so that in the 90-20 μm fraction, these properties were negatively correlated with oral bioaccessibility of As (mg/kg) (TOC : $r^2 > 0.64$, $p < 0.05$ and CEC: $r^2 > 0.61$, $p < 0.05$), Cu (%) (TOC : $r^2 > 0.80$, $p < 0.005$ and CEC: $r^2 > 0.67$, $p < 0.005$) and Pb (%) (TOC : $r^2 > 0.40$, $p < 0.05$ and CEC: $r^2 > 0.41$, $p < 0.05$). Nevertheless, the impact of these properties on the bioaccessibility of particles > 90 μm was not significant.

The investigations carried out in this project achieved the initial objectives and allowed a better understanding of the solubility of metals in simulated digestive and pulmonary fluids. Regarding the influence of soil physicochemical properties, tests and characterization have shown that the presence of organic matter reduced metal bioaccessibility on finer particles (< 90 μm), mainly for Cu. The present study indicated that the particle size used during the risk assessment by accidental ingestion of soil contaminated with CCA may impact the estimated risk. Of the five metal(loid)s studied, As bioaccessibility (%) was the most impacted by particle size, and given that it is the most dangerous element in CCA-contaminated soils, risk assessment should be estimated with caution.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Problématique et contexte de l'étude	1
1.2 Hypothèses de recherche.....	3
1.3 Objectifs	3
1.4 Publication des résultats	4
1.5 Organisation du mémoire	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	5
2.1 Nature et toxicité des métaux lourds	5
2.1.1 Arsenic	6
2.1.1.1 Toxicité de l'arsenic	6
2.1.2 Cuivre	7
2.1.2.1 Toxicité du cuivre.....	7
2.1.3 Chrome	8
2.1.3.1 Toxicité du chrome.....	8
2.1.4 Plomb	9

2.1.4.1	Toxicité du plomb	9
2.1.5	Zinc.....	10
2.1.5.1	Toxicité du Zinc	10
2.2	Arséniate de cuivre chromaté - ACC	11
2.2.1	Historique et caractéristiques	11
2.2.2	Risques et lixiviation de l'ACC	11
2.3	Exposition humaine aux sols contaminés par des métaux lourds	12
2.3.1	Ingestion accidentelle de particules contaminées.....	13
2.3.2	Système digestif humain	14
2.3.3	Inhalation accidentelle de particules contaminées	15
2.3.4	Système respiratoire humain	15
2.4	Bioaccessibilité.....	17
2.4.1	Bioaccessibilité orale.....	18
2.4.1.1	Méthodes de détermination de la bioaccessibilité orale (tests <i>in vitro</i>)	19
2.4.1.2	Le test IVG pour la détermination de la bioaccessibilité orale	21
2.4.2	Impact de la taille des particules sur la bioaccessibilité orale	21
2.4.3	Bioaccessibilité pulmonaire	23
2.4.3.1	Méthodes de détermination de la bioaccessibilité pulmonaire.....	24
2.4.3.2	Les solutions GS et ALF pour la détermination de la bioaccessibilité pulmonaire.....	24
2.5	Propriétés des sols qui ont une influence sur la concentration et bioaccessibilité des métaux lourds	25
2.5.1	pH.....	25
2.5.2	Capacité d'échange cationique (CEC)	26
2.5.3	Matière organique	26

2.6	Comportement des métaux lourds dans le sol	27
2.6.1	Comportement de l'arsenic dans le sol	27
2.6.2	Comportement du cuivre dans le sol	27
2.6.3	Comportement du chrome dans le sol	28
2.6.4	Comportement du plomb dans le sol	28
2.6.5	Comportement du zinc dans le sol	29
2.7	Critères génériques et évaluation de l'exposition	29
2.7.1	Législation au Québec	30
2.7.2	Évaluation de l'exposition aux particules de sols contaminées	31
2.7.2.1	Ingestion	31
2.7.2.2	Inhalation	32
CHAPITRE 3 ARTICLE 1: ORAL AND INHALATION BIOACCESSIBILITY OF METAL(LOID)S IN CHROMATED COPPER ARSENATE (CCA)- CONTAMINATED SOILS: ASSESSMENT OF PARTICLE SIZE INFLUENCE		35
3.1	Journal	35
3.2	Title	35
3.3	Autorship	35
3.4	Highlights	35
3.5	Abstract	36
3.6	Introduction	37
3.7	Material and methods	40
3.7.1	Sampling and soil samples preparation	40
3.7.2	Total metal(loid) content	41
3.7.3	Soil fractions characterization	41
3.7.4	Bioaccessibility tests	41

3.7.5	Quality assurance and quality control	42
3.7.6	Statistical analysis	43
3.8	Results and discussion.....	43
3.8.1	Metal(loid) content in soil fractions	43
3.8.2	Physico-chemical properties of soil fractions	47
3.8.3	Bioaccessibility	47
3.8.3.1	Arsenic bioaccessibility	49
3.8.3.2	Copper bioaccessibility	50
3.8.3.3	Chromium bioaccessibility	51
3.8.3.4	Lead bioaccessibility	53
3.8.3.5	Zinc bioaccessibility.....	54
3.8.4	Influence of soil properties on bioaccessibility	54
3.8.5	Inhalation versus oral bioaccessibility	56
3.9	Conclusions	57
3.10	Acknowledgements	58
3.11	Appendix A. Supplementary data	59
3.12	References	64
CHAPITRE 4	DISCUSSION ET CONCLUSIONS	72
CHAPITRE 5	RECOMMANDATIONS.....	75
RÉFÉRENCES		77

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Composition massique (p/p) de l'arséniate de cuivre chromaté (Oberley, 1976)....	11
Tableau 2-2 : Principaux tests <i>in vitro</i> utilisés pour estimer la bioaccessibilité orale des métaux. Modifié de Caboche (2009).....	20
Tableau 2-3 : Exemples d'études de bioaccessibilité des métaux sur différentes fractions de sols.	23
Tableau 2-4 : Valeurs des critères génériques au Québec (Beaulieu, 2019).....	30

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 : Appareil respiratoire humain (adaptée de Hofmann (2011)).	16
Figure 2-2 : Illustration de la trajectoire des particules de sol ingérées, y compris l'indication des fractions bioaccessibles et biodisponibles. Modifié de Pelfrêne (2016).	19
Figure 2-3 : Illustration de la trajectoire des particules de sol inhalées, y compris l'indication des fractions bioaccessibles et biodisponibles (Pelfrêne, 2016).	24

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACC	Arséniate de cuivre chromaté
ALF	Fluide lysosomal artificiel
BAC	Bioaccessibilité
BDR	Biodisponibilité relative du contaminant dans le sol étudié
CEC	Capacité d'échange cationique
Ci	Concentration du contaminant sous forme de particules dans l'air
Cs	Concentration du contaminant dans le sol
DIN	<i>Standardised German In Vitro Assay</i>
Ding	Dose journalière par ingestion de sol
Dinh	Dose d'exposition journalière par inhalation d'air
FE	Fréquence d'exposition; nombre de jours d'exposition par an divisé par 365 jours
GS	Solution de Gamble
IVBA	Fraction bioaccessible
IVG	<i>In vitro gastrointestinal extraction method</i>
IVG-G	<i>In vitro</i> gastro-intestinale – phase gastrique
IVG-GI	<i>In vitro</i> gastro-intestinale – phase intestinale
MC	Masse corporelle en fonction de la classe d'âge et du sexe
PBET	<i>Physiologically Based Extraction Test</i>

PM	Particules fines
QIng	Quantité de sol ingéré par jour en fonction de la classe d'âges et du sexe
QInh	Quantité d'air inhalée par jour en fonction de la classe d'âge et du sexe
RIVM	<i>Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu</i>
SBET	<i>Simplified Based Extraction Test</i>
SBRC	<i>Solubility Bioaccessibility Research Consortium method</i>
SHIME	<i>Simulator of the Human Intestinal Microbial Ecosystem</i>
SLF	Fluide pulmonaire synthétique
T	Proportion du temps passé à l'extérieur quotidiennement
TC	Carbone total
TIM	<i>TNO In vitro Model</i>
TOC	Carbone organique totale
UBM	<i>Unified Bioaccessibility Research Group of Europe Method</i>
µm	Micromètre

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Problématique et contexte de l'étude

Les métaux lourds constituent un groupe de contaminants inorganiques qui, contrairement aux contaminants organiques, ne peuvent pas être dégradés (McLean et Bledsoe, 1992). Le plomb (Pb), l'arsenic (As), le chrome (Cr), le zinc (Zn) et le cuivre (Cu) se trouvent parmi les huit métalloïdes et métaux lourds les plus couramment retrouvés dans les sols contaminés (Wuana et Okieimen, 2011). Ils jouent un rôle primordial dans l'économie mondiale, mais l'usage intensif et la mauvaise gestion lors de leur élimination sont responsables de l'accroissement de leur concentration dans les milieux naturels. Le contrôle et le traitement des contaminations environnementales par des métaux lourds sont cruciaux puisque l'exposition à ces éléments peut nuire à la santé. L'As est listé par l'ATSDR (2017) comme la substance la plus dangereuse. Dans ce mémoire de maîtrise, ce métalloïde sera traité comme un métal pour faciliter la fluidité de la rédaction.

L'arséniate de cuivre chromaté (ACC) est un pesticide qui a été largement utilisé en Amérique du Nord dans les années 1970 comme agent de préservation du bois en raison de son action à la fois insecticide et fongicide (Hingston *et al.*, 2001). Malgré son efficacité pour prolonger la durée de vie du bois, des études ont démontré qu'avec le temps, ce produit est lixivié par l'action de la pluie et contamine les sols situés à proximité des structures en bois traité. Ces sols présentent alors des concentrations en As, Cu et Cr beaucoup plus élevées que les concentrations de fond (Zagury *et al.*, 2003; Pouschat, 2005) et qui dépassent les seuils de contamination recommandés par le Ministère de l'Environnement du Québec (Zagury *et al.*, 2003; Pouschat, 2005).

Les sols contaminés peuvent poser des risques à la santé humaine en cas d'ingestion, d'inhalation, d'absorption cutanée et même en cas d'ingestion indirecte de particules de sols contaminés (dans l'eau, les végétaux ou la viande). L'ingestion accidentelle de sol est considérée la voie d'exposition la plus importante (Juhasz *et al.*, 2009), principalement pour les enfants, qui ont tendance à en avaler en jouant (Ruby et Lowney, 2012; Juhasz *et al.*, 2012). Cependant, ce n'est pas l'intégralité des métaux ingérés qui va être absorbée. Le corps humain pourra potentiellement absorber seulement la fraction appelée bioaccessible, qui est la fraction solubilisée dans les fluides gastro-intestinaux (Ruby *et al.*, 1996; Ruby *et al.*, 1999; Oomen *et al.*, 2002; Koch *et al.*, 2013). De façon

similaire, seulement les particules de sols en suspension inhalées solubilisées dans les fluides pulmonaires seront bioaccessibles. Afin de mesurer la fraction des métaux disponible à l'absorption après l'ingestion ou inhalation, des tests de bioaccessibilité peuvent être réalisés (Ruby *et al.*, 1999; Pouschat et Zagury, 2006). Les essais sont faits en laboratoire et simulent les conditions et solutions physiologiques pour une estimation de la fraction bioaccessible.

De nos jours, l'évaluation de l'exposition humaine aux sols contaminés au Québec prend en compte les concentrations totales de contaminants dans les sols extraits par des méthodes très agressives de digestions de sols (Beausoleil *et al.*, 2012). Pourtant, le risque réel d'exposition à un contaminant ne dépend pas de la teneur totale dans le sol, mais plutôt de sa bioaccessibilité (Rodriguez *et al.*, 1999; Ruby *et al.*, 1999; Basta *et al.*, 2002). Sachant que cette valeur n'atteint pas 100 %, l'utilisation de la concentration totale des métaux dans un sol surestime les risques réels à la santé humaine.

Ainsi, l'usage des données de bioaccessibilité offre la possibilité d'une estimation plus réaliste des risques lors de l'exposition aux polluants métalliques. Pour les tests en cas d'exposition par inhalation, des particules de sol de diamètre aérodynamique $< 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) ou $< 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) sont utilisées, puisque ces particules sont capables d'atteindre les régions trachéobronchiques et alvéolaires (Wiseman, 2015; Kastury *et al.*, 2017). Contrairement à l'exposition par inhalation, la taille de particule représentative pour une analyse en cas d'ingestion n'est pas bien établie. Après la publication de récentes études (Choate *et al.*, 2006; Yamamoto *et al.*, 2006; Siciliano *et al.*, 2009; Bergstrom *et al.*, 2011; Ruby et Lowney, 2012) comparant l'adhérence de différentes tailles de particules de sol ou de poussière sur la peau, le groupe *Technical Review Workgroup Lead Committee* de l'USEPA a décidé de changer les directives par rapport à la taille des particules utilisées en cas d'exposition orale. Si avant la taille recommandée était de $< 250 \mu\text{m}$ (USEPA, 2000), en 2013 les directives suggèrent que les grains de diamètre $< 150 \mu\text{m}$ sont plus représentatifs en cas d'ingestion accidentelle de sols contaminés que ceux $< 250 \mu\text{m}$ (USEPA, 2017). L'impact de cette réduction de taille de particules sur la bioaccessibilité n'est pas encore bien documenté, d'où l'importance de la réalisation d'études comme celle-ci.

La présente étude évalue l'impact de l'usage de différentes tailles de particules ($250\text{-}90 \mu\text{m}$ et $90\text{-}20 \mu\text{m}$) sur la bioaccessibilité orale de l'As, du Cu, du Cr, du Pb et du Zn. Les résultats des tests en cas d'ingestion sont ensuite comparés aux résultats de bioaccessibilité en cas d'inhalation de

poussières ($< 20 \mu\text{m}$) des mêmes échantillons de sol collectés au pourtour de poteaux de bois traités à l'ACC. Le pH, la capacité d'échange cationique (CEC) et la quantité de matière organique ont aussi été mesurés, puisque ces propriétés ont une influence importante sur la mobilité et la bioaccessibilité des métaux (Balasoïu *et al.*, 2001; Pouschat et Zagury, 2006; Pouschat et Zagury, 2008; Girouard et Zagury, 2009).

1.2 Hypothèses de recherche

- Les fractions plus fines de sol contiennent des concentrations en métaux supérieures aux particules plus grossières.
- Les métaux seront moins bioaccessibles dans les particules fines de sol que dans les plus grossières, puisque les grains plus fins adsorbent mieux les contaminants sur leurs surfaces et ainsi réduit la bioaccessibilité des métaux.
- La concentration bioaccessible et le pourcentage bioaccessible du contaminant ne sont pas influencés de la même façon par la taille des grains.
- Les propriétés physico-chimiques des sols ont un impact important sur la bioaccessibilité de métaux en cas d'inhalation et d'ingestion.

1.3 Objectifs

L'objectif principal du présent projet de recherche est :

- Évaluer l'impact de la taille des particules de sols contaminés à l'ACC sur la bioaccessibilité gastro-intestinale et sur la bioaccessibilité pulmonaire des métaux lourds.

Pour atteindre cet objectif principal, des objectifs secondaires sont établis :

1. Déterminer la concentration totale et la bioaccessibilité orale des métaux (As, Cu, Cr, Pb, Zn) dans deux fractions différentes ($250-90 \mu\text{m}$ et de $90-20 \mu\text{m}$) de sols de surface collectés en pourtour de poteaux de bois traités à l'ACC.

2. Évaluer l'influence de la taille des particules sur la bioaccessibilité orale des métaux en comparant des résultats des tailles 250-90 μm et de 90-20 μm .
3. Comparer les résultats de bioaccessibilité en cas d'ingestion aux résultats de bioaccessibilité en cas d'inhalation avec les mêmes sols obtenus par Gosselin et Zagury (2020).
4. Analyser les propriétés physico-chimiques des mêmes sols et identifier leur impact sur la bioaccessibilité des métaux.

1.4 Publication des résultats

Les résultats obtenus dans le cadre du présent projet ont été soumis à la revue *Science of the Total Environment* (Elsevier, facteur d'impact 5,6 en 2019) sous la forme d'un article scientifique :

van der Kallen, C. C., Gosselin, M. & Zagury, G. J. (2020). *Oral and inhalation bioaccessibility of metal(loid)s in Chromated Copper Arsenate (CCA) – contaminated soils: assessment of particle size influence*. Science of the Total Environment (STOTEN-D-20-04145).

1.5 Organisation du mémoire

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Le présent chapitre offre un aperçu du projet de recherche, de la problématique environnementale de la contamination des sols, de l'importance des concepts de bioaccessibilité, ainsi que la définition de l'hypothèse de recherche et des objectifs. Le deuxième chapitre présente une revue de la littérature sur les sujets pertinents à la compréhension du projet, notamment les métaux lourds et les notions de bioaccessibilité. Le troisième chapitre est composé d'un article soumis à la revue Science of the Total Environment le 27 février 2020, intitulé « *Oral and inhalation bioaccessibility of metal(loid)s in Chromated Copper Arsenate (CCA)-contaminated soils: assessment of particle size influence* ». Ce mémoire ne contient pas une partie dédiée au matériel et méthodes utilisées, mais ces informations se trouvent dans la section *Material and Methods* de l'article mentionné ci-dessus. Finalement, les conclusions et les recommandations pour la poursuite des travaux se retrouvent au dernier chapitre.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Nature et toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds correspondent aux éléments métalliques qui ont un poids moléculaire supérieur à 40,04 grammes (Matta et Gjyli, 2016). Les sols deviennent contaminés par ces éléments quand il y a accumulation de ceux-ci due à la mauvaise gestion des déchets de l'activité minière, des résidus de peinture et de l'essence avec du plomb, de l'utilisation d'engrais, de pesticides, des boues d'épuration d'eau, de résidus de combustion de charbon, de déversement de produits pétrochimiques, de fumier animal et en raison de la déposition atmosphérique (Wuana et Okieimen, 2011). Leur comportement dans le sol varie en fonction non seulement de métal à métal, mais aussi en fonction des propriétés du sol. Étant donné que les propriétés des sols seront abordées dans la section 2.5, le comportement des métaux dans les sols est décrit dans la section suivante (section 2.6).

Les risques associés à la santé humaine dépendent de la concentration, de la spéciation, de la bioaccessibilité, du temps d'exposition et de la toxicité des métaux lourds, qui sont des facteurs très variables. Les éléments chimiques choisis pour cette étude font partie de ceux qui sont le plus souvent retrouvés dans des sols contaminés : l'arsenic, le cuivre, le chrome, le plomb et le zinc. Les sols analysés ont été collectés aux alentours de poteaux de bois de traités avec de l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) et on s'attend à y retrouver des concentrations en As et Cu élevées, étant donné que ces métaux sont lixiviés à partir du bois par l'action de la pluie (Chirenje *et al.*, 2003). Le Cr est beaucoup moins lixivié car il sert à fixer le produit dans le bois, mais les concentrations dans les sols à proximité de structures traitées peuvent parfois dépasser les limites réglementaires (Zagury *et al.*, 2003).

Le Cu, le Cr (seulement sous la forme Cr(III)) et le Zn sont des micronutriments essentiels pour les êtres vivants (Kumpiene *et al.*, 2008). L'As et le Pb sont considérés toxiques même à faibles doses. Des études indiquent que l'As est lui aussi un nutriment essentiel à faibles doses pour plusieurs animaux (Uthus, 1992), mais il manque des preuves sur ses effets bénéfiques sur la santé humaine.

2.1.1 Arsenic

L'arsenic est un métalloïde trouvé naturellement dans l'atmosphère, dans les sols et les roches, dans l'eau et dans les êtres vivants (Smedley et Kinniburgh, 2002). La majorité des contaminations environnementales par l'As sont d'origine naturelle, pourtant, l'activité anthropique est responsable de l'augmentation localisée des concentrations de cet élément (Matta et Gjyli, 2016). L'As est utilisé dans plusieurs secteurs industriels, comme dans les alliages, dans la fabrication du verre, dans les fonderies de Pb, Cu et Zn, ainsi que dans l'exploitation des minéraux (Rushton, 2010). Il est souvent retrouvé dans la composition des herbicides, des pesticides et dans des agents de préservation de bois, comme l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) (Wang et Mulligan, 2006).

Se trouvant dans plus de 200 minéraux, il peut être trouvé sous forme d'As pur, arsénites, sulfures, oxydes et arsénates (Datta *et al.*, 2007). Les sols non contaminés par l'As contiennent des teneurs de fond entre 5 et 6 mg/kg, cependant, ces teneurs peuvent varier selon la région, par exemple, au Canada, des sols non contaminés peuvent aussi présenter des concentrations en As autour de 11 mg/kg. L'As peut être sous forme d'espèces inorganiques ou organiques et présente quatre états d'oxydation (As(III-), As, As(III) et As(V)) (Wang et Mulligan, 2006).

2.1.1.1 Toxicité de l'arsenic

Les formes inorganiques d'As tel l'arsénite (As(III)) et l'arséniate (As(V)) sont toxiques pour les êtres vivants (Matta et Gjyli, 2016). Cependant l'As(III) est de 5 à 10 fois plus toxique pour l'homme, les plantes et les microorganismes (Datta *et al.*, 2007). Les enfants sont plus vulnérables à cause de l'accumulation de cet élément dans le corps humain et à cause de leur masse corporelle plus faible (WHO, 2011). Le Centre International de Recherche sur le Cancer (IARC) a classifié ce métalloïde dans le groupe 1 des agents cancérigènes en raison de sa toxicité lors d'une exposition chronique à faible dose (Chen *et al.*, 2003). L'exposition est reliée à plusieurs genres de cancers, comme ceux de la peau (Surdu, 2014), des poumons (Celik *et al.*, 2008), du foie (Wang *et al.*, 2014), de la vessie (Radosavljević et Jakovljević, 2008) et de la prostate (Benbrahim-Tallaa et Waalkes, 2008). L'exposition à ce métalloïde peut aussi mener à des effets toxiques sur le foie, la peau, les reins, sur le système cardiovasculaire, neurologique et respiratoire; jusqu'à une intoxication mortelle (Tsuda *et al.*, 1995; Morales *et al.*, 2000; Argos *et al.*, 2010).

Une fois ingérées, les deux principales formes d'As (As(V) et As(III)) ont tendance à être rapidement absorbées dans le système gastro-intestinal (Mohammed *et al.*, 2015). La valeur limite d'ingestion d'As recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé est de 2 mg/kg de masse corporelle (Mohajerani *et al.*, 2018). Le contact de l'homme avec ce métalloïde se fait principalement par ingestion de l'eau et des aliments contaminés et par inhalation de microparticules. L'exposition fréquente des travailleurs à de l'As inorganique dans les mines ou fonderies de cuivre a été associée à un risque de cancer de poumon 10 fois plus élevé (Lee-Feldstein, 1986).

Le cas le plus important d'empoisonnement dans l'histoire est dû à la présence naturelle d'As dans des aquifères au Bangladesh et en Inde (WHO, 2011). Dans les années 1970, environ 10 millions de puits ont été installés pour fournir de l'eau à la population (Ahsan *et al.*, 2000). *A priori*, l'eau souterraine semblait être un bon choix puisque cette eau n'était pas contaminée avec des agents pathogènes. Ainsi, jusqu'à 1990, quand finalement la source d'empoisonnement a été découverte, de 37 à 55 millions de personnes avaient déjà été exposées à de fortes concentrations d'As (Smith *et al.*, 2000; Argos *et al.*, 2010). Par la suite, près de 270 000 morts ont été recensées chaque année à cause de cancers provoqués par l'ingestion des eaux contaminées (Kreamer, 2016).

2.1.2 Cuivre

Le cuivre est un des rares éléments chimiques retrouvés sous sa forme élémentaire dans la nature. Ce métal est présent dans au moins 160 minéraux, sous deux états d'oxydation : cuivreux (Cu(I)) et cuivrique (Cu(II)) (Pouschat, 2005). Le Cu est le troisième métal le plus utilisé dans l'industrie, sous forme d'additif ou de fongicide. Il est couramment trouvé dans l'eau potable dû à la présence de ce métal dans les conduites, ainsi qu'à son usage comme additif qui pour contrôler la croissance des algues dans l'eau (Wuana et Okieimen, 2011).

2.1.2.1 Toxicité du cuivre

Ce métal est un micronutriment essentiel pour les plantes et les animaux. Chez les plantes, le Cu est nécessaire pour contrôler les teneurs en eau, produire des semis et augmenter la résistance aux maladies. Pour l'être humain, il est important pour la production des hémoglobines. Bien que ce soit un élément essentiel, en excès il peut provoquer des irritations au niveau de l'estomac et de

l'intestin, de l'anémie, et endommager le foie et les reins (Wuana et Okieimen, 2011). Aucun effet mutagène, cancérigène ou neurotoxique n'a été identifié chez les humains après une exposition chronique au Cu (WHO, 2004).

2.1.3 Chrome

Le chrome est un des éléments les plus rares et peut être trouvé seulement sous forme de composés dans la nature (Wuana et Okieimen, 2011). Sa principale source est le minerai chromite (FeCr_2O_4), mais il peut aussi être retrouvé dans les sols, plantes et animaux (ATSDR, 2012). Ce métal existe sous différents états d'oxydation, de Cr(II-) à Cr(VI), mais les formes Cr(III) et Cr(VI) sont les plus couramment trouvées (Shahid *et al.*, 2017).

Le Cr dans l'environnement provient de sources naturelles ou anthropiques, mais les rejets anthropiques constituent la source majeure. Ce métal a tendance à être absorbé par les plantes et pose un risque à la santé humaine par accumulation dans la chaîne alimentaire (Ahmed *et al.*, 2016; Shahid *et al.*, 2017).

2.1.3.1 Toxicité du chrome

Le Cr est classé agent cancérigène numéro 1 selon l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer (IARC, 1987). Toutefois, des petites quantités de Cr(III) sont essentielles pour l'être humain, même s'il y a encore des questions par rapport à ce sujet, car il manque de preuves pour démontrer les effets des déficiences en Cr(III) (ATSDR, 2012). L'exposition à ce métal se fait principalement par l'inhalation de particules ou par l'ingestion de nourriture ou d'eau contaminée, mais il peut aussi pénétrer par la peau, principalement si la peau est abîmée (ATSDR, 2012). Le principal mécanisme de défense du corps humain face au contact avec du Cr(VI), qui est beaucoup plus toxique, est de le réduire en Cr(III) quand il pénètre les membranes biologiques ou dans l'estomac, puisque le Cr(III) est moins mobile et aura plus de difficulté à franchir les membranes cellulaires que le Cr(VI) (Samitz, 1970; Petrilli *et al.*, 1986).

L'inhalation de Cr(VI) par des travailleurs a été corrélée avec l'augmentation du cancer des poumons (ATSDR, 2012). En plus, les employés exposés à de fortes concentrations en Cr ont souvent des troubles respiratoires, incluant l'asthme, la toux, le souffle court, la respiration sifflante

et l'irritation de la muqueuse du nez. L'ingestion d'eau avec des concentrations élevées en Cr(VI) est possiblement cancérigène aussi (ATSDR, 2012). Des tests réalisés sur des animaux indiquent que l'ingestion du Cr(VI) provoque l'anémie, ainsi que des irritations et ulcères de l'estomac et de l'intestin grêle (ATSDR, 2012).

2.1.4 Plomb

Ce métal est retrouvé dans la nature sous forme d'élément-trace (Fetter *et al.*, 2018). Il se retrouve dans des minerais associés avec d'autres éléments, sous forme de sulfures ou sulfates (PbS, PbSO₄), ou en composés avec de l'oxygène (PbCO₃) (Wuana et Okieimen, 2011). Il s'agit d'un contaminant très commun et persistant, originaire principalement de gisements de sulfures (Dudka et Adriano, 1997). Il existe plusieurs sources de Pb d'origine anthropique, telles que l'activité minière, les fonderies, la peinture, la plomberie, l'essence et les pesticides (Fetter *et al.*, 2018). Les formes couramment relâchées dans les sols, eaux souterraines et de surfaces sont : Pb(II), hydroxydes de plomb, oxydes de plomb et complexes de plomb avec d'autres métaux (Wuana et Okieimen, 2011).

2.1.4.1 Toxicité du plomb

Le Pb est toxique pour l'humain même en cas de faible exposition (Matta et Gjyli, 2016). En raison de ses effets toxiques sur le système neurologique, particulièrement pendant la période néo-natale et pédiatrique (Lidsky et Schneider, 2003), le Pb est, selon la liste de l'ATSDR, la deuxième substance la plus dangereuse (ATSDR, 2019). La voie d'exposition la plus importante est par ingestion de sols ou de poussières contaminés (Wuana et Okieimen, 2011). Les particules contaminées par ce métal sont normalement d'une taille qui permet leur ingestion mais pas leur inhalation. (USEPA, 2012). Les enfants font partie du groupe le plus exposé dû à leur habitude de se mettre les mains à la bouche. De plus, la quantité de plomb introduite par rapport à leur poids corporel est plus importante que chez les adultes (Karna *et al.*, 2017).

Des études épidémiologiques ont démontré que l'exposition au Pb pendant l'enfance peut provoquer une anémie, réduire le taux de croissance, ainsi qu'avoir des effets sur le QI, sur la capacité d'apprentissage et sur la mémoire. Il s'agit d'effets cognitifs permanents (USEPA, 2019). Chez les adultes, l'exposition à long terme peut résulter en l'augmentation de la pression sanguine et provoquer de l'hypertension, des décès par problèmes cardiovasculaires, ainsi que des pertes

cognitives, de la dépression, de l'anxiété et une diminution de l'activité du système immunitaire (USEPA, 2019). L'exposition à des niveaux élevés de Pb peut endommager le cerveau et les reins, provoquant le décès. Les femmes enceintes exposées à des niveaux élevés sont plus à risque de fausse couche. L'exposition peut aussi endommager les organes reproducteurs masculins et féminins (ASTDR, 2019). L'USEPA a classifié ce métal comme un élément probablement cancérigène.

2.1.5 Zinc

Le zinc est trouvé naturellement dans les roches, mais jamais dans son état élémentaire. Dû à sa réactivité élevée, il constitue une manière efficace de prévenir l'oxydation du fer et de l'acier, autant par couverture que par alliage (ATSDR, 2005). Des activités anthropiques comme l'extraction minière, la purification des minerais de Zn, de Pb et de Cd, la production d'acier, la combustion du charbon et la combustion des déchets sont responsables de l'augmentation des teneurs de ce métal dans la nature. Sa teneur dans le sol augmente surtout en raison de l'évacuation des déchets de Zn des industries métallurgiques et des cendres de charbon des services publics d'électricité. Dans l'environnement, il présente une forte affinité pour les particules de sol. Dans l'eau, une fraction du Zn reste en phase soluble, mais la majorité est adsorbée par des particules en suspension. Dans l'air, il se trouve principalement sous forme de fines particules de poussière (ATSDR, 2005).

2.1.5.1 Toxicité du Zinc

Bien que ce métal soit un nutriment indispensable pour les humains et les animaux, des doses supérieures à 11 mg/jour pour un homme et 8 mg/jour pour une femme pendant plusieurs mois peuvent endommager le pancréas, mener à l'anémie et abaisser le cholestérol de lipoprotéines à haute densité. Le Zn peut être absorbé à travers les poumons, la peau et le système gastro-intestinal. L'ingestion de doses élevées provoque une irritation gastro-intestinale, qui entraîne des crampes abdominales, le vomissement et la diarrhée (ATSDR, 2005).

2.2 Arséniate de cuivre chromaté - ACC

2.2.1 Historique et caractéristiques

L'arséniate de cuivre chromaté (ACC) est un agent de conservation du bois composé d'un mélange d'oxydes de chrome hexavalent (CrO_3), d'oxydes de cuivre divalent (CuO) et d'oxydes d'arsenic pentavalent (As_2O_5) (Hingston *et al.*, 2001). Ce produit liquide inorganique a commencé à être utilisé en 1940 et a remplacé les autres agents de préservation de bois organiques utilisés auparavant, tels que la créosote et le pentachlorophénol (PCP) (Hingston *et al.*, 2001; Mohajerani *et al.*, 2018). Son efficacité est due aux trois métaux présents dans sa composition : l'As est un très bon agent insecticide, le Cu agit comme fongicide et le Cr est responsable de la fixation de l'As dans le bois par complexation (Chirenje *et al.*, 2003; Pouschat et Zagury, 2006). Il existe trois formes d'ACC communément utilisées : types A, B et C, présentés dans le tableau 2-1 (Oberley, 1976).

Tableau 2-1 : Composition massique (p/p) de l'arséniate de cuivre chromaté (Oberley, 1976)

	ACC -type A	ACC – type B	ACC – type C
$\text{CrO}_3\%$	65,5	35,3	47,5
$\text{CuO}\%$	18,1	19,6	18,5
$\text{As}_2\text{O}_5\%$	16,4	45,1	34,0

Le type C est celui qui a été le plus utilisé au Canada. Il contient 47,5 % de CrO_3 , 18,5 % de CuO et 34 % de As_2O_5 (Balasoiu *et al.*, 2001) et il est le moins susceptible à la lixiviation (Cooper, 1994).

2.2.2 Risques et lixiviation de l'ACC

Les risques que présente l'ACC pour l'environnement sont attribuables à la forte toxicité du Cu, du Cr et de l'As pour les organismes présents dans les milieux. À la fin de 2003, l'usage des agents de préservation du bois qui contiennent de l'As a été interdit en Amérique du Nord pour toute application résidentielle (Mohajerani *et al.*, 2018). Cependant, avant l'interdiction, l'usage résidentiel du bois contenant de l'ACC était très répandu. Plusieurs structures, telles que les poteaux supportant les câbles électriques ou de télécommunications, les piquets de clôtures, les

terrasses, les escaliers et mêmes les tables de pique-nique et les aires de jeux pour enfants ont été traitées avec ce produit et sont toujours en place (Chirenje *et al.*, 2003; Pouschat et Zagury, 2006).

La lixiviation des composants de l'ACC est une source significative de contamination de l'environnement à proximité des structures en bois traité. Plusieurs auteurs ont fait des études dans la région de Montréal (Québec) et démontrent que les sols situés autour de poteaux traités avec de l'ACC présentent des concentrations en As entre 150 et 410 mg/kg (Zagury *et al.*, 2003; Pouschat et Zagury, 2008; Girouard et Zagury, 2009; Gosselin et Zagury, 2020). De plus, la disposition (enfouissement ou incinération) inadéquate des déchets de bois traités risque aussi de relâcher des contaminants dans les sols (Moghaddam et Mulligan, 2008). L'incidence solaire, la pluie, particulièrement à faible pH, la concentration et le type d'agent de préservation, les conditions de séchage et d'entreposage, ainsi que le type de bois peuvent avoir une forte influence sur les taux de lixiviation (Lund et Fobian, 1991).

Le Québec compte environ 2,7 millions de poteaux en bois traité appartenant à Hydro-Québec, Bell, Telus et Vidéotron (Marchal, 2018). La majorité a été traitée avec de l'ACC puisque depuis 2002, les poteaux traités à l'ACC remplacent systématiquement ceux traités au pentachlorophénol (PCP) en fin de vie utile ou endommagés (Hydro-Québec, 2010). Même si l'emploi du bois traité à l'ACC est interdit pour l'usage résidentiel, son utilisation pour des poteaux de transmission est encore autorisé, puisque c'est un usage industriel. Ainsi, le nombre de poteaux traités à l'ACC dans la province ne fait qu'augmenter, ce qui augmente la probabilité d'exposition aux sols contaminés à l'As, au Cu et au Cr.

2.3 Exposition humaine aux sols contaminés par des métaux lourds

L'exposition humaine aux contaminants contenus dans les sols peut se faire par trois voies principales (Dabin *et al.*, 2012) :

- ingestion de sol et de poussières par adhérence aux mains ou aliments non lavés, ou par voie alimentaire;
- contact dermique;
- inhalation de poussières.

L'ingestion accidentelle de particules de sol a été longtemps considérée la principale voie d'exposition, principalement pour les enfants entre 2 et 6 ans qui ont l'habitude de mettre des objets ou leurs mains avec de la terre collée dans leurs bouches, ou directement ingérer du sol contaminé (Rodriguez *et al.*, 1999; Girouard et Zagury, 2009; Meunier *et al.*, 2011; Dabin *et al.*, 2012). L'exposition peut encore se faire de façon indirecte via la chaîne alimentaire, par l'ingestion d'eau, de végétaux ou de viande contaminés.

Bien que la voie orale soit importante, de nouvelles recherches estiment qu'il faudrait aussi considérer les voies dermique et respiratoire lors des analyses de risque. Les échanges entre la peau et l'extérieur sont importants, parce qu'elle est l'organe le plus grand du corps humain, avec une aire de contact avec l'environnement d'environ 1,8 m² (Alany, 2017). Si inhalées, les particules en suspension de diamètre < 10 µm peuvent atteindre les poumons et introduire des contaminants dans le système circulatoire. Celles de diamètre > 10 µm peuvent aussi être inhalées, mais ne vont pas atteindre les poumons, puisqu'elles seront déposées dans la cavité entre le nez et la région buccale, d'où elles seront avalées (Richardson *et al.*, 2006).

2.3.1 Ingestion accidentelle de particules contaminées

Il existe encore des incertitudes par rapport à la taille des particules de sol qui adhèrent à la peau et qui seront ainsi accidentellement ingérées. Des études réalisées par Duggan *et al.*, (1985) indiquent que la majorité sont de taille < 10 µm. Sheppard et Evenden, (1994) ont constaté que celles de diamètre < 50 µm ont tendance à coller à la peau lorsqu'elles sont sèches, quel que soit le type de sol. Kissel *et al.* (1996) montrent qu'en conditions sèches, les plus petites (< 65 µm) étaient plus adhérentes, tandis que la manipulation de sols plus humides (saturés de 10-20 %) résultait en l'adhérence des particules de 250-135 µm. Siciliano *et al.* (2009) recommandent l'emploi exclusif de particules de taille < 45 µm pour des évaluations de risques lors d'ingestion accidentelle de sols. Plus récemment, Ikegami *et al.* (2014), ont constaté que 90 % des particules adhérentes aux mains d'enfants après avoir joué dans une cour de récréation étaient de taille < 100 µm.

Jusqu'à 2016, le groupe de l'USEPA *EPA's Technical Review Workgroup (TRW) for metals* recommandait l'usage de particules de taille < 250 µm pour des essais qui simulent l'ingestion de sol. Mais après une révision des études de Yamamoto *et al.* (2006); Siciliano *et al.* (2009);

Bergstrom *et al.* (2011) entre autres, l'agence a changé les directives pour des études d'exposition, indiquant que les échantillons doivent être tamisés à $< 150 \mu\text{m}$, puisque cette taille représenterait mieux les particules qui adhèrent aux mains des enfants (Karna *et al.*, 2017; USEPA, 2017).

Ainsi, les particules de diamètre $< 250 \mu\text{m}$ sont généralement utilisées lors des analyses de bioaccessibilité orale des métaux en cas d'ingestion. Cependant, en raison des incertitudes par rapport à ce choix, la réalisation d'essais qui simulent l'ingestion de différentes fractions de sols est fondamentale pour comprendre davantage l'impact de la taille de particules sur la bioaccessibilité des contaminants.

2.3.2 Système digestif humain

Le système digestif humain est composé de la cavité buccale, du pharynx, de l'œsophage, de l'estomac, de l'intestin grêle, du colon et du rectum (Minaire *et al.*, 1976). Les compartiments les plus importants pour la digestion de particules contaminées sont la cavité buccale, l'estomac et l'intestin. Le pH, le temps de résidence et la composition des fluides dans chaque compartiment sont variables.

Le premier endroit par où les particules vont passer est la bouche, où le temps de résidence est inférieur à quelques minutes et le pH varie entre 6,2 et 7,4. Le passage rapide, ainsi que le pH neutre font que cette étape n'a presque pas d'influence sur la dissolution de la matrice (Oomen *et al.*, 2002). Les particules sont alors dirigées vers l'estomac par l'œsophage, qui n'influence pas plus la dissolution.

Le pH acide dans l'estomac joue un rôle important sur la dissolution de la matrice. À jeun, le pH varie de 1,5 à 2 pour les adultes (Charman *et al.*, 1997) et de 1 à 4 pour les enfants (Anderson *et al.*, 1999). Après l'ingestion d'aliments, il monte normalement à 6 (Malagelada *et al.*, 1979; Zia *et al.*, 2011), mais en cas d'ingestion accidentelle de sol, le pH considéré se situe entre 1,5 et 2. Le mouvement péristaltique favorise la solubilisation, puisqu'il agite le suc gastrique composé d'acide chlorhydrique (HCl), pepsine, mucus, lipase et uréase.

Après 1 à 4 heures, le mélange est dirigé vers l'intestin, où l'absorption des contaminants est beaucoup plus élevée que dans l'estomac. Le pH varie de 4 à 7,5 et le temps de résidence est de 7 à 9 heures. Les sucs intestinaux et les sécrétions pancréatiques et biliaires rejetées sont responsables

de réduire l'acidité (Minaire *et al.*, 1976) et sont composés d'amylase, de lipase, de trypsine, de maltase, de lactase, de saccharase, de peptidase et de bile (Pelfrène, 2016). Les contaminants absorbés dans cet organe sont alors métabolisés dans les membranes épithéliales et dans le foie. Sachant que la plupart des contaminants métalliques sont très peu métabolisés dans le foie, la fraction qui atteint la circulation systémique est presque la même que celle qui est absorbée par l'intestin (Pelfrène, 2016).

2.3.3 Inhalation accidentelle de particules contaminées

Lors de l'inhalation de particules de sols en suspension dans l'air, environ la moitié des particules de taille $< 10 \mu\text{m}$ vont gravir le chemin jusqu'à la région trachéobronchique (Boisa *et al.*, 2014), ce qui pourra mener au développement de maladies respiratoires et cardiovasculaires en fonction de la concentration et de la forme chimique des contaminants (Hunt *et al.*, 2003; Boisa *et al.*, 2014; Leclercq *et al.*, 2017).

2.3.4 Système respiratoire humain

La fonction du système respiratoire est la gestion des transferts gazeux entre l'atmosphère et le système sanguin, permettant l'entrée de l'oxygène (O_2) et l'excrétion de dioxyde de carbone (CO_2). Le système respiratoire peut être divisé en trois régions (Figure 2-1): (i) la région extrathoracique qui comprend le nez, la bouche, le pharynx et le larynx, (ii) la région trachéobronchique qui ressemble à un arbre inversé, la trachée se subdivisant en branches de plus en plus petites et (iii) la région alvéolaire où l'échange de gaz a lieu (Hinds, 1999; Hofmann, 2011).

La taille des particules inhalées a un impact direct sur le lieu de déposition dans le système respiratoire humain. Des particules de diamètre $> 10 \mu\text{m}$ sont arrêtées au niveau du nez et du pharynx, et sont soit bloquées par les poils nasaux et le mucus, soit avalées et traitées par le système digestif (Rogers, 2011; Guney *et al.*, 2016). Dans la région trachéobronchique, il y a un autre mécanisme de défense pour éliminer les corps étrangers : la trachée et les bronches sont recouvertes d'un mucus et de minuscules cils capables de transporter des particules hors du système respiratoire (Lew, 2010). En plus, la ramification des bronches en bronchioles résulte en une réduction de la

taille des voies de passage respiratoire, ce qui empêcherait le passage des particules de diamètre $> 10 \mu\text{m}$ dans la région trachéobronchique (Kastury *et al.*, 2017). Il est important de souligner que la fraction $< 10 \mu\text{m}$ n'est pas la taille exacte, mais plutôt la limite probable de la taille des particules capables d'atteindre les régions plus profondes des poumons (Guney *et al.*, 2016).

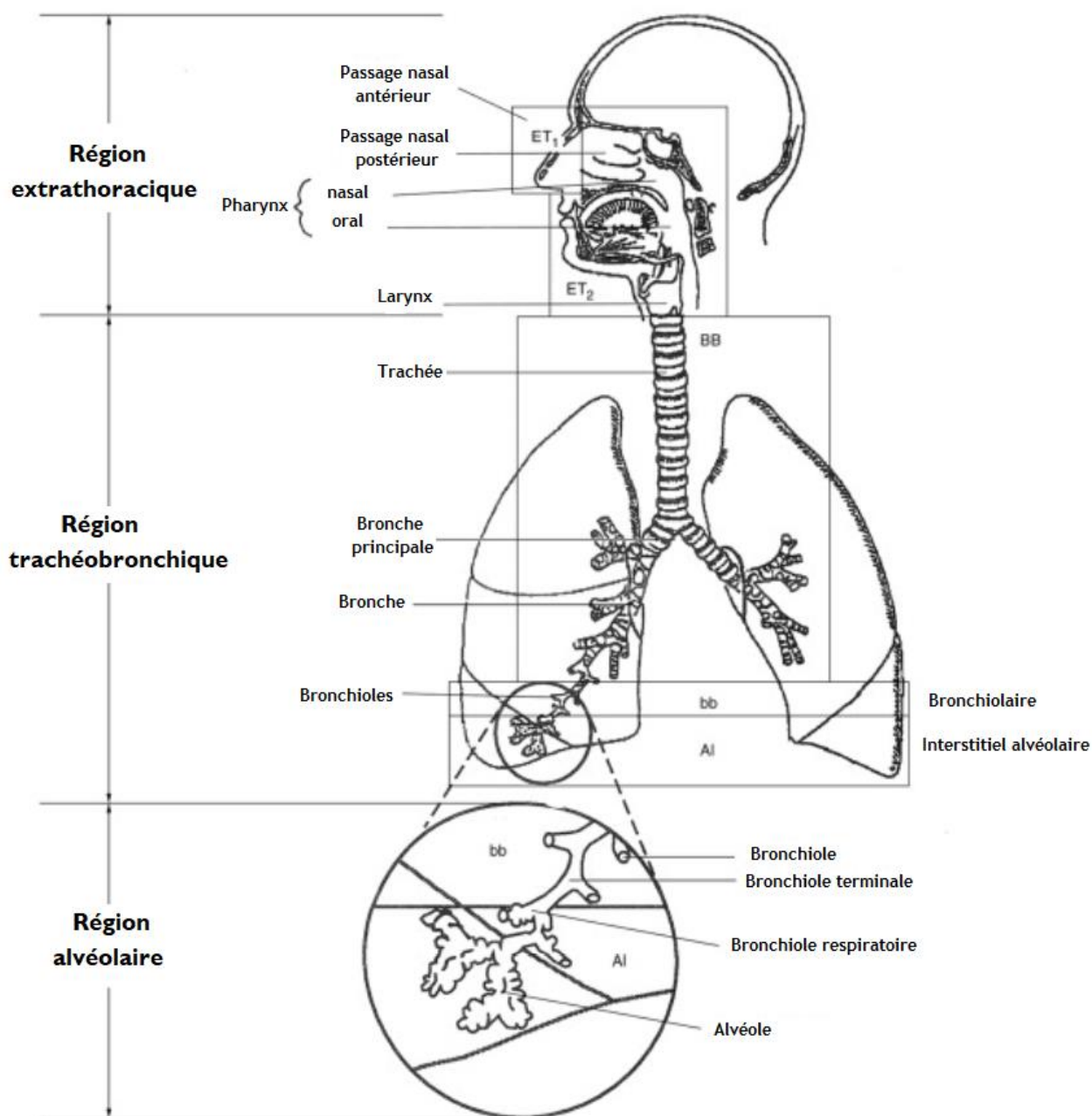


Figure 2-1 : Appareil respiratoire humain (adapté de Hofmann (2011)).

Les macrophages sont des cellules immunitaires situées au niveau alvéolaire responsable de la digestion de particules indésirables par phagocytose (Pelfrène, 2016). Habituellement, on considère les particules de taille $< 5 \mu\text{m}$ comme capables d'être phagocytées (Wiseman, 2015). Considérant qu'un macrophage mesure en moyenne $21 \mu\text{m}$ (Krombach *et al.*, 1997), il est envisageable que ces cellules soient capables de digérer des particules de diamètre $> 5 \mu\text{m}$.

L'effet toxicologique des particules inhalées dépendra de la solubilité de ces particules dans les fluides pulmonaires. Les fluides extracellulaires sont composés d'un mélange de surfactants (90 % de lipides et 10 % de protéines) et de mucus (1 % de lipides, 2 % de glycoprotéines, 1 % de protéines et 1 % de sels organiques). Les fluides alvéolaires, à leur tour, ne contiennent pas de mucus, mais contiennent des surfactants qui sont constitués de protéases, d'enzymes bactéricides et d'autres composés chimiques cytotoxiques (Pelfrène, 2016).

2.4 Bioaccessibilité

La fraction bioaccessible d'un contaminant correspond à la partie qui est extraite de sa matrice (sol, poussière, eau, aliments, etc.) et rentre en solution dans les liquides physiologiques pour être potentiellement absorbée (Ruby *et al.*, 1999; Paustenbach, 2000). Seule une partie de cette fraction sera absorbée (i. e. biodisponible) et va potentiellement provoquer des effets toxiques sur l'organisme (Ruby *et al.*, 1999; Kelley *et al.*, 2002).

La biodisponibilité des contaminants est de plus en plus prise en compte pour faire une estimation des risques plus réaliste (Adriano *et al.*, 2004). Pour ce faire, la biodisponibilité est mesurée en exposant des animaux aux contaminants. Ces essais sont aussi appelés tests *in-vivo*. L'animal le plus couramment utilisé dans les études de biodisponibilité *in-vivo* est le porcelet, puisque cet animal possède un métabolisme similaire aux jeunes enfants (Dodds et Hsu, 1982; Rodriguez *et al.*, 1999). Néanmoins, des tests *in vivo* sont aussi réalisés avec d'autres animaux, comme des souris (Bradham *et al.*, 2011; Smith *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2015), ou des primates (Freeman *et al.*, 1995; Roberts *et al.*, 2002; Roberts *et al.*, 2006). Les mesures de biodisponibilité sont faites en analysant les concentrations en métaux dans les tissus ou excréments à différents intervalles après l'exposition. Le choix du matériel collecté pour analyse (sang, tissu, urine ou matière fécale) dépend du contaminant. L'As, par exemple, a tendance à être bien absorbé et rapidement excrété via le

système urinaire. Ainsi, l'analyse de l'urine sera privilégiée en cas d'étude d'ingestion d'As (Schoof, 2004).

Toutefois, les essais *in vivo* présentent plusieurs inconvénients comme des coûts élevés, soulèvent des considérations éthiques, en plus de la difficulté à corréler les résultats obtenus sur un animal avec les résultats attendus sur un être humain. C'est pour ces raisons que les chercheurs ont développé des tests *in vitro*. Ces tests simulent les conditions gastro-intestinales ou pulmonaires avec des fluides synthétiques en laboratoire et permettent de calculer la fraction bioaccessible du contaminant. Ils sont préférables aux tests *in vivo* parce qu'ils sont simples, peu dispendieux, rapides, simulent les conditions dans le corps humain, et une fois corrélés avec des tests *in vivo*, sont assez précis pour une estimation des risques.

La bioaccessibilité est définie comme la fraction mise en solution dans les fluides divisée par la quantité totale (Dabin *et al.*, 2012). Plus les valeurs de bioaccessibilité sont élevées, plus le contaminant est solubilisé et disponible; tandis que des valeurs proches de zéro indiquent qu'il est peu soluble et sera très peu disponible pour être possiblement absorbé par l'organisme.

La bioaccessibilité peut être calculée avec l'équation suivante :

$$\text{Bioaccessibilité (\%)} = \frac{\text{masse extraite de la matrice par les fluides}}{\text{masse ingérée ou inhalée}} * 100 \quad (1)$$

2.4.1 Bioaccessibilité orale

Dans le cas d'ingestion de particules de sol, celles-ci passent par différents compartiments du tractus gastro-intestinal où la composition du fluide, le temps de résidence et le pH varient, ce qui solubiliserait plus ou moins le contaminant. Seulement une partie de la fraction bioaccessible sera absorbée par les membranes intestinales. Cette fraction, qui passe à travers l'épithélium intestinal, est biodisponible (Figure 2-2). Selon Oomen *et al.* (2002), la biodisponibilité orale dépend de la bioaccessibilité orale, de l'absorption faite par l'intestin, et du métabolisme hépatique. La fraction du contaminant biodisponible qui n'a pas été métabolisée par le foie peut être distribuée et accumulée dans des organes cibles, provoquant des effets toxiques, voire même un cancer, ou être excrétée sans endommager la santé de l'individu (Caboche, 2009).

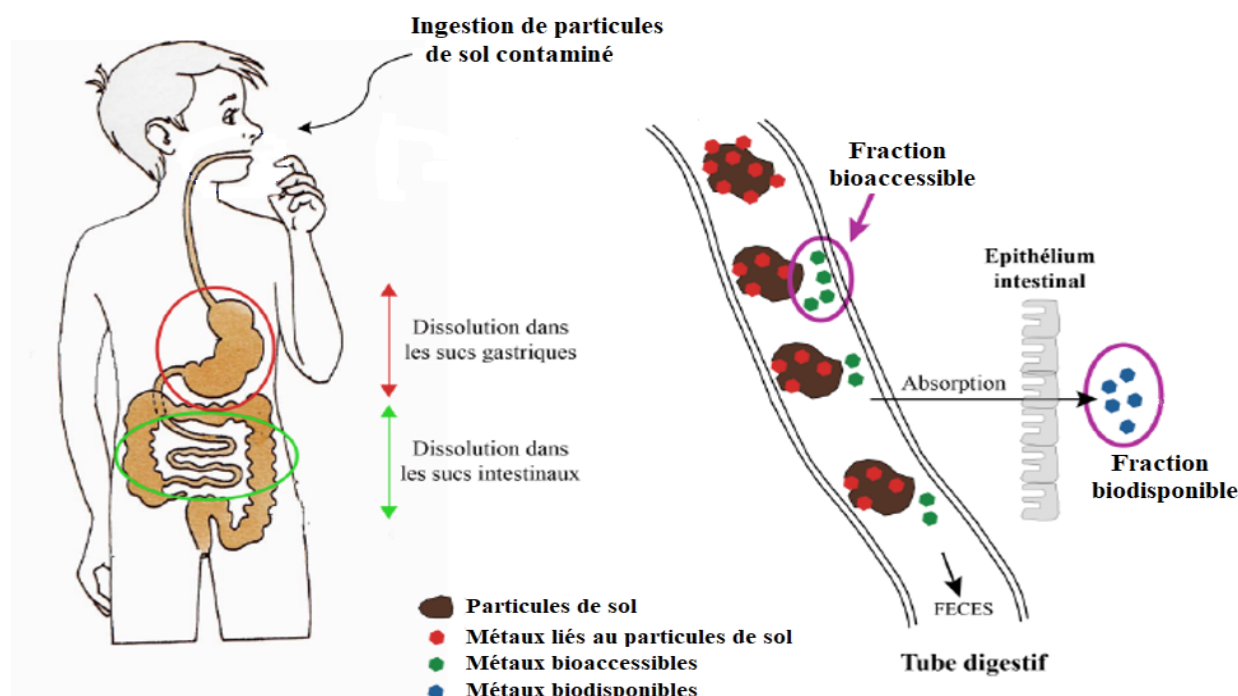


Figure 2-2 : Illustration de la trajectoire des particules de sol ingérées, y compris l'indication des fractions bioaccessibles et biodisponibles. Modifié de Pelfrène (2016).

2.4.1.1 Méthodes de détermination de la bioaccessibilité orale (tests *in vitro*)

Les tests de bioaccessibilité orale sont des essais en laboratoire (*in vitro*) conduits en simulant les conditions et les solutions du tractus gastro-intestinal et qui permettent d'analyser la masse de contaminant solubilisé (Ruby *et al.*, 1999; Girouard et Zagury 2009). Les premiers tests de bioaccessibilité gastro-intestinale ont été développés pour des études en nutrition, afin d'analyser la biodisponibilité du fer dans les aliments (Miller, 1981).

Les tests de bioaccessibilité orale les plus utilisés sont : Physiologically Based Extraction Test (PBET), Simplified Based Extraction Test (SBET), *In Vitro* Gastrointestinal extraction method (IVG), Solubility Bioaccessibility Research Consortium method (SBRC), Standardized German *In Vitro* Assay (DIN), Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Simulator of the Human Intestinal Microbial Ecosystem (SHIME), Unified Bioaccessibility Research Group of Europe Method (UBM), et le TNO *In vitro* Model (TIM) (Wragg et Cave, 2003; Juhasz *et al.*,

2011a). Ils sont regroupés et brièvement décrits dans le tableau 2-2. À cause du large choix de tests, ils doivent être corrélés avec les résultats d'un essai de biodisponibilité pour remplacer les tests *in vivo* (Li *et al.*, 2015). Pour tous ces essais, la température est maintenue à 37°C pendant la procédure et la majorité d'entre eux comprennent au moins deux phases (gastrique et gastro-intestinale), puisque les contaminants ont tendance à réagir différemment en fonction du milieu, principalement en raison de la variation de pH.

Tableau 2-2 : Principaux tests *in vitro* utilisés pour estimer la bioaccessibilité orale des métaux.
Modifié de Caboche (2009).

Méthode	Compartiment	pH	Ratio S/L	Temps résidence	Validation <i>in vivo</i>
PBET	estomac	2,5	1/100	1 h	As, Pb (porc, singe)
	intestin	7	1/100	4 h	
SBET	estomac	1,5	1/100	1 h	Pb (porc)
IVG	estomac	1,8	1/150	1 h	As, Pb, Cd (porc)
	intestin	5,5	1/150	1 h	
SBRC	estomac	1,5	1/100	1 h	As, Pb (porc)
DIN	cavité orale	6,4	1/15	0,5 h	Pb (porc)
	estomac	2	1/50	2 h	
	intestin	7,5	1/100	6 h	
RIVM	cavité orale	6,5	1/15.	5 min	As, Pb (porc)
	estomac	1,5	1/37,5	2 h	
	intestin	5,5	1/97.5	2 h	
SHIME	estomac	5,2	1/2,5	3 h	
	intestin	6,5	1/4.	5 h	
UBM	cavité orale	6,5	1/100	10 s	As, Cd, Pb (porc)
	estomac	1,2	1/100	1 h	
	intestin	6,3	1/100	4 h	
TIM	cavité orale	5	5	5 min	-
	estomac	2	2	1,5 h	
	intestin	7	7	6 h	

Les variables qui influencent le plus les résultats des tests de bioaccessibilité sont le pH et le ratio solide-liquide. L'augmentation du pH de l'environnement gastrique vers l'environnement intestinal peut engendrer des réactions de précipitation et de complexation, diminuant la bioaccessibilité en phase intestinale (Oomen *et al.*, 2003; Schoof, 2004). Le ratio solide-liquide joue également un rôle important sur la surface d'échange disponible pour que le liquide ait un contact avec le solide et puisse extraire l'élément de sa matrice. Donc, plus le ratio est élevé, plus

facilement le contaminant pourra devenir bioaccessible. Par exemple, avec le même sol, Hamel *et al.*, 1998 ont trouvé que la bioaccessibilité de l'As augmentait environ 5 fois si le ratio de sol (g) par solution gastrique (mL) était augmenté de 1/5000 à 1/100.

Malheureusement, tous ces tests présentent un inconvénient, puisqu'ils ne répliquent pas parfaitement le contenu naturel du système gastro-intestinal. Le temps de résidence et le pH, qui varient d'un individu à l'autre, ainsi que la présence de nourriture, sont des facteurs qui auront une forte influence sur la bioaccessibilité des contaminants (Ruby *et al.*, 1996).

2.4.1.2 Le test IVG pour la détermination de la bioaccessibilité orale

La bioaccessibilité orale pour ce projet a été mesurée selon la méthodologie IVG (*in vitro gastrointestinal*). Elle consiste à solubiliser 1 g de sol dans 150 ml d'une solution gastrique composée d'un mélange de NaCl, d'eau déionisée et de pepsine, avec quelques gouttes de HCl pour ajuster le pH à 1,8. Les solutions sont maintenues dans un bain d'eau à 37°C, agitées à 100 RPM pendant toute la procédure. Après 1 heure, 10 ml de solution sont collectés. La solution gastrique est alors modifiée pour simuler les conditions intestinales, c'est-à-dire qu'on ajoute de la pancréatine et de la bile d'origine porcine, en plus de quelques gouttes de solution de NaHCO₃ pour ajuster le pH à 5,5. Après 1 heure, 10 ml de solution intestinale sont collectés. Les solutions gastriques et intestinales collectées doivent être filtrées (0,45 µm) et conservées à 4°C jusqu'à l'analyse de la concentration en métaux.

2.4.2 Impact de la taille des particules sur la bioaccessibilité orale

Le choix de la taille des particules a un impact direct sur les résultats des essais de bioaccessibilité (Ljung *et al.*, 2006; Juhasz *et al.*, 2011 b; Ikegami *et al.*, 2014). Les fractions plus fines sont théoriquement capables de mieux adsorber les métaux en raison de leur plus grande surface spécifique, et donc de sites d'adsorption plus nombreux (Bright *et al.*, 2006; Wang et Mulligan, 2006). De plus, les minéraux argileux, ainsi que les oxydes de fer, aluminium et manganèse se retrouvent principalement dans ces fractions (Wang et Mulligan., 2006) et ces minéraux retiennent les contaminants. Pour ces raisons, les concentrations en métaux ont tendance à augmenter dans

les particules fines (Ljung *et al.*, 2006; Duong et Lee, 2011; Ikegami *et al.*, 2014; Dehghani *et al.*, 2018).

La bioaccessibilité, à son tour, ne dépend pas exclusivement de la taille des particules. Les propriétés du sol, comme le pH, la CEC et la quantité de matière organique peuvent jouer un rôle important sur la rétention et par conséquent, sur la bioaccessibilité des métaux (Pouschat et Zagury, 2008; Girouard et Zagury, 2009; Meunier *et al.*, 2011). À la connaissance de l'auteur, seulement deux études décrivent l'impact de la taille de particules sur la bioaccessibilité orale des contaminants dans des sols contaminés avec de l'ACC. Pouschat et Zagury (2006) indiquent que la bioaccessibilité (%) de l'As était plus faible dans les sols plus argileux que dans les sols sableux. Girouard et Zagury (2009) n'ont pas observé une variation claire de l'impact de la taille des grains sur la bioaccessibilité de l'As, mais en analysant 3 sols, les résultats indiquent que la concentration d'As bioaccessible a tendance à être plus élevée dans la fraction < 90 µm comparés à la fraction < 250 µm.

D'autres études visant l'impact de la taille de particules sur la bioaccessibilité orale des métaux en général sont pertinentes et sont indiquées dans le tableau 2-3. Ces travaux indiquent que certains éléments, comme l'As, ont un comportement variable et la taille des particules n'est pas le principal facteur qui influence leur bioaccessibilité. Cependant, d'autres métaux, comme le Pb, sont possiblement plus retenus par les particules fines de sol et moins bioaccessibles dans ces fractions.

En raison de la variation de la teneur et bioaccessibilité des métaux dans les différentes tailles de particules de sol, la quantification de l'exposition par ingestion de sols contaminés peut varier significativement. Des études comme la présente, qui font l'analyse de la bioaccessibilité orale en fractions distinctes de sol, sont importantes pour mesurer l'impact de la taille de particules, notamment dans un contexte où de nombreux efforts ont déjà été faits pour quantifier la bioaccessibilité orale en cas d'ingestion de particules de < 250 µm.

Tableau 2-3 : Exemples d'études de bioaccessibilité des métaux sur différentes fractions de sols.

Article	Méthode	Taille de grains	Origine des sols	Résultats
Pouschat et Zagury, 2006	IVG	< 250 µm (comparaison sols argileux avec sols sableux)	poteaux traités à l'ACC	↑ BAC (%) As : ↑ taille
Ljung <i>et al.</i> , 2006	RIVM	< 4 mm et < 50 µm	garderies	↑ BAC (%) As : ↑ taille
				BAC (%) Cr : pas de tendance
				↑ BAC (%) Pb : ↑ taille
Madrid <i>et al.</i> , 2008	SBET	< 50, 50-22, 22-10, 10-2 et < 2 µm	sols urbains	BAC (%) Cu : pas de tendance
				↑ BAC (%) Cr : ↓ taille
				↑ BAC (%) Pb : ↑ taille
Girouard et Zagury, 2009	IVG	< 250 et < 90 µm	poteaux traités à l'ACC	BAC (%) As : pas de tendance
				↑ BAC (mg/kg) As : ↓ taille
Meunier <i>et al.</i> , 2011	PBET	< 250, < 150 et < 45 µm	résidus miniers	BAC (%) As : pas de tendance
				↑ BAC (mg/kg) As : ↓ taille
Ma <i>et al.</i> , 2019	SBET	2000-250, 250-150, 150-63 et < 63 µm	garderies	↑ BAC (%) Pb : ↑ taille
				↑ BAC (%) Zn : ↑ taille
Li <i>et al.</i> , 2020	PBET, SBET, IVG, SBRC et UBM	250-50, 50-5, 5-1 et < 1 µm	sols urbains	↑ BAC (%) Cu : ↓ taille
				↑ BAC (%) Cr : ↓ taille
				↑ BAC (%) Zn : ↓ taille

2.4.3 Bioaccessibilité pulmonaire

La bioaccessibilité pulmonaire constitue la fraction des contaminants associés aux particules inhalées qui sont solubilisés dans des fluides pulmonaires (Caboche *et al.*, 2011). La trajectoire des particules inhalées est indiquée sur la figure 2-3.

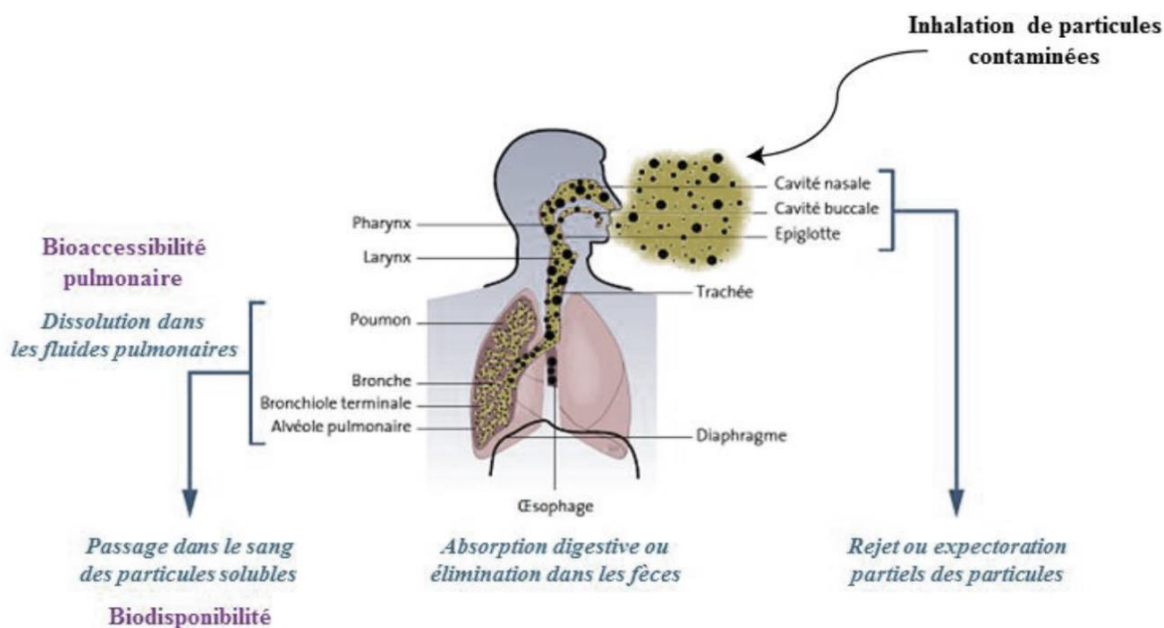


Figure 2-3 : Illustration de la trajectoire des particules de sol inhalées, y compris l'indication des fractions bioaccessibles et biodisponibles (Pelfrène, 2016).

2.4.3.1 Méthodes de détermination de la bioaccessibilité pulmonaire

Plusieurs types de solutions pour mesurer la bioaccessibilité pulmonaire de particules ont été rapportées dans la littérature: de l'eau de haute pureté, des acides faibles, une solution physiologique de chlorure de sodium et des agents chélateurs uniques (EDTA, citrates, histidine, glycine, etc.), des solutions tampons d'acétate et des fluides synthétiques (Mukhtar et Limbeck, 2013; Boisa *et al.*, 2014). Les paramètres les plus importants pour ces essais sont le pH, la température, le rapport solide/liquide (S/L), le temps de contact et la composition de la solution d'extraction (Caboche *et al.*, 2011; Leclercq *et al.*, 2017). La solution de Gamble ou le fluide lysosomal artificiel (ALF) sont traditionnellement utilisées pour simuler la composition complexe du surfactant pulmonaire (Stopford *et al.*, 2003).

2.4.3.2 Les solutions GS et ALF pour la détermination de la bioaccessibilité pulmonaire

La solution de Gamble (GS) est une solution artificielle qui simule le liquide interstitiel du poumon profond et est utilisée dans des études de dissolution de particules inhalées depuis plus de 30 ans. À l'origine, elle était composée uniquement de sels inorganiques, chlorures, carbonates, phosphates, citrate et acétate, aérée avec un mélange air-CO₂ à 5 % (Bicer, 2015). Elle a été modifiée par plusieurs chercheurs depuis sa création, résultant en plusieurs versions distinctes de

la solution GS, comme la solution de Gamble modifiée (Gray *et al.*, 2010), le simulant de sérum Gamble (Ansoborlo *et al.*, 1990), le fluide pulmonaire simulé (Stopford *et al.*, 2003) et le fluide pseudo-alvéolaire (Takaya *et al.*, 2006). Malgré les changements, elle est toujours représentative du liquide interstitiel de la région trachéobronchique profonde (Boisa *et al.*, 2014). Étant donné que les particules de taille $< 10 \mu\text{m}$ sont capables d'atteindre cette région, la solution GS est idéale pour des essais de bioaccessibilité en cas d'inhalation.

Le fluide lysosomal artificiel (ALF), à son tour, simule un fluide plus acide avec lequel les particules inhalées entrent en contact après avoir été phagocytées (Stopford *et al.*, 2003; Mukhtar et Limbeck, 2013; Boisa *et al.*, 2014). Les principales différences entre cette solution et celle de Gamble sont l'acidité (GS a un pH de 7,4 tandis que ALF a un pH de 4,5) et le contenu organique (ALF a un contenu organique beaucoup plus élevé que la solution GS).

2.5 Propriétés des sols qui ont une influence sur la concentration et bioaccessibilité des métaux lourds

2.5.1 pH

Le pH du sol joue un rôle important sur les processus d'adsorption/désorption, de même que sur la spéciation des métaux lourds dans les sols (Balasoiu *et al.*, 2001). L'influence de cette propriété sur l'adsorption des métaux est due en partie à l'adsorption préférentielle de métaux hydrolysés au lieu des ions métalliques; plus le pH augmente, plus les métaux hydrolysés sont adsorbés. Cependant, une fois le pH supérieur à 7, la rétention des métaux n'augmente pas significativement (Harter, 1983).

Le pH contrôle aussi la solubilité des oxydes, carbonates et phosphates. Une baisse de pH provoque la dissolution de ces composés qui parfois immobilisaient les métaux, relâchant ces contaminants (McLean et Bledsoe, 1992). Par exemple, les oxydes de fer et de manganèse sont dissous une fois que le pH est inférieur à 6 (Esser et El Bassam, 1981). Ainsi, dans les essais de bioaccessibilité orale avec la méthode IVG, les métaux reliés à ces oxydes entrent en solution, et une plus grande quantité de métaux en solution équivaut à une augmentation de la bioaccessibilité.

2.5.2 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la quantité de sites électriquement chargés qui peuvent attirer et retenir des ions de charge positive, comme le H^+ , le Ca^{2+} , le Mg^{2+} et le Na^+ (Mukhopadhyay *et al.*, 2019), ce qui permet d'estimer le potentiel d'un sol à retenir ou relâcher des contaminants. La CEC d'un sol dépend de sa composition, de la quantité et du type d'argile, ainsi que de la quantité de matière organique (Fetter *et al.*, 2018). Les argiles sont des aluminosilicates dans lesquels une partie de l'Al ou du Si est remplacée par des éléments de valence différente. Par exemple, Al^{3+} peut être remplacé par du Fe^{2+} ou du Mg^{2+} , conduisant à une charge négative qui attirera et liera les espèces cationiques sur l'argile (Tagami *et al.*, 2012). La matière organique possède de nombreux groupes fonctionnels à sa surface qui lui permet aussi de complexer des cations (Tagami *et al.*, 2012).

Les méthodes utilisées afin de mesurer la CEC impliquent l'utilisation de solutions avec des cations en quantité connus, qui déplacent des cations intercouches avec les cations index. Ensuite, des techniques standardisées telles que l'absorption atomique, la spectrophotométrie ou le titrage déterminent analytiquement la quantité de cations en solution (Bergaya et Lagaly, 2013). La CEC est exprimée en cmol/kg, ou en meq/100 g, où mol représente les moles de charge adsorbées (Schoonheydt *et al.*, 2018).

2.5.3 Matière organique

La matière organique dans un sol est constituée d'organismes vivants, de substances humiques insolubles et de composés biochimiques solubles (protéines, amino-acides, acides organiques, carbohydrates, lignine, etc.) (McLean et Bledsoe, 1992). Elle a une forte influence sur la mobilité, la biodisponibilité et l'adsorption/désorption de métaux lourds dans les sols (Shahid *et al.*, 2017) parce que les substances humiques et les composés biochimiques offrent des sites où les métaux peuvent être adsorbés (Shahid *et al.*, 2017). La quantité de matière organique dans un sol a un impact direct sur la CEC, en augmentant les valeurs jusqu'à plus de 200meq/100g (McLean et Bledsoe, 1992; Balasoiu *et al.*, 2001).

Le contenu en matière organique diminue avec la profondeur du terrain, de manière à principalement impacter la mobilité des métaux sur les premiers centimètres de la couche de sol.

L'ordre d'affinité de la matière organique pour les cations métalliques est le suivant (Adriano, 2001) : $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

2.6 Comportement des métaux lourds dans le sol

2.6.1 Comportement de l'arsenic dans le sol

Dans les sols, l'As se trouve principalement dans les états d'oxydation As(V) et As(III) (Dobran et Zagury, 2006). En conditions oxydantes, l'arséniate (As(V)) est plus commun, tandis qu'en conditions réductrices l'arsénite (As(III)) est l'espèce prédominante (Adriano *et al.*, 2004). L'espèce As(III) est plus toxique et de 4 à 10 fois plus soluble que l'As(V) (McLean et Bledsoe, 1992).

Dans l'ACC, l'As se trouve principalement sous forme de As(V), qui est moins toxique et généralement retenue par les composants inorganiques du sol, comme les oxydes métalliques (Adriano *et al.*, 2004). Cependant, la présence de matière organique dans le sol peut mener à la réduction de l'As(V) en As(III) en environnement aérobie (Balasoiu *et al.*, 2001; Dobran et Zagury, 2006).

2.6.2 Comportement du cuivre dans le sol

Après le Pb, le Cu est le métal en général le plus adsorbé aux particules de sol par des mécanismes d'adsorption spécifique et d'échange (McLean et Bledsoe, 1992). Les oxydes de Fe, Al et Mn ont tendance à adsorber le Cu, réduisant sa mobilité (Kabata-Pendias, 2010). Bien qu'il soit généralement stable, sa mobilité augmente beaucoup à des pH inférieurs à 5,5, de façon à ce qu'une partie du Cu soit en solution sous la forme d'ions Cu(II) (Wuana et Okieimen, 2011). Le contenu en argile est aussi responsable de la réduction de la mobilité de cet élément. Alvarez-Ayuso et Garcia-Sánchez, (2003) ont observé que l'ajout de 4 % d'argile dans des sols a entraîné une réduction de 77 % de la mobilité du Cu. Ce métal a une forte affinité avec la matière organique et la tourbe (Kumpiene *et al.*, 2008), de façon à ce que, que dans les cas où celle-là est soluble, le Cu peut lui aussi devenir très mobile (McLean et Bledsoe, 1992). Balasoiu *et al.* (2001) ont rapporté que dans des sols contaminés avec de l'ACC, 96 % du Cu était retenu par de la matière organique.

2.6.3 Comportement du chrome dans le sol

Le Cr dans le sol se retrouve dans deux états d'oxydation : Cr(III) et Cr(VI). Le premier est moins dangereux et est fortement retenu par les particules tandis que le dernier est très mobile et très toxique (Kumpiene *et al.*, 2008). Par conséquent, la spéciation de ce métal est un facteur très important pour l'analyse des risques toxicologiques, principalement parce que les différentes formes chimiques engendrent des effets opposés (Shahid *et al.*, 2017). Le Cr(VI) est la forme couramment trouvée dans les sites contaminés, y compris les eaux souterraines en conditions aérobies (Wuana et Okieimen, 2011).

Dans un environnement avec un pH neutre et avec suffisamment de matière organique, celle-ci peut agir comme donneur d'électrons et réduire le Cr(VI) en Cr(III) (McLean et Bledsoe, 1992; Adriano *et al.*, 2004). Elle a aussi l'effet de stimuler l'activité microbienne qui réduit le Cr(VI) par des processus biotiques (Banks *et al.*, 2006). Pour ces raisons, l'introduction de matière organique dans les sols par l'ajout de biomasse, de compost ou de fumier est une technique de restauration de sols contaminés par du Cr(VI) (Shahid *et al.*, 2017). Une étude menée par Korte *et al.* (1976) a montré que les paramètres qui ont une influence sur la mobilité du Cr(VI) dans les sols sont : la quantité d'oxydes de fer disponibles, la CEC et la surface de contact. La même étude indique que la quantité d'argile n'a pas d'impact sur la mobilité du Cr.

Une augmentation de pH n'est pas souhaitable dans les sols contaminés avec ce métal, vu qu'en conditions oxydantes et pH élevé, la forme prédominante est le Cr(VI), augmentant la mobilité et bioaccessibilité du contaminant. La présence de carbonate de calcium et autres composés alcalins peut aussi favoriser l'oxydation de ce métal en augmentant le pH (Kumpiene *et al.*, 2008).

2.6.4 Comportement du plomb dans le sol

Les propriétés du sol qui auront un plus grand impact sur la quantité de Pb dans le sol sont le pH et la CEC (Zimdahl et Skogerboe, 1977). L'augmentation du pH réduit la mobilité de ce métal, puisqu'un nombre moins important d'ion H^+ concurrenceront les ions de Pb(II) auprès des sites échangeables (Hettiarachchi et Pierzynski, 2004; Zia *et al.*, 2011). Une augmentation du pH à 11-12 provoque l'effet contraire : sa mobilité augmente dû à la formation de complexes solubles (van der Sloot *et al.*, 1997; Kumpiene *et al.*, 2008). Cependant, des pH si élevés sont rares dans les sols.

Le Pb peut être fixé sur de la matière organique, précipité avec les carbonates, ou adsorbé sur des oxydes ou hydroxydes de fer et de manganèse. Étant peu mobile et ayant une forte affinité avec les particules de sol, il se concentre dans les couches les plus proches de la surface, à moins de 10 cm de profondeur (Fetter *et al.*, 2018).

Des études ont montré que dans l'eau, le plomb est fortement complexé par le Cl^- et le CO_3^{2-} (Turner *et al.*, 1981). Ainsi, des concentrations élevées en chlorure ou carbonates augmentent la quantité de Pb(II) dans la solution de sol en raison de la formation de complexes solubles (Gunneriusson *et al.*, 1994).

2.6.5 Comportement du zinc dans le sol

Les principales propriétés physico-chimiques responsables de la rétention de Zn dans les sols sont la CEC, la matière organique et la teneur en argile (Kumpiene *et al.*, 2008). Les oxydes d'Al, Mn et Fe peuvent aussi le complexer et ainsi réduire sa mobilité (McLean et Bledsoe, 1992; Kabata-Pendias, 2010). En raison de la haute solubilité des composés de ce métal, il y a peu de précipitation, sauf dans les cas où la concentration est très élevée (McLean et Bledsoe, 1992). Lorsque comparé avec le Pb et le Cu, le Zn est plus mobile et les sites d'échanges seront préférentiellement occupés par les autres cations (Cao et Ma, 2004).

2.7 Critères génériques et évaluation de l'exposition

Aujourd'hui, la réglementation et les lignes directrices sur la réhabilitation de terrains contaminés prennent en compte la concentration totale d'un contaminant dans un sol lors des analyses de risque. Pourtant, cette méthode peut mener à une surestimation des risques (Meunier *et al.*, 2011). Une estimation plus précise devrait plutôt prendre en compte la biodisponibilité, c'est-à-dire, la quantité qui pourrait être absorbée par l'être vivant et atteindre la circulation (Schoof, 2004). Pour ce faire, il faudrait ajuster la dose journalière d'exposition en remplaçant la concentration du contaminant par sa fraction biodisponible, puisque la relation dose-effet dépend de la biodisponibilité, qui est directement dépendante de la bioaccessibilité.

Au Canada et en Europe, les groupes BARGE (BioAccessability Research Group in Europe) et Bioaccessibility Research Canada (BARC) font des efforts pour que les autorités reconnaissent

l'importance de la prise en compte de la bioaccessibilité dans les évaluations de risque, mais aucune méthode n'a été officiellement adoptée (Dabin *et al.*, 2012). L'Ontario est la seule province du Canada qui fait emploi des données de biodisponibilité lors des analyses de risque d'exposition. Pourtant, pour qu'elles soient incluses dans les calculs d'exposition, il faut que les valeurs de biodisponibilité aient été obtenues avec des essais sur l'homme et/ou sur l'animal (OMEE, 1996).

2.7.1 Législation au Québec

Au Québec, l'évaluation des risques génériques des sols contaminés est faite à l'aide des critères génériques des sols (Beaulieu, 2019). L'évaluation consiste à déterminer s'il y a un risque et, le cas échéant, la nature et l'ampleur de ce risque. Les critères génériques ont été établis pour assurer la protection des futurs utilisateurs et pour sauvegarder l'environnement. Le critère A correspond aux teneurs de fond naturelles dans les sols québécois, le critère B indique la limite maximale acceptable pour les terrains résidentiels ou les terrains institutionnels et le critère C détermine la limite maximale acceptable pour les terrains commerciaux et industriels (Beaulieu, 2019). La définition des critères est présentée au tableau 2-4.

Il existe des cas où le Ministère autorise des plans de réhabilitation de terrains contaminés qui prévoient le maintien de contaminants au-delà des valeurs limites stipulées. Dans ces cas, le site doit passer par une évaluation générale et en plus, par une évaluation des risques spécifique, qui tient compte des risques toxicologiques et écotoxicologiques, ainsi que des impacts sur les eaux souterraines (Beaulieu, 2019). Au Québec, ces conditions sont les seules en vertu desquelles les données de bioaccessibilité sont prises en compte.

Tableau 2-4 : Valeurs des critères génériques au Québec (Beaulieu, 2019).

Métal	Critères de sols (mg/kg matière sèche)		
	A	B	C
Arsenic (As)	6	30	50
Cuivre (Cu)	50	100	500
Chrome total (Cr)	100	250	800
Plomb (Pb)	50	500	1000
Zinc (Zn)	140	500	1500

2.7.2 Évaluation de l'exposition aux particules de sols contaminées

2.7.2.1 Ingestion

La législation de plusieurs pays recommande l'usage de particules de sol de taille inférieure à 2 mm pour des évaluations de risque par ingestion. Cependant, les particules ingérées sont en réalité beaucoup plus fines, contiennent plus de contaminants et par conséquent, pourraient poser un risque plus élevé sur la santé que les particules de tailles utilisées (Ljung *et al.*, 2006; Dehghani *et al.*, 2018). Selon Santé Canada, afin de réaliser des approches plus sécuritaires, l'absorption par voie orale doit être toujours considérée comme étant 100 % (Health Canada, 2004). Pourtant, sachant que l'adsorption dépend de la bioaccessibilité, cette valeur n'atteint jamais 100 %.

Pour calculer la dose journalière d'exposition par ingestion d'une substance nocive, l'intensité, la fréquence et la durée de l'exposition sont prises en compte. L'équation suivante est utilisée (Beausoleil *et al.*, 2012) :

$$D_{ing} = C_s \times Q_{ing} \times FE / MC \quad (2)$$

Où :

D_{ing} = Dose journalière par ingestion de sol (mg/kg/jour)

C_s = Concentration du contaminant dans le sol (mg/kg)

Q_{ing} = Quantité de sols ingérée par jour en fonction de l'âge et du sexe (kg/jour)

FE = Fréquence d'exposition, i.e. nombre de jours d'exposition par an divisé par 365 jours (sans unité)

MC = Masse corporelle en fonction de l'âge et du sexe (kg)

Cette équation ne comptabilise pas la fraction bioaccessible ni la fraction biodisponible du contaminant en cas d'exposition. Pour ce faire, il faut ajouter la biodisponibilité relative (Hemond et Solo-Gabriele, 2004; Pouschat, 2005) dans l'équation (2) :

$$D_{ing} = C_s \times BDR \times Q_{ing} \times FE / MC \quad (3)$$

Où :

BDR = Biodisponibilité relative dans le sol étudié (sans unités)

L'objectif de l'analyse de la biodisponibilité relative est de comparer l'impact de la matrice (de l'eau, du sol ou de la nourriture), ou de la forme (par exemple, l'arsenic sous forme organique ou inorganique) sur l'absorption d'un contaminant (Kelley et al., 2002). La biodisponibilité relative (BDR) peut être calculée avec l'équation suivante (Caboche, 2009):

$$BDR = \frac{\text{dose absorbée via un sol}}{\text{dose absorbée via une forme de référence totalement soluble}} \quad (4)$$

Il ne faut pas oublier que la fraction biodisponible est une fraction de la quantité du contaminant bioaccessible (la biodisponibilité est toujours égale ou inférieure à la bioaccessibilité).

Jusqu'à présent, l'USEPA est la seule agence gouvernementale ayant officiellement validé un test de bioaccessibilité pour l'analyse de risque de sols contaminés, où seulement les particules de taille < 150 µm sont utilisés. En 2008, le test EPA Method 1340 a été validé pour le Pb, et en 2013 pour l'As (USEPA, 2017). Ces métaux sont communément trouvés ensembles dans les sols contaminés. Pour cette raison l'USEPA a inclus l'As dans la méthode afin d'optimiser l'analyse de risques.

Les calculs proposés par USEPA (2017) pour l'obtention de la BDR à partir des données des essais *in vitro* sont les suivants :

$$BDR_{\text{plomb}} = (0,88 \times IVBA) - 0,028 \quad (5)$$

$$BDR_{\text{arsenic}} = (0,79 \times IVBA) + 0,03 \quad (6)$$

Où :

BDR = Biodisponibilité relative du contaminant dans le sol étudié (sans unités)

IVBA = Fraction bioaccessible du contaminant (sans unités)

2.7.2.2 Inhalation

En cas d'inhalation de particules de sols, les méthodes actuellement utilisées pour le calcul de la dose d'exposition tiennent en compte la concentration du contaminant sous forme de particules dans l'air, la quantité d'air inhalée, et la fréquence d'exposition. Le calcul peut être fait selon l'équation (Beausoleil et al., 2012) :

$$D_{inh} = C_i \times Q_{inh} \times T \times FE \quad (7)$$

Où :

D_{inh} = Dose d'exposition journalière par inhalation d'air (mg/kg/jour)

C_i = Concentration du contaminant sous forme de particules dans l'air (mg/m³)

Q_{inh} = Quantité d'air inhalée par jour en fonction de l'âge et du sexe (m³/kg de poids corporel/jour)

T = Proportion de temps passé à l'extérieur quotidiennement (sans unité)

FE = Fréquence d'exposition, i.e. nombre de jours d'exposition par an divisé par 365 jours (sans unité)

De façon similaire au calcul de l'exposition en cas d'ingestion, la bioaccessibilité peut être ajoutée dans la formule (4) et accroître la précision de l'analyse de l'exposition en cas d'inhalation :

$$D_{inh} = (C_i \times BDR) \times Q_{inh} \times T \times FE \quad (8)$$

Où :

BDR = Biodisponibilité relative du contaminant dans le sol étudié (sans unités)

Cependant, ces équations utilisées pour le calcul suggèrent que la totalité des particules en suspension peut être inhalée. Comme le détaille la Section 2.3.4, ce n'est pas le cas. Ainsi, le modèle actuel est très précaire, puisqu'il ignore que seulement les particules de diamètre < 10 µm sont inhalées et que seulement la fraction bioaccessible est susceptible d'engendrer des effets nocifs à la santé humaine. Afin de considérer la taille des particules inhalées, ainsi que les résultats de bioaccessibilité, Touzel (2019) a proposé de remplacer le C_i de l'équation (5) par un C_i qui prend en compte les valeurs de bioaccessibilité pulmonaire obtenus pour les différentes fractions granulométriques analysées soit :

$$Ci = \frac{\sum M_{PMi} \times C_{PMi} \times BA_i}{M_T} \quad (9)$$

Où :

M_{PMi} = Masse de la fraction i au sein de l'échantillon analysé (mg)

C_{PMi} = Concentration du contaminant de la fraction granulométrique i dans l'air échantillonné (mg/m³)

BA_i = Bioaccessibilité du contaminant évaluée pour une fraction i (sans unités)

M_T = Masse totale de l'échantillon analysé (mg)

CHAPITRE 3 ARTICLE 1: ORAL AND INHALATION BIOACCESSIBILITY OF METAL(LOID)S IN CHROMATED COPPER ARSENATE (CCA)- CONTAMINATED SOILS: ASSESSMENT OF PARTICLE SIZE INFLUENCE

3.1 Journal

Science of the Total Environment

3.2 Title

Oral and inhalation bioaccessibility of metal(loid)s in Chromated Copper Arsenate (CCA)-contaminated soils: assessment of particle size influence

3.3 Autorship

Cecile C. van der Kallen¹, Mathieu Gosselin & Gerald J. Zagury ^{1*}

¹Department of Civil, Geological and Mining Engineering, Polytechnique Montréal (QC), Canada, H3C 3A7

[*gerald.zagury@polymtl.ca](mailto:gerald.zagury@polymtl.ca)

3.4 Highlights

- Soil metal content increased when soil particle size decreased.
- Influence of particle size on oral bioaccessibility was variable depending on metal(loid)s.
- All metal(loid)s yielded higher bioaccessibility in ALF than IVG.
- Cu yielded highest values for both oral and inhalation bioaccessibility (%).
- Strong negative correlation between organic carbon content and oral Cu bioaccessibility in particles 90-20 µm.

3.5 Abstract

Soil samples adjacent to ten CCA-treated utility poles were collected, sieved into four fractions (<2 mm, 250-90 μ m, 90-20 μ m and <20 μ m), and characterized for their total metal(loid) (As, Cu, Cr, Pb, and Zn) content and physico-chemical properties. Oral bioaccessibility tests were performed using In Vitro Gastrointestinal (IVG) method for fractions 250-90 μ m and 90-20 μ m. Inhalation bioaccessibility tests were performed in particle size fraction <20 μ m using two simulated lung fluids: artificial lysosomal fluid (ALF) and Gamble's solution (GS). The total concentration of metal(loid)s increased with decreasing particle size. Oral As bioaccessibility (%) increased with increasing particle size in 9 out of 10 soils ($p < 0.05$), but oral As bioaccessibility expressed in mg/kg was not significantly different for both particle size. Oral Cu bioaccessibility (% and mg/kg) was not influenced by particle size but oral Cr bioaccessibility (% and mg/kg) increased when reducing particle size ($p < 0.05$), although Cr bioaccessibility was very low (< 8 %). Oral bioaccessibility (%) of metal(loid)s decreased in the order: Cu > As > Pb > Zn > Cr. Bioaccessibility (%) in simulated lung fluids decreased in the order: Cu > Zn > As > Pb $\approx$ Cr using ALF, and As > Cu using GS solution. For all elements, inhalation bioaccessibility (% and mg/kg) using ALF was higher than oral bioaccessibility, except for Pb bioaccessibility (mg/kg) in two samples. However, solubility of metal(loid)s in GS presented the lowest values. Copper showed the highest oral and inhalation bioaccessibility (%) and Cr showed the lowest. Moreover, organic matter content and cation exchange capacity in particle size 90-20 μ m were negatively correlated with Cu and Pb oral bioaccessibility (%).

Key words: gastro-intestinal bioaccessibility, inhalation bioaccessibility, particle size, metals and metalloids, chromated copper arsenate, contaminated soil.

3.6 Introduction

Contamination of soils by metal(loid)s is a persistent problem. Lead (Pb), chromium (Cr), arsenic (As), zinc (Zn), and copper (Cu) are listed among the most commonly found metal(loid)s in contaminated soils (Evanko and Dzombak, 1997; Wuana and Okieimen, 2011). Chromated copper arsenate (CCA) is a wood preservative widely used worldwide before the 2000s and sensible to weathering, leaching variable amounts of As, Cu, and Cr in the adjacent soils (Chirenje et al., 2003; Zagury et al., 2003; Zagury et al., 2008; Mohajerani et al., 2018). These metal(loid)s are important in risk assessment studies because As and Cr(VI) are carcinogens, while Cu is a contaminant that, in excess, can be toxic to humans (ATSDR, 2017). Lead and Zn may also be found in soils near CCA-treated utility poles in service located along roads in concentrations that exceed regulatory levels (Gosselin and Zagury, 2020). It is well known that traffic emissions are an important anthropogenic source of Pb, Zn, and Cu in nearby roadside soils (Guney et al., 2010; Luo et al., 2015).

Human exposure to hazardous metal(loid)s in soil can occur via ingestion, inhalation or dermal contact (Madrid et al., 2008) the main pathway being ingestion (WHO, 2010). Children are the most vulnerable, since they might ingest soil accidentally through mouthing dirty hands and objects, eating dropped food, or consuming soil directly (Kissel et al., 1996; Yamamoto et al., 2006). After being ingested or inhaled, not the total amount, but only a portion of the soil-bound contaminant will become bioaccessible i.e., solubilized in the gastrointestinal or lung fluids, and only a portion of the bioaccessible fraction will then reach the systemic circulation and be considered bioavailable (Ruby et al., 1996; Juhasz et al., 2014; Wiseman, 2015; Guney and Zagury, 2016). Therefore, it is important to consider the bioavailable metal concentration instead of using the total metal content in order to avoid an overestimation in risk assessment (Ruby et al., 1996; Rodriguez et al., 1999). Bioavailability can be determined using animal testing (in vivo), but as this type of assay is time consuming, expensive and raises ethical considerations, scientists have developed in vitro bioaccessibility tests that can be used as a surrogate to bioavailability tests, since they present a good correlation with bioavailability tests for some metal(loid)s (Juhasz et al., 2014). Oral bioaccessibility tests mimic the human digestion processes and measure the amount of contaminant bioaccessible in gastric and gastrointestinal fluids (Ruby et al., 1999; Pouschat and Zagury, 2006). The soil particle size commonly used in incidental ingestion studies is $< 250 \mu\text{m}$,

though some researchers point out that particles adhering to skin would be smaller than this. Duggan et al. (1985) reported that most particles adhering to hands are $< 10 \mu\text{m}$. Dry soil particles preferentially adhering to hands are $< 65 \mu\text{m}$ according to Kissel et al. (1996), and $< 50 \mu\text{m}$ according to Sheppard and Evenden (1994). A further study indicates that about 90% of soil particles from playgrounds adhering to children's hands was $< 100 \mu\text{m}$ (Ikegami et al., 2014), and others recommend the use of particles $< 45 \mu\text{m}$ in human risk assessment studies (Siciliano et al., 2009). The selection of particle size used in bioaccessibility tests will impact bioaccessibility (expressed as a percentage) and risk calculations (Ljung et al., 2006; Juhasz et al., 2011; Ikegami et al., 2014) because concentrations of metal(loid)s generally increase with decreasing particle size (Duong and Lee, 2011; Dehghani et al., 2018). Moreover, some studies using different size ranges found that oral bioaccessibility is not only size dependent, but is also influenced by numerous soil properties that affect the retention of contaminants (Pouschat and Zagury, 2008; Girouard and Zagury, 2009; Meunier et al., 2011a)

Anthropogenic activity or wind erosion near contaminated soils can cause the suspension of particulate matter (PM) which can be roughly grouped as total suspended particles (TSP) with an aerodynamic diameter (d) of $100 \mu\text{m}$ or less (James et al., 2012; Neff et al., 2013; Guney et al., 2016). Finer particles in TSP can be subdivided into fractions according to their aerodynamic d : PM_{10} ($< 10 \mu\text{m}$), coarse PM ($2.5 \mu\text{m} - 10 \mu\text{m}$), fine PM ($\text{PM}_{2.5}$, $< 2.5 \mu\text{m}$), and ultra-fine PM ($\text{PM}_{0.1}$, $< 0.1 \mu\text{m}$) (de Kok et al., 2006). Because of potential health impacts following PM exposure (Kim et al., 2014), the health hazards caused by inhalation of suspended CCA-contaminated PM should be assessed (Gosselin and Zagury, 2020). Particles smaller than $10 \mu\text{m}$ can reach the trachea-bronchial region (Kastury et al., 2018). Ideally, the artificial lung fluid used in bioaccessibility tests for PM_{10} should mimic the deep lung interstitial fluid, like Gamble's solution (GS) (Kastury et al., 2017; Gosselin and Zagury, 2020). Particles smaller than $5 \mu\text{m}$ are presumed to dissolve inside phagolysosomes in conditions more acidic than in GS, making the artificial lysosomal fluid (ALF) a fitting fluid for bioaccessibility test on this particle size (Wiseman, 2015; Gosselin and Zagury, 2020).

The pH, organic carbon content and cation exchange capacity (CEC) of a soil are important properties influencing bioaccessibility (Girouard and Zagury, 2009). For example, an increase in pH increases the number of negative sites for cation adsorption, decreasing the mobility of metals and vice-versa (Harter, 1983). Organic carbon content (TOC) and CEC are parameters favorable

for metal adsorption in soil and tend to decrease with increasing particle size (Gunawardana et al., 2014).

Previous work with CCA-contaminated soils has shown that As(V) is the dominant As species in surface soils near CCA-treated wood poles in service (Zagury et al., 2008). Arsenate is also the dominant As species dissolved in oral bioaccessibility tests (Nico et al., 2006; Girouard and Zagury, 2009). Even if Cr is initially in the form of Cr(VI) in CCA, chemical reactions take place during the “fixation” process of the product to the wood, and Cr(VI) is reduced to Cr(III) (Cooper and Ung, 1992). Furthermore, the dominant oxidation states of Cr in CCA treated wood is Cr(III) (Bull et al., 2000; Nico et al., 2004). As(V) and Cr(III) are the less toxic and less mobile forms of these metal(loid)s, nonetheless, oxidation or reduction can take place in-situ once the elements are leached into the soil depending on environmental conditions (such as pH and E_H) and soil composition (Balasoiu et al., 2001; Stewart et al., 2003; Dobran and Zagury, 2006).

Regarding the impact of particle size on oral bioaccessibility of metal(loid)s in CCA-contaminated soils, Pouschat and Zagury (2006) found higher As bioaccessibility (%) in coarse-grained soils. However, Girouard and Zagury (2009) couldn't find a trend when comparing As bioaccessibility (%) in different particle sizes, but suggested that As bioaccessibility (mg/kg) increases with decreasing particle size when comparing a very limited set of 3 soil samples. Applying a different oral bioaccessibility assay on mine tailing samples, Meunier et al. (2011a) reported no systematic variation in As (%) bioaccessibility in different particle sizes. Yet, they observed the highest As (mg/kg) bioaccessibility using smaller particle size (<45 μ m). Very recently, Li et al. (2020) measured As (%) bioaccessibility in four fractions of urban soils and the impact of particle size was not clear. These inconclusive results imply that As bioaccessibility is not only affected by the particle size, but also influenced by the chemical form of arsenic. This being said, results from previous studies suggest a clearer trend for Pb bioaccessibility. For example, Pb presented higher bioaccessibility (%) in larger particles in test realized by Ljung et al. (2006), Madrid et al. (2008) and Ma et al. (2019), analyzing urban soils from Sweden, Spain and Italy, and China respectively.

Due to the high variability of metal(loid)s bioaccessibility when comparing different particle size, there is a need to further evaluate the impact of particle size and the influence of soil properties on the oral bioaccessibility of metal(loid)s in soils. The authors decided to test the 10 field-collected CCA- contaminated soil samples recently used in inhalation bioaccessibility tests (Gosselin and

Zagury, 2020) to perform oral bioaccessibility tests. Thus, an evaluation of bioaccessibility of metal(loid)s in CCA-contaminated soils following different exposure pathways can be performed.

Hence, the aim of this study is (1) to investigate the metal(loid) (As, Cu, Cr, Pb, Zn) content in different particle size fractions (2 mm, 250-90 μm , 90-20 μm and <20 μm), (2) to assess physico-chemical characteristics of the soil fractions, (3) to assess the oral bioaccessibility of metal(loid)s (particle size 250-90 μm and 90-20 μm) and compare it with inhalation bioaccessibility (particle size < 20 μm), and (4) to investigate the influence of soil properties (pH, CEC, TOC) on oral and inhalation bioaccessibility of metal(loid)s.

3.7 Material and methods

3.7.1 Sampling and soil samples preparation

Soil samples were collected near 10 CCA-treated utility poles (S1 to S10) in the Montreal area (QC, Canada), at a maximum distance of 20 cm from the pole and within the first 10 cm of soil surface. Coarse material (> 2 cm) and topsoil vegetation were removed prior to sampling. Soil samples were collected immediately near the CCA-treated wood poles because previous work has shown that metal(loid) concentrations decrease with increasing distance from the poles, approaching background levels within 0.1 m from the pole for Cr, and 0.5 m for Cu and As (Zagury et al., 2003; Pouschat and Zagury, 2006; Pouschat and Zagury, 2008).

All containers and tools used were washed with phosphate-free detergent, soaked overnight in 10% (v/v) HNO_3 , and rinsed three times with deionized water. The soil samples were manually collected using a plastic shovel and placed in zip-lock plastic containers. All samples were air-dried at room temperature for 48h, gently crushed using a mortar, and were sieved (< 2mm) for soil characterization. The soils were then sieved into three fractions: 250-90 μm , 90-20 and < 20 μm using a sieve shaker (Retsch AS-200). A fraction below 10 μm was initially desired for inhalation bioaccessibility tests but inherent limitations of dry sieving prevented it. Furthermore, dry sieving was favored over wet sieving to prevent metal solubilization in water. Other authors reported a similar issue and used PM_{20} (< 20 μm) for inhalation bioaccessibility tests (Kim et al., 2014; Guney et al., 2017; Martin et al., 2018).

This being said, a particle size distribution (PSD) analysis showed that 7 out of 10 studied $< 20\ \mu\text{m}$ samples presented a PM_{10} content higher than 50% (Gosselin and Zagury, 2020). Based on this PSD analysis, GS and ALF should be physiologically-relevant extraction fluids (at least in terms of particle size) to assess inhalation bioaccessibility of metals in $< 20\ \mu\text{m}$ fraction in the present study.

3.7.2 Total metal(loid) content

To measure the soil total metal(loid) content, digestion of soils was performed using HNO_3 , HF, HClO_4 , according to standard method 3030-D (Clesceri et al., 1998). Digested samples were filtered ($0.45\ \mu\text{m}$) before analysis. Total As concentrations in the $< 2\ \text{mm}$, $250\text{--}90\ \mu\text{m}$ $90\text{--}20\ \mu\text{m}$ and $< 20\ \mu\text{m}$ fraction were determined using ICP-OES (Varian Vista), while Cu, Cr, Pb, and Zn concentrations were measured by atomic absorption spectrophotometry (AAS) (Perkin Elmer A200). Detection limits (DL) for As, Cu, Cr, Pb and Zn were 0.004, 0.3, 0.3, 1, and 0.1 mg/kg, respectively.

3.7.3 Soil fractions characterization

Soil samples were characterized for pH, cation exchange capacity (CEC), total carbon (TC), and total organic carbon (TOC). Soil pH was measured in a proportion 1:2 (soil : deionized water) using a pH meter (Eutech pH 200 series, probe: Accumet Ag/AgCl) following ASTM D4972-13 (ASTM, 2013). The CEC was determined using the sodium acetate method (pH 8.2) according to the methodology described by Chapman (1965). TC and TOC were assessed using an induction furnace (LECO) (Carter, 1993).

3.7.4 Bioaccessibility tests

Oral bioaccessibility tests were performed using the In Vitro Gastrointestinal (IVG) method. This method was developed by Rodriguez et al. (1999) and has been validated using in-vivo tests for As and Pb (Schroder et al., 2004; Juhasz et al., 2014; Li et al., 2015). Moreover, the IVG method was chosen among many other methods (Koch et al., 2013) to allow comparison of results with previous oral bioaccessibility studies of metal(loid)s in CCA-contaminated soils (Pouschat and Zagury, 2006; Pouschat and Zagury, 2008; Girouard and Zagury, 2009).

Bioaccessibility of metal(loid)s in gastric (IVG-G) and in gastrointestinal (IVG-GI) phases was measured. The method consists of adding 1 g of soil into 150 ml of gastric solution containing 0.15M NaCl (Anachemia, Lachine, Qc, Canada, ACS Grade), and 1% w/v pepsin (Fisher, laboratory grade, P53-500) in a 250 ml beaker placed in a water bath at 37°C. Gastric solution pH was adjusted and maintained at 1.80 ± 0.05 with environmental-grade HCl during the 1-hour gastric phase. Mixing was performed using individual paddle stirrers at 100 rpm. After 1 h, 20 ml of gastric solution was collected for metal(loid) analysis. The solution was then modified to simulate intestinal solution by adding a saturated NaHCO₃ solution to adjust the pH to 5.50 ± 0.05 , followed by the addition of porcine bile extract (0.455 g; Sigma- Aldrich, B-8631) and porcine pancreatin (0.0455 g; Sigma-Aldrich, P-1500). After 1 h, 20 ml of intestinal solution was collected. The 20-ml samples were collected using a Luerlock syringe, filtered (0.45 µm), divided in two centrifuge tubes, and stored at 4°C until analysis. One sample was analyzed for total As by ICP-OES, and the other for Cu, Cr, Pb, and Zn content via AAS. In the present study no argon was bubbled during the gastro-intestinal extraction, nevertheless the results of metal(loid)s bioaccessibility in the standard reference material (SRM 2710) were still consistent with previous studies.

Inhalation bioaccessibility results on the fraction < 20µm were obtained from Gosselin and Zagury (2020), who measured inhalation bioaccessibility using two simulated lung fluids (SLFs): artificial lysosomal fluid (ALF, pH= 4.5) and Gamble's solution (GS, pH= 7.4). Briefly, the method consisted in adding 0.4g of PM₂₀ sample into 40 ml of SLF in centrifuge tubes, placed on an orbital shaker at 100 rpm in an incubator at 37°C for 24h, and then centrifuged at 10000 x g for 10 minutes. Supernatants were collected, filtered, and stored at 4°C until analysis.

3.7.5 Quality assurance and quality control

All experiments were conducted in duplicates except for TC and TOC contents in the soil fractions 250-90 and 90-20 µm. All results are presented as average $\pm$ standard deviation. For each experiment lot, a blank sample was included for quality control. Blank concentrations were for the most part below detection limits, and half of the value of detection limit was used as blank concentration and subtracted from the metal concentration obtained. It must be noted that Zn contamination (average 0.24 mg/L) was found in some blanks during oral bioaccessibility tests. In this case, blank concentrations were subtracted from the Zn concentrations measured in samples. An internal laboratory standard was used in each batch of AAS analysis and showed a recovery

ranging between 98 and 104 % for all metals. For As analysis by ICP-OES, the laboratory standard presented a recovery between 80 and 112%. During all analyses in soil samples, a certified reference material (SRM NIST 2710, National Institute of Standards and Technology) with a particle size $< 74 \mu\text{m}$, was included in order to evaluate the analytical accuracy. The recovery percentages for total As, Cu, Cr, Pb, and Zn ranged between 88 and 115 % when comparing certified values with the values obtained digesting the standard soil SRM 2710.

The SRM 2710 was also used to determine precision and accuracy of oral bioaccessibility assessment, since it has been used in previous studies using the IVG method. In the gastric phase, the amount of bioaccessible As, Cu, Cr, Pb and Zn measured in SRM 2710 were 32 ± 3.4 , 63.5 ± 6.4 , 2.8 ± 4.9 , 56.4 ± 5.3 , and $22.3 \pm 1.7\%$, respectively. For the gastrointestinal phase, the percentage of bioaccessible As, Cu, Cr, Pb and Zn measured were 27.0 ± 3.0 , 40.4 ± 0.0 , <0.1 , 2.6 ± 0.9 , 5.0 ± 4.8 , respectively. The similarity of oral bioaccessibility values in SRM 2710 found in the present study and in previously published studies using the IVG method (Pouschat and Zagury, 2006; Pouschat and Zagury, 2008; Girouard and Zagury, 2009; Ono et al., 2012; Guney and Zagury, 2013; Koch et al., 2013) indicates a satisfactory reproducibility of the IVG method.

3.7.6 Statistical analysis

The Wilcoxon rank-test was performed on data to assess the statistical significance of differences between paired groups with level of significance at < 0.05 . If a result was below the detection limit, in lieu of a zero value, half of the DL was used for calculation purpose. A non-parametric test was used because the data was not normally distributed, and the sample size was too small to run a parametric test. To assess possible relationships, correlation coefficients were calculated. Correlation was considered significant only if $r^2 > 0.4$ and $p < 0.05$. Statistical treatment of the data was performed using the software XLSTAT and Origin.

3.8 Results and discussion

3.8.1 Metal(loid) content in soil fractions

A comparison of As, Cu, Cr, Pb and Zn distribution in the different particle size fractions showed that decreasing particle size resulted in increasing metal concentration (Figure 1). A similar trend

has been reported in previous studies (Ljung et al., 2006; Madrid et al., 2008; Juhasz et al., 2011; Meunier et al., 2011a; Kastury et al., 2017). This has been attributed to the higher surface-to-mass in finer particles, increasing the adsorption capacity of smaller fractions. Concentrations of As, Cu, and Cr are presented in Table 1. Concentrations of Pb and Zn are presented in Appendix A (Table A.1). Overall, a broad As contamination was observed. Of all studied soils, only S10 presented an As content below Quebec's regulatory limit for industrial land-use (C criterion, 50 mg/kg) (Beaulieu, 2016). Extensive As contamination was observed for S8 (1372 ± 51 mg/kg) and S7 (368 ± 21 mg/kg). Cu content exceeding the C criterion (500 mg/kg) was also observed for S7 and S8. As expected, Cr contamination was relatively lower (Zagury et al., 2003) but soil samples S7 and S8 still contained elevated Cr concentrations (around 500 mg/kg). The observed contamination pattern in the fraction < 2 mm (Cu > As > Cr) corroborates previous results regarding levels of contaminants in CCA-contaminated soils near treated poles in service (Cooper et al., 1997; Zagury et al., 2003). The higher metal(loid) content measured in some samples (such as S7 and S8) is not unusual and can be explained by different factors affecting CCA-leaching from wood, such as rainfall, soil humidity, wood species, and age of service (Cooper, 1994).

Significantly different concentrations of As and Zn were measured when comparing concentrations in particle sizes used for the ingestion scenario (250-90 and 90-20 μ m). As and Zn content in the 90-20 μ m particle size fraction were 2.0 and 1.7-fold greater, respectively, than in the 250-90 μ m soil fraction (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$). Interestingly, the fraction < 2 mm of soil sample S7 contained higher concentrations of all studied metals when compared to the fraction 250-90 μ m, but always contained lower concentrations than the fraction 90-20 μ m. This can be attributed to the predominance of smaller particles (< 90 μ m) in fraction < 2 mm in soil S7.

Comparison of As, Cu, Cr, Pb and Zn between particles 250-90 μ m and the fraction < 2 mm revealed no significant difference of the means (Wilcoxon signed-rank test, $p > 0.05$). However, the fraction 90-20 μ m presented significantly higher concentrations than the fraction < 2 mm for As (1.9 fold-greater), Cu (1.7 fold-greater), and Cr (2.1 fold-greater) (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$). A significant difference (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$) in metal(loid)s content was also observed when comparing particles < 20 μ m with < 2 mm: As was 4.3-fold greater, Cu was 2.7-fold greater, Cr was 5.2-fold greater, Pb was 1.6-fold greater, and Zn was 2.2-fold greater.

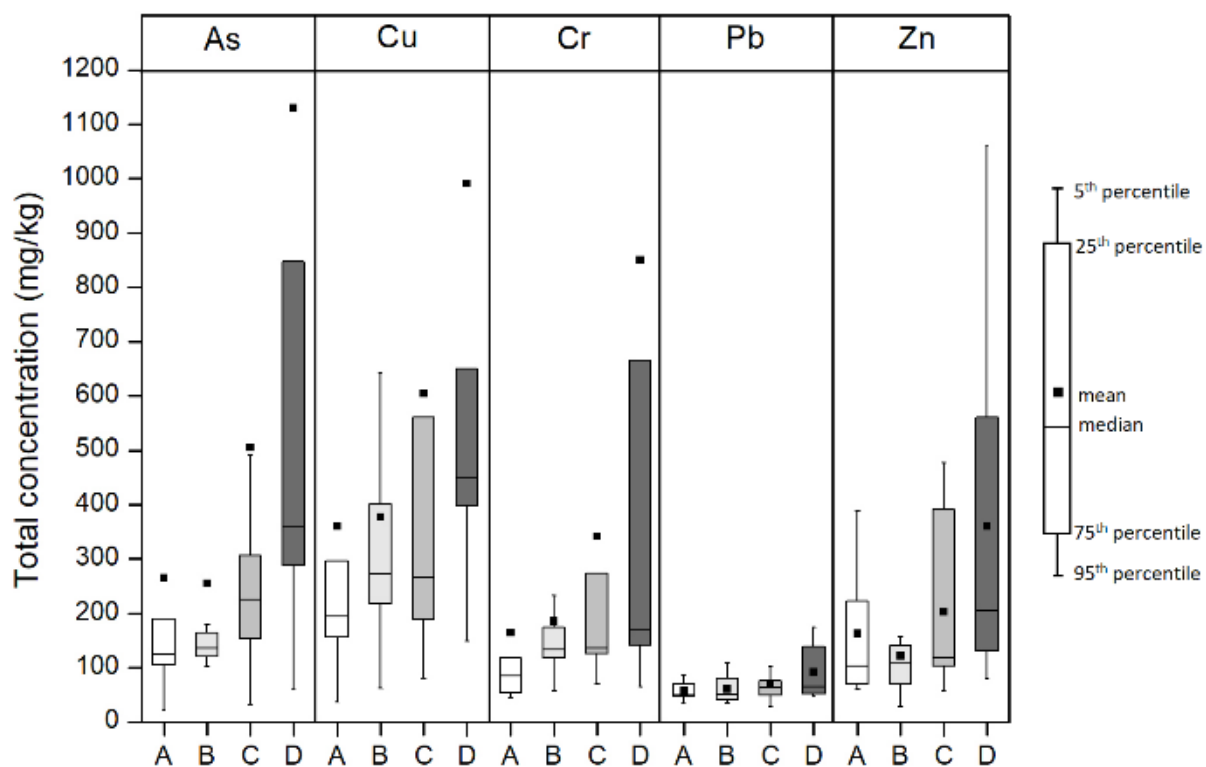


Figure 3-1: Boxplot of total metal(loid)s concentrations in different particle sizes of soil samples (n=10). A : < 2 mm, B : 250-90 µm, C : 90-20 µm, D : < 20 µm. The outliers are not shown.

Table 1: Total As, Cu, and Cr concentrations (mg/kg) (mean $\pm$ standard deviation (n=2)) in CCA-contaminated soils in < 2mm, 250-90 μ m, 90-20 μ m, and <20 μ m fractions.

Soil sample	As				Cu				Cr			
	< 2 mm ^a	250-90 μ m	90-20 μ m	< 20 μ m ^a	< 2 mm ^a	250-90 μ m	90-20 μ m	< 20 μ m ^a	< 2 mm ^a	250-90 μ m	90-20 μ m	< 20 μ m ^a
S1	78 $\pm$ 4.7	130 $\pm$ 8.2	225 $\pm$ 6.0	435 $\pm$ 3.2	103 $\pm$ 5.4	331 $\pm$ 17	495 $\pm$ 3.4	650 $\pm$ 28	45 $\pm$ 5.0	118 $\pm$ 0.6	136 $\pm$ 14	166 $\pm$ 1.0
S2	190 $\pm$ 6.8	180 $\pm$ 1.1	306 $\pm$ 3.8	847 $\pm$ 106	204 $\pm$ 3.4	258 $\pm$ 7.8	262 $\pm$ 6.9	454 $\pm$ 31	84 $\pm$ 0.2	175 $\pm$ 3.5	273 $\pm$ 15	665 $\pm$ 32
S3	138 $\pm$ 2.3	149 $\pm$ 0.9	153 $\pm$ 7.9	405 $\pm$ 6.2	194 $\pm$ 25.0	272 $\pm$ 8.8	189 $\pm$ 4.8	402 $\pm$ 0.0	98 $\pm$ 3.6	174 $\pm$ 9.4	131 $\pm$ 10	324 $\pm$ 23
S4	119 $\pm$ 2.0	102 $\pm$ 0.4	105 $\pm$ 0.5	167 $\pm$ 0.9	199 $\pm$ 0.3	219 $\pm$ 1.2	172 $\pm$ 4.9	188 $\pm$ 9.0	117 $\pm$ 7.2	173 $\pm$ 2.6	126 $\pm$ 15	228 $\pm$ 8.0
S5	130 $\pm$ 5.9	135 $\pm$ 2.9	208 $\pm$ 7.9	340 $\pm$ 6.5	155 $\pm$ 1.0	180 $\pm$ 8.9	266 $\pm$ 2.3	448 $\pm$ 3.7	54 $\pm$ 1.3	60 $\pm$ 2.3	83 $\pm$ 0.6	121 $\pm$ 0.3
S6	125 $\pm$ 11	151 $\pm$ 4.7	254 $\pm$ 4.8	288 $\pm$ 3.0	296 $\pm$ 30	402 $\pm$ 1.9	560 $\pm$ 16	517 $\pm$ 11	80 $\pm$ 12	133 $\pm$ 3.0	159 $\pm$ 17	142 $\pm$ 0.5
S7	368 $\pm$ 21	164 $\pm$ 0.9	491 $\pm$ 1.4	2536 $\pm$ 89	1190 $\pm$ 22	642 $\pm$ 38	1493 $\pm$ 63	3797 $\pm$ 15	542 $\pm$ 2.7	232 $\pm$ 8.5	798 $\pm$ 41	3815 $\pm$ 403
S8	1372 $\pm$ 51	1397 $\pm$ 69	3047 $\pm$ 0.8	5857 $\pm$ 95	1046 $\pm$ 18	1097 $\pm$ 32	2223 $\pm$ 53	2906 $\pm$ 158	470 $\pm$ 2.1	616 $\pm$ 14	1491 $\pm$ 33	2804 $\pm$ 94
S9	107 $\pm$ 9.5	120 $\pm$ 8.1	229 $\pm$ 3.0	360 $\pm$ 4.1	181 $\pm$ 16	314 $\pm$ 2.0	307 $\pm$ 20	398 $\pm$ 4.6	105 $\pm$ 14	119 $\pm$ 3.5	149 $\pm$ 16	169 $\pm$ 2.9
S10	20 $\pm$ 2.4	28 $\pm$ 0.2	32 $\pm$ 0.8	59 $\pm$ 1.4	36 $\pm$ 1.5	62 $\pm$ 2.9	81 $\pm$ 0.5	148 $\pm$ 0.4	48 $\pm$ 3.6	57 $\pm$ 1.6	70 $\pm$ 1.1	65 $\pm$ 2.1

^a from Gosselin and Zagury (2020).

3.8.2 Physico-chemical properties of soil fractions

The range of pH values across all studied soil fractions was narrow, varying between 6.91 and 8.36 (Table 2). Total carbon content (TC), TOC and CEC values tended to increase with decreasing particle size in the 10 CCA-contaminated soils (Table 2). TOC was variable and ranged between 0.5 and 8 % with higher values observed in smaller fractions of soil S8. The CEC was strongly correlated to the TOC. This correlation was stronger in particle size 90-20 μm ($r^2 = 0.92$, $p < 0.005$) than in the 250-90 μm ($r^2 = 0.78$, $p < 0.005$). Previous studies with CCA-contaminated soils also reported that organic matter content increases CEC (Balasoiu et al., 2001; Pouschat and Zagury, 2006, 2008).

3.8.3 Bioaccessibility

Because the bioaccessibility expressed as a percentage is directly influenced by the total concentration of metal, it is important to also calculate the bioaccessible (BAC) concentration (mg/kg) in samples. Bioaccessible concentration reveals the amount of metal solubilized in simulated human fluids, while percent bioaccessibility can be useful to compare the solubility behavior of metals. Therefore, in the present study, results are presented in terms of percent bioaccessibility (%) and in terms of bioaccessible concentration (mg/kg). Bioaccessibility results in mg/kg are presented in Appendix A (Tables A.2-A.6). Low recovery values for Cr, Pb and Zn using GS impede the use of these results in the analysis of inhalation bioaccessibility (Gosselin and Zagury, 2020).

Although the oral bioaccessibility was measured in both the gastric and gastrointestinal phases using the IVG method, most attention was given to the gastrointestinal phase (GI), since the GI phase better reflects in vivo conditions (Kelley et al., 2002) and most of metal(loid)s absorption occurs in the epithelium of the intestine (Turner and Ip, 2007). In the present work, studied metals showed a reduction in bioaccessible concentrations from stomach to intestine phase (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$) in the order: $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As}$. This decrease is commonly reported in oral bioaccessibility studies, since the lower pH in the gastric phase (1.8) might lead to a larger liberation of contaminants, and an increase of pH in the gastrointestinal phase (5.5) decreases the solubility of metals (Oomen et al., 2002; Goix et al., 2016; Li et al., 2020).

Table 2: Physicochemical properties (mean $\pm$ standard deviation (n=2)) of different fractions of CCA-contaminated soil samples.

Soil	pH			TC (%)				TOC (%)				CEC (meq / 100g)		
sample	< 2 mm ^a	250-90 μ m	90-20 μ m	< 2 mm ^a	250-90 μ m	90-20 μ m	< 20 μ m ^a	< 2 μ m	250-90 μ m	90-20 μ m	< 20 μ m ^a	< 2 mm ^a	250-90 μ m	90-20 μ m
S1	7.80 $\pm$ 0.06	7.52 $\pm$ 0.02	7.40 $\pm$ 0.02	7.2	5.0	7.5	9.0 $\pm$ 0.1	0.5	0.8	1.2	1.2 $\pm$ 7.1	6.2 $\pm$ 1.4	12.2 $\pm$ 1.0	14.7 $\pm$ 0.6
S2	7.07 $\pm$ 0.07	7.11 $\pm$ 0.02	7.11 $\pm$ 0.02	4.4	3.7	4.6	7.6 $\pm$ 1.4	2.8	2.8	3.2	5.1 $\pm$ 3.1	24.8 $\pm$ 0.9	29.6 $\pm$ 0.1	33.0 $\pm$ 0.1
S3	7.14 $\pm$ 0.00	7.39 $\pm$ 0.02	7.46 $\pm$ 0.01	4.8	4.2	3.2	6.7 $\pm$ 1.5	2.5	1.7	1.8	4.2 $\pm$ 1.5	18.1 $\pm$ 1.1	20.9 $\pm$ 0.4	20.3 $\pm$ 0.3
S4	8.02 $\pm$ 0.33	7.91 $\pm$ 0.03	7.97 $\pm$ 0.02	4.6	5.1	4.8	4.1 $\pm$ 0.5	2.8	3.2	2.9	2.9 $\pm$ 0.2	41.4 $\pm$ 0.9	40.8 $\pm$ 0.9	39.6 $\pm$ 0.5
S5	7.06 $\pm$ 0.09	8.07 $\pm$ 0.04	7.55 $\pm$ 0.02	4.1	3.3	6.1	8.7 $\pm$ 0.3	1.6	2.4	1.6	2.3 $\pm$ 0.3	20.4 $\pm$ 0.3	21.7 $\pm$ 1.2	32.6 $\pm$ 0.9
S6	7.33 $\pm$ 0.04	7.88 $\pm$ 0.01	7.70 $\pm$ 0.04	3.1	3.4	5.8	6.9 $\pm$ 3.0	0.9	0.8	3.6	4.0 $\pm$ 0.7	23.9 $\pm$ 0.9	25.3 $\pm$ 0.9	52.9 $\pm$ 0.6
S7	7.32 $\pm$ 0.10	8.36 $\pm$ 0.04	8.13 $\pm$ 0.01	3.5	1.1	3.0	7.8 0.5	1.8	0.7	1.7	5.0 $\pm$ 2.9	23.6 $\pm$ 3.0	9.4 $\pm$ 1.1	24.6 $\pm$ 0.4
S8	6.91 $\pm$ 0.06	7.60 $\pm$ 0.02	7.53 $\pm$ 0.02	3.1	4.8	9.7	12.1 $\pm$ 5.3	1.1	3.3	6.1	8.3 $\pm$ 1.6	33.6 $\pm$ 1.8	49.1 $\pm$ 0.5	77.2 $\pm$ 1.5
S9	7.78 $\pm$ 0.07	8.03 $\pm$ 0.03	8.02 $\pm$ 0.03	7.5	5.9	8.6	9.8 $\pm$ 0.1	1.2	1.4	1.8	1.9 $\pm$ 0.7	8.9 $\pm$ 1.0	15.8 $\pm$ 1.3	14.7 $\pm$ 1.1
S10	7.83 $\pm$ 0.11	8.23 $\pm$ 0.04	8.09 $\pm$ 0.01	7.9	8.6	8.1	6.9 $\pm$ 0.0	0.5	0.4	0.4	0.6 $\pm$ 3.8	4.2 $\pm$ 0.1	10.7 $\pm$ 1.6	8.9 $\pm$ 0.2

^a from Gosselin and Zagury (20

3.8.3.1 Arsenic bioaccessibility

Oral and inhalation results of As BAC (%) are presented in Table 3. Oral As BAC (%) values (IVG-GI) ranged between 15.7 ± 0.3 and 44.5 ± 0.6 %. Oral As BAC (%) decreases with the decrease of particle size (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$). Ljung et al. (2006) also reported a decrease in As BAC (%) when decreasing particle size, from 28.7% in the fraction < 4 mm to 16.1% in the fraction < 50 μm . Reduced oral As BAC (%) in smaller particles could be due to the presence of secondary minerals in this fraction, since finer particles usually contain more clay minerals and oxy-hydroxides that act as strong adsorbent of metal(loid)s (Yu and Li, 2011; Dehghani et al., 2018),

As reported by Pouschat and Zagury (2006) and Girouard and Zagury (2009), the As BAC (%) in CCA- contaminated soils was not correlated with total As concentration ($r^2 < 0.19$) using the IVG method. One important factor that controls As BAC in soils is the amount of Fe oxides, due to the strong affinity As has with Fe oxides (Girouard and Zagury 2009; Li et al., 2015). The Fe oxides are dissolved in the gastric phase because of the low pH (1.8) but in the intestinal phase, the higher pH (5.5) can precipitate the dissolved Fe, adsorbing As in the process. Therefore, the considerable difference between gastric and gastrointestinal As BAC (%) values in the samples S5 90-20 μm (G: 44.2 ± 2.2 %, GI: 29.7 ± 0.7 %) and in S8 90-20 μm (G: 29.1 ± 5.5 %, GI: 15.7 ± 0.3 %), could be explained by the presence of Fe oxides in these samples.

The oral As BAC (mg/kg) in different soil fractions (250-90 μm and 90-20 μm , Table A.2) was strongly correlated to total arsenic concentration (mg/kg) ($r^2 > 0.98$, $p < 0.05$). Even if the average As concentration in particle size 90-20 μm was almost the double of the one measured in fraction 250-90 μm (505 compared to 255 mg/kg), the average oral As BAC (mg/kg) was not significantly different (Wilcoxon signed-rank test, $p > 0.05$) in both fractions (96.8 compared to 88.2 mg/kg). This suggests that the oral As BAC (mg/kg) was not impacted by particle size. Meunier et al. (2011a) compared particles < 45 μm and < 250 μm and reported total As concentrations of 36,000 mg/kg and 17,000 mg/kg, and oral As BAC of 2500 and 1200 mg/kg for the Glycine method, and 2200 to 960 mg/kg for PBET. Hence the average total concentration increased in smaller fractions in a similar way for both studies, however in the present study oral As BAC (mg/kg) using the IVG method did not follow the same trend.

Interestingly, the values of As BAC (mg/kg) in oral tests and inhalation test using GS (Table A.2) were close and strongly correlated with each other ($r^2 > 0.95$, $p < 0.05$). Oral IVG-GI (250-90 μm), IVG-GI (90-20 μm) and inhalation results from GS ($< 20 \mu\text{m}$) presented average values of 88.2, 96.8 and 103 mg/kg. However, the inhalation As BAC (mg/kg) in ALF (average of 523 mg/kg) was 5-fold greater than in GS (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$).

Table 3: As bioaccessibility (% , mean $\pm$ standard deviation (n=2)) in simulated gastrointestinal solutions (IVG method) and in artificial lung fluids (GS and ALF solutions).

Soil sample	250-90 μm			90-20 μm			< 20 μm	
	IVG - G		IVG - GI	IVG - G		IVG - GI	GS ^a	ALF ^a
S1	40.0	$\pm$ 0.3	37.2 $\pm$ 0.7	34.0	$\pm$ 3.0	27.3 $\pm$ 1.4	13.9	48.9
S2	34.1	$\pm$ 0.3	32.3 $\pm$ 0.3	21.1	$\pm$ 4.3	20.4 $\pm$ 1.7	8.1	43.3
S3	20.9	$\pm$ 0.4	22.5 $\pm$ 1.4	18.6	$\pm$ 2.0	18.2 $\pm$ 1.0	7.5	33.5
S4	21.7	$\pm$ 0.5	21.1 $\pm$ 0.5	18.1	$\pm$ 1.1	17.1 $\pm$ 1.5	10.9	35.9
S5	45.6	$\pm$ 1.3	42.9 $\pm$ 1.3	44.2	$\pm$ 2.2	29.7 $\pm$ 0.7	16.3	60.4
S6	45.6	$\pm$ 2.2	44.5 $\pm$ 0.6	28.8	$\pm$ 5.6	27.3 $\pm$ 2.0	22.2	85.4
S7	27.6	$\pm$ 3.6	34.9 $\pm$ 3.3	29.1	$\pm$ 2.5	27.6 $\pm$ 1.0	6.6	34.4
S8	37.8	$\pm$ 1.6	36.1 $\pm$ 0.5	29.1	$\pm$ 5.5	15.7 $\pm$ 0.3	8.9	50.4
S9	18.8	$\pm$ 7.2	21.5 $\pm$ 6.1	19.7	$\pm$ 5.6	17.0 $\pm$ 3.3	9.5	40.8
S10	29.5	$\pm$ 0.0	23.7 $\pm$ 10.5	25.5	$\pm$ 2.3	29.0 $\pm$ 0.4	17.0	55.6

^a from Gosselin and Zagury (2020).

3.8.3.2 Copper bioaccessibility

Oral Cu BAC (%) values (IVG-GI) ranged from 36.4 ± 3.0 to 59.8 ± 1.5 % (Table 4). Copper bioaccessibility in both particle sizes decreased by 13% on average from the gastric to the gastrointestinal phase (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$). No evidence of the impact of particle size on average oral Cu BAC (%) was found when comparing particles of size 250-90 (49.8 ± 6.4 %) with 90-20 μm (49.0 ± 8.4 %) (Wilcoxon signed-rank test, $p > 0.05$). Likewise, Madrid et al. (2008) measured similar values for Cu bioaccessibility in different fractions of soil. Oral Cu BAC (%) was not correlated with total Cu concentration ($r^2 < 0.17$, $p > 0.24$).

Oral Cu BAC (mg/kg) (Table A.3) in different soil fractions (250-90 μm and 90-20 μm) was strongly correlated to total Cu concentration (mg/kg) ($r^2 > 0.94$, $p < 0.005$) but no significant difference in Cu BAC (mg/kg) was observed (Wilcoxon signed-rank test, $p > 0.05$) when comparing the fraction 250-90 μm with the fraction 90-20 μm .

Table 4: Cu bioaccessibility (% , mean $\pm$ standard deviation (n=2)) in simulated gastrointestinal solutions (IVG method) and in artificial lung fluids (GS and ALF solutions).

Soil sample	250-90 μm						90-20 μm						< 20 μm	
	IVG - G			IVG - GI			IVG - G			IVG - GI			GS ^a	ALF ^a
S1	80.1	$\pm$	2.7	59.2	$\pm$	1.5	72.8	$\pm$	6.0	58.4	$\pm$	5.3	6.9	80.8
S2	62.5	$\pm$	3.8	45.5	$\pm$	0.2	50.0	$\pm$	6.2	38.8	$\pm$	0.9	3.7	82.2
S3	58.4	$\pm$	5.2	51.5	$\pm$	1.4	62.8	$\pm$	8.4	51.7	$\pm$	0.2	2.7	73.8
S4	52.5	$\pm$	0.1	38.8	$\pm$	0.9	52.8	$\pm$	4.1	40.7	$\pm$	1.5	1.6	72.4
S5	73.5	$\pm$	2.4	56.0	$\pm$	0.2	81.4	$\pm$	6.5	56.8	$\pm$	3.4	3.9	78.3
S6	70.4	$\pm$	3.5	53.8	$\pm$	2.2	48.7	$\pm$	6.7	41.4	$\pm$	1.1	2.9	85.9
S7	42.3	$\pm$	6.3	51.9	$\pm$	2.4	57.9	$\pm$	1.8	52.1	$\pm$	1.9	4.5	80.1
S8	67.4	$\pm$	6.8	49.8	$\pm$	2.0	56.6	$\pm$	10.5	36.4	$\pm$	3.0	2.2	80.1
S9	42.2	$\pm$	17.9	39.4	$\pm$	6.4	63.3	$\pm$	17.6	54.3	$\pm$	7.9	3.9	74.2
S10	70.0	$\pm$	3.0	52.5	$\pm$	1.3	77.7	$\pm$	1.6	59.8	$\pm$	1.5	3.7	76.8

^a from Gosselin and Zagury (2020).

3.8.3.3 Chromium bioaccessibility

No correlation was found between total Cr concentration and oral Cr BAC (%) (IVG-GI) ($r^2 < 0.11$, $p > 0.36$). Oral Cr BAC (%) ranged between < 0.1 and $8.0 \pm 0.1\%$ (Table 5). In a previous study on CCA-contaminated soils using samples $< 300 \mu\text{m}$, oral Cr BAC (%) values ranged between < 0.3 and 33 (Pouschat and Zagury, 2008).

Differences between mean Cr BAC (%) in particles 250-90 and 90-20 μm were statistically significant (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$), showing a higher value in the 90-20 μm particle size fraction. Moreover, the average oral Cr BAC (%) and mg/kg) was approximately 4-fold greater in this fraction when compared to the 250-90 μm particle size fraction. Li et al. (2020) likewise applied the IVG method to extract soil samples and observed Cr bioaccessibility increasing when

decreasing particle size (250-50 μm : 0.3 %, 50-5 μm : 1.2 %). Overall, oral Cr BAC (%) was the lowest among all metal(loid)s in the present study. Ma et al. (2019) also found that Cr bioaccessibility (0.98 to 3.46 %) was the lowest when analyzing a group of 6 metals. Conversely, inhalation Cr BAC (%) was higher and ranged between 19.6 to 73.0 % when using ALF solution (Table 5).

Table 5: Cr bioaccessibility (% , mean $\pm$ standard deviation (n=2)) in simulated gastrointestinal solutions (IVG method) and in artificial lung fluids (GS and ALF solutions).

Soil sample	250-90 μm				90-20 μm				< 20 μm	
	IVG - G		IVG - GI		IVG - G		IVG - GI		GS ^a	ALF ^a
S1	20.0	± 8.6	< 0.2 ^b		18.8	± 0.1	2.4	± 0.6	3.6	37.7
S2	11.0	± 6.2	4.2	± 1.5	3.8	± 0.4	0.2	± 0.2	0.8	22.5
S3	15.1	± 9.3	< 0.1 ^b		4.3	± 0.4	3.0	± 0.4	0.9	19.6
S4	7.6	± 0.0	< 0.1 ^b		9.9	± 1.7	3.5	± 0.1	0.9	23.1
S5	14.6	± 0.3	0.1	± 0.0	26.6	± 0.7	6.2	± 4.8	2.5	54.8
S6	4.4	± 0.7	< 0.2 ^b		6.4	± 2.6	6.3	± 0.4	1.1	73.0
S7	5.4	± 0.6	3.9	± 1.4	8.7	± 0.5	3.1	± 0.2	0.2	25.0
S8	7.2	± 0.4	1.3	± 0.1	7.3	± 1.6	1.9	± 0.1	0.2	26.1
S9	0.1	± 0.0	< 0.1 ^b		19.7	± 9.5	8.0	± 0.1	0.1	31.6
S10	4.1	± 0.5	< 0.3 ^b		25.4	± 7.9	4.1	± 3.7	0.9	32.3

^a from Gosselin and Zagury (2020).

^b a value of DL/2 was used to calculate bioaccessibility percentages when bioaccessible concentration was below detection

Resembling As and Cu, oral Cr BAC (mg/kg) in different size fractions (250-90 and 90-20 μm) was correlated to total Cu concentration (mg/kg) ($r^2 = 0.45$, $p < 0.05$ for 250-90 μm and $r^2 = 0.78$, $p < 0.005$ for size 90-20 μm). Oral BAC (mg/kg) ranged between and < 0.3 and 27.7 mg/kg (Table A.4). The fraction 90-20 μm presented an average Cr BAC (mg/kg) 4-fold greater than the fraction 250-90 μm (9.5 and 2.6 mg/kg, respectively) (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$), suggesting that oral Cr BAC (expressed in mg/kg) is influenced by particle size. Gastric Cr BAC (mg/kg) was

significantly higher (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$) than gastrointestinal Cr BAC (mg/kg) in both fractions tested.

3.8.3.4 Lead bioaccessibility

Oral Pb BAC (%) significantly decreased from gastric to gastrointestinal phase (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$) in both fractions (Table A.7). In the G phase, Pb BAC ranged from 4.1 ± 1.2 to 59.1 ± 4.3 % in the 250-90 μm fraction and from 16.6 ± 5.5 to 81.3 ± 14.2 % in the 90-20 μm fraction. In the GI phase, Pb BAC ranged from < 0.9 to 45.4 ± 1.2 % for the 250-90 μm particle size, with a mean value of 15.1 ± 13.9 %. In the particle size 90-20 μm it ranged from < 0.9 to 53.4 ± 7.3 %, with a mean value of 19.1 ± 18.3 % (Table A.7). Considering GI phase, no significant difference was observed in oral Pb BAC (%) between particle size 250-90 and 90-20 μm (Wilcoxon signed-rank test, $p > 0.05$).

Other studies also observed a similar reduction of soil-bound Pb bioaccessibility from gastric to gastrointestinal phase using various physiologically based bioaccessibility tests (Ruby et al., 1996; Schroder et al., 2004; Juhasz et al., 2009; Juhasz et al., 2011). The higher bioaccessibility in the gastric phase could be due to the presence of Fe oxyhydroxides in the soils, which would release associated Pb under very acidic conditions (Smith et al., 2011, Reis et al., 2014).

Inhalation bioaccessibility assessment using ALF yielded Pb BAC (%) ranging from 12.2 to 65.0 %, with an average of 37.8% (Table A.7). Pb was the only element studied that was occasionally more bioaccessible via ingestion than via inhalation. Determination of soil properties specifically affecting Pb solubility such as chloride content, could help explain why S1 and S9 presented higher oral than inhalation (ALF) bioaccessibilities.

Unlike As, Cu, Cr, and Zn, Pb BAC (mg/kg) (Table A.5) was not significantly correlated with total Pb concentration. No significant difference (Wilcoxon signed-rank test, $p > 0.05$) was found between particles 90-20 and 250-90 μm in Pb BAC (mg/kg). The average oral Pb BAC (mg/kg) in soil fraction 90-20 μm was 11.1 ± 10.4 mg/kg whereas in soil fraction 250-90 μm the average Pb BAC was 7.5 ± 6.5 mg/kg.

3.8.3.5 Zinc bioaccessibility

Zinc BAC (%) decreased significantly from G to GI phase, from 36.0 ± 14.0 to 8.9 ± 8.8 % on average in the fraction 90-20 μm (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$) (Table A.8.). In the fraction 250-90 μm a similar trend in decreasing bioaccessibility from the gastric to gastrointestinal phase was observed (from 37.7 ± 23.3 to 6.7 ± 7.3 %) (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$). Percentage bioaccessible Zn in oral tests ranged between < 0.1 and 23.7 ± 3.3 %, with an average of 6.7 ± 7.3 % for particle size 250-90 μm and 8.9 ± 8.8 % for particle size 90-20 μm . No significant difference was observed in oral Zn BAC (%) between tested particle sizes (Wilcoxon signed-rank test, $p < 0.05$). Inhalation tests using ALF yielded Zn BAC (%) ranging from 21.5 to 90.9%, with an average of 54.8% (Table A.8.).

Oral Zn BAC (mg/kg) (Table A.6) in different size fractions (250-90 and 90-20 μm) presented a good correlation with total Zn concentration (mg/kg) ($r^2 > 0.46$, $p < 0.05$). Zn BAC in GI phase was below detection limits in 7 out of 20 samples, suggesting that Zn precipitated in the intestinal solution. Turner and Ip (2007) observed the same phenomena using the PBET method. There was no significant difference (Wilcoxon signed-rank test, $p > 0.05$) when comparing oral Zn BAC (mg/kg) in particles sizes 250-90 μm and 90-20 μm .

3.8.4 Influence of soil properties on bioaccessibility

Considering the narrow pH range in the CCA-contaminated soils collected, it was not deemed appropriate to assess the influence of soil pH on oral bioaccessibility. Organic matter content (TOC) presented a good correlation with total metal content in the particle size < 20 μm for the 5 studied metal(loid)s (As: $r^2 = 0.70$, $p < 0.005$; Cu: $r^2 = 0.44$, $p < 0.05$; Cr: $r^2 = 0.49$, $p < 0.05$; Pb: $r^2 = 0.56$, $p < 0.05$; and Zn: $r^2 = 0.41$, $p < 0.005$) as well as a good correlation with total metal content in particle size 90-20 μm for 4 out of 5 metal(loid)s (As: $r^2 = 0.66$, $p < 0.005$; Cu: $r^2 = 0.44$, $p < 0.05$; Cr: $r^2 = 0.52$, $p < 0.05$; and Pb: $r^2 = 0.51$, $p < 0.05$). The only element to show a significant correlation between total metal content and TOC in the coarser fraction 250-90 μm was Pb ($r^2 = 0.52$, $p < 0.05$). The CEC was correlated with total metal(loid)s content for As, Cu, and Cr in the fraction 90-20 μm (As: $r^2 = 0.61$, $p < 0.05$; Cu: $r^2 = 0.44$, $p < 0.05$; Cr: $r^2 = 0.47$, $p < 0.05$) and for As, Cr, and Pb in the fraction 250-90 μm (As: $r^2 = 0.48$, $p < 0.05$; Cr: $r^2 = 0.48$, $p < 0.05$; Pb: $r^2 =$

0.57, $p < 0.05$). These results suggest that TOC content and CEC have more influence on CCA components retention by soils in smaller than in larger particle sizes. CEC was not measured in the particle size fraction $< 20 \mu\text{m}$.

The oral As BAC (mg/kg) in particle size fraction 250-90 μm showed a good correlation with CEC ($r^2 = 0.46$, $p < 0.05$) and not TOC, whereas the As BAC (mg/kg) in particle size 90-20 μm was significantly correlated with CEC ($r^2 = 0.61$, $p < 0.05$) and TOC ($r^2 = 0.64$, $p < 0.05$). It must be noted that As BAC (mg/kg) in inhalation tests using ALF ($r^2 = 0.68$, $p < 0.005$) and GS ($r^2 = 0.67$, $p < 0.005$) were also strongly correlated with TOC. Therefore, an increase of soil organic matter content might entail an increase in As bioaccessibility (mg/kg) when humans are exposed (via ingestion, inhalation or inhalation followed by ingestion) to particles smaller than 90 μm originating from CCA-contaminated soils. It is known that organic matter can act as an electron shuttle (Redman et al., 2002) and contribute to the oxidation of As(III) to a less toxic and more mobile species: As(V) (Meunier et al., 2011b). More specifically, previous work on the influence of organic carbon content on As mobility in CCA-contaminated soils showed that an increase in dissolved organic carbon content promoted both As(V) and As(III) solubilization in soils (Dobran and Zagury, 2006). However, Cr, Cu, Pb, and Zn oral bioaccessibilities (mg/kg) were not significantly correlated to CEC nor TOC.

Oral bioaccessibility expressed as a percentage in the 90-20 μm fraction showed a good negative correlation with CEC and TOC only for Pb and Cu. Lead BAC (%) was correlated with CEC ($r^2 = 0.41$, $p < 0.05$) and TOC ($r^2 = 0.40$, $p < 0.05$). Compared to Pb, Cu BAC (%) presented a stronger negative correlation with CEC ($r^2 = 0.67$, $p < 0.005$) and TOC ($r^2 = 0.80$, $p < 0.005$). Pouschat and Zagury (2008) also found that Cu BAC (%) in the gastrointestinal phase was influenced by CEC ($r^2 = 0.51$, $p < 0.01$) and TOC ($r^2 = 0.64$, $p < 0.01$) in CCA-contaminated soils collected near in-service treated utility poles. Organic matter in CCA-contaminated soils has also been shown to potentially reduce Cu mobility (evaluated using chemical extractions) in particles $< 75 \mu\text{m}$ (Balasoiu et al., 2001). Sample S8 strongly illustrates this trend, as the fraction 90-20 μm exhibits the highest Cu concentration ($2223 \pm 53 \text{ mg/kg}$) and TOC (6.1 %) (Tables 1 and 2) but is also the sample that presented the lowest Cu BAC (%) in IVG-GI ($36.4 \pm 3.0\%$) (Table 4).

3.8.5 Inhalation versus oral bioaccessibility

Bioaccessibility of studied metal(loid)s using the different synthetic fluids and particle sizes is presented in Fig. 2. The 5 metal(loid)s investigated in order of most to least bioaccessible (mg/kg) using ALF solution were: Cu > As > Zn > Cr > Pb. The order was slightly different when inhalation bioaccessibility was expressed as a percentage (Cu > Zn > As > Pb $\approx$ Cr). When using GS solution, the inhalation bioaccessibility (mg/kg and %) was: As > Cu. Higher bioaccessibility in ALF compared to GS is in agreement with previous studies (Wiseman, 2015; Goix et al., 2016; Guney et al., 2017; Li et al., 2020) since the lower pH (4.5) in ALF solution enhance metals' solubilization better than in GS solution (pH=7.4). Li et al. (2020) recently found that Cu and Zn were also the most bioaccessible metals in alkaline urban soils using ALF in particle size 5-1 μ m (Cu (75.5%) > Zn (40.7%) > Pb (40.5%) > Cr (24.2%) > As (10.8%)).

Metal(loid)s bioaccessible concentration using IVG method showed the following trend: Cu > As > Zn > Pb > Cr and decreased in the order: Cu > As > Pb > Zn > Cr when expressed as a percentage,

Previous studies on oral bioaccessibility (using the simplified bioaccessibility extraction test) of metals also reported that Cr was the least soluble metal when compared with Cu, Pb, and Zn in urban garden and playground soils (De Miguel et al., 2012; Izquierdo et al., 2015; Luo et al., 2012). All studied metal(loid)s presented higher inhalation bioaccessibility (mg/kg and %) when extracted in ALF than in gastrointestinal simulated fluids, however, solubility of metal(loid)s in GS presented the lowest values. Mean results of bioaccessibility (mg/kg and %) can be found in Appendix A (Tables A.9 and A.10).

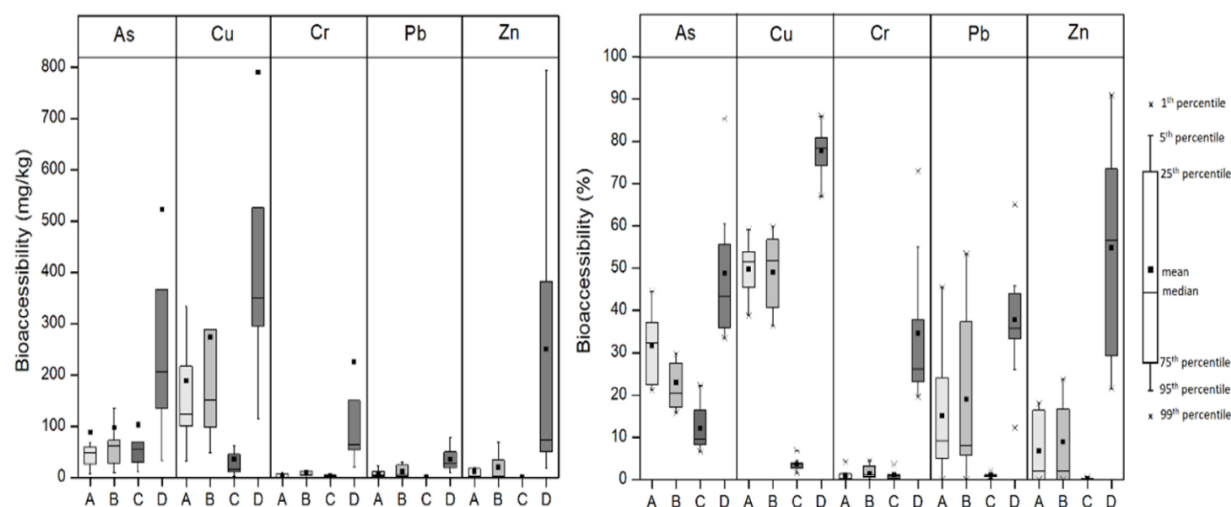


Figure 2: Boxplot of bioaccessibility (mg/kg and %) of metal(loid)s in different particle size of soil samples (n=10) using different methods. A = IVG-GI (250-90 μm), B = IVG-GI (90-20 μm), C = GS (< 20 μm), D = ALF (< 20 μm). The outliers are not shown in the boxplot of bioaccessibility (mg/kg).

3.9 Conclusions

Results showed that soils collected near CCA-treated utility poles in service present high concentration of potentially harmful metal(loid)s in all studied fractions. Concentrations of metal(loid)s increased with decreasing soil particle size. Organic matter content played an important role, given that a high TOC content increased the soil total metal content in the fine fraction of soils (90-20 and < 20 μm), although this impact was apparent for Pb only in the coarser fraction (250-90 μm). The bioaccessible fraction (%) was not correlated with total metal concentration for any of the physiologically-based extraction fluids used (IVG, GS and ALF). Average bioaccessibility values (mg/kg and %) in ALF and IVG suggest that metal(loid)s would be more bioavailable if inhaled than ingested. Among the studied metals, Cu presented the highest concentration in different particle sizes except in particles < 20 μm , where As concentrations were slightly higher. Copper was also the most bioaccessible metal (mg/kg and %) using IVG and ALF solutions. This suggests that this metal should be carefully studied in human health risk assessment following exposure to CCA-contaminated soils.

Besides the fact that smaller particles have a higher metal content, they possibly adsorb some metals better than the larger particles, therefore reducing the bioaccessibility in smaller particle size. In fact, oral As bioaccessibility (%) decreased when reducing particle size. However, oral Cr bioaccessibility (mg/kg and %) increased when decreasing particle size and Cu BAC (mg/kg and %) was not influenced by particle size. Therefore, the present study indicates that the influence of particle size fraction on oral bioaccessibility is metal(loid)-dependent.

In the studied soils, TOC content significantly reduced Cu bioaccessibility (%) in both inhalation and ingestion tests whereas organic matter content increased As bioaccessibility (mg/kg) in both inhalation (< 20 μm) and ingestion tests (90-20 μm fraction). These results tend to confirm that particle size is not the only factor controlling metal(loid)s bioaccessibility. Therefore, future research should assess metal(loid)s speciation and mineralogy in addition to physico-chemical properties of soils in all particle size fractions.

3.10 Acknowledgements

The corresponding author acknowledges the financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) obtained via the Discovery Grant Program (Application Number: RGPIN-2016-06430). The authors also acknowledge the technical support provided by Manon Leduc, Jérôme Leroy and Lan Huong Tran. The authors declare no competing financial interest.

3.11 Appendix A. Supplementary data

Table A.1: Total Pb and Zn concentrations (mg/kg) in different particle size fractions of CCA-contaminated soil samples.

Soil sample	Pb				Zn			
	< 2 mm ^a	250-90 µm	90-20 µm	< 20 µm ^a	< 2 mm ^a	250-90 µm	90-20 µm	< 20 µm ^a
S1	49 ± 0.4	49 ± 0.6	49 ± 0.8	52 ± 2.0	61 ± 6.2	107 ± 1.9	143 ± 1.1	207 ± 1.5
S2	86 ± 1.2	95 ± 1.7	102 ± 4.1	170 ± 7.7	388 ± 5.3	347 ± 1.4	477 ± 15	832 ± 26
S3	33 ± 1.0	40 ± 3.0	27 ± 0.5	47 ± 0.2	120 ± 10	125 ± 1.4	108 ± 4.3	259 ± 3.4
S4	76 ± 5.1	81 ± 1.2	69 ± 1.4	89 ± 3.4	181 ± 0.3	157 ± 4.5	144 ± 7.4	205 ± 5.0
S5	46 ± 0.7	35 ± 3.4	50 ± 0.6	63 ± 2.1	70 ± 0.8	37 ± 2.4	56 ± 1.9	79 ± 1.1
S6	35 ± 2.6	38 ± 0.5	40 ± 0.1	49 ± 0.3	103 ± 3.8	28 ± 2.0	117 ± 5.8	160 ± 0.1
S7	71 ± 0.7	51 ± 0.5	75 ± 5.2	139 ± 0.8	331 ± 1.8	108 ± 4.5	391 ± 33	1058 ± 42
S8	70 ± 0.2	109 ± 8.1	151 ± 0.9	174 ± 2.6	223 ± 5.9	140 ± 4.1	412 ± 17	560 ± 0.2
S9	49 ± 1.3	58 ± 0.4	66 ± 1.5	65 ± 0.7	83 ± 4.5	93 ± 1.4	103 ± 3.4	131 ± 0.7
S10	58 ± 1.5	51 ± 0.5	63 ± 0.6	70 ± 0.4	68 ± 0.6	69 ± 6.4	69 ± 0.5	107 ± 12

Results are expressed as mean ± standard deviation (n=2).

^a from Gosselin and Zagury (2020).

Table A.2: As bioaccessibility (mg/kg) in simulated gastrointestinal solutions (IVG method) and in artificial lung fluids (Gamble's and ALF solutions).

Soil sample	250-90 µm		90-20 µm		< 20 µm	
	IVG - G	IVG - GI	IVG - G	IVG - GI	GS ^a	ALF ^a
S1	51.9 ± 0.4	48.2 ± 0.9	76.6 ± 6.8	61.5 ± 3.1	60.6 ± 1.2	212.9 ± 1.0
S2	61.5 ± 0.6	58.3 ± 0.6	66.3 ± 11.4	63.6 ± 6.4	69.0 ± 0.4	366.4 ± 4.1
S3	31.1 ± 0.5	33.5 ± 2.0	28.4 ± 3.1	27.9 ± 1.5	30.4 ± 0.4	135.6 ± 3.1
S4	22.1 ± 0.5	21.5 ± 0.5	18.9 ± 1.2	17.8 ± 1.5	18.2 ± 0.2	59.8 ± 2.3
S5	61.6 ± 1.7	58.0 ± 1.8	91.8 ± 4.5	61.7 ± 1.4	55.5 ± 2.1	205.7 ± 2.5
S6	68.9 ± 3.3	67.2 ± 0.9	73.2 ± 14.2	72.0 ± 5.1	64.1 ± 0.5	246.2 ± 0.8
S7	45.3 ± 5.9	57.4 ± 5.5	143.0 ± 12.3	135.4 ± 4.8	166.7 ± 6.7	873.6 ± 5.8
S8	528.0 ± 22.5	505.1 ± 7.4	890.8 ± 167.2	479.6 ± 10.3	521.2 ± 26.0	2950.2 ± 8.2
S9	22.6 ± 8.7	25.8 ± 7.4	45.2 ± 12.9	39.1 ± 7.6	34.2 ± 1.0	146.8 ± 0.3
S10	8.3 ± 0.0	6.6 ± 3.0	10.7 ± 0.7	9.2 ± 0.1	10.0 ± 0.3	32.7 ± 0.4

Results are expressed as mean ± standard deviation (n=2).

^a from Gosselin and Zagury (2020).

Table A.3: Cu bioaccessibility (mg/kg) in simulated gastrointestinal solutions (IVG method) and in artificial lung fluids (Gamble's and ALF solutions).

Soil sample	250-90 μm		90-20 μm		< 20 μm	
	IVG - G	IVG - GI	IVG - G	IVG - GI	GS ^a	ALF ^a
S1	265.3 $\pm$ 9.0	195.3 $\pm$ 5.1	359.8 $\pm$ 29.9	289.0 $\pm$ 26.2	45.0 $\pm$ 5.8	525.4 $\pm$ 20
S2	161.4 $\pm$ 9.9	116.7 $\pm$ 0.5	130.8 $\pm$ 16.2	101.5 $\pm$ 2.4	17.0 $\pm$ 0.0	373.8 $\pm$ 0.1
S3	158.7 $\pm$ 14.0	139.1 $\pm$ 3.9	118.6 $\pm$ 15.9	97.8 $\pm$ 0.3	10.9 $\pm$ 0.0	296.4 $\pm$ 13
S4	114.8 $\pm$ 0.2	84.9 $\pm$ 1.9	90.5 $\pm$ 7.1	69.8 $\pm$ 2.6	3.0 $\pm$ 0.0	136.3 $\pm$ 10
S5	132.0 $\pm$ 4.2	100.6 $\pm$ 0.3	216.9 $\pm$ 17.4	151.2 $\pm$ 9.1	17.5 $\pm$ 0.7	351.0 $\pm$ 0.1
S6	282.9 $\pm$ 13.9	216.5 $\pm$ 8.7	272.8 $\pm$ 37.4	232.2 $\pm$ 6.2	15.0 $\pm$ 0.1	444.3 $\pm$ 1.3
S7	271.6 $\pm$ 40.2	333.3 $\pm$ 15.5	863.5 $\pm$ 26.3	777.3 $\pm$ 29.0	169.5 $\pm$ 1.7	3039.9 $\pm$ 22
S8	740.0 $\pm$ 74.9	546.3 $\pm$ 21.6	1257.4 $\pm$ 233.8	808.4 $\pm$ 66.5	62.7 $\pm$ 0.4	2328.7 $\pm$ 4
S9	132.5 $\pm$ 56.2	123.8 $\pm$ 20.0	194.2 $\pm$ 54.1	165.7 $\pm$ 24.2	15.5 $\pm$ 0.7	295.2 $\pm$ 1.5
S10	43.2 $\pm$ 1.8	31.7 $\pm$ 0.8	62.9 $\pm$ 1.3	47.8 $\pm$ 1.2	5.5 $\pm$ 0.7	113.7 $\pm$ 0.0

Results are expressed as mean $\pm$ standard deviation (n=2).

^a from Gosselin and Zagury (2020).

Table A.4: Cr bioaccessibility (mg/kg) in simulated gastrointestinal solutions (IVG method) and in artificial lung fluids (Gamble's and ALF solutions).

Soil sample	250-90 μm		90-20 μm		< 20 μm	
	IVG - G	IVG - GI	IVG - G	IVG - GI	GS ^a	ALF ^a
S1	23.7 $\pm$ 10.2	<DL	25.6 $\pm$ 0.1	3.3 $\pm$ 0.9	6.0 $\pm$ 1.4	62.6 $\pm$ 6.8
S2	19.2 $\pm$ 10.7	7.4 $\pm$ 2.6	10.5 $\pm$ 1.1	0.5 $\pm$ 0.4	5.0 $\pm$ 1.4	149.7 $\pm$ 11
S3	26.3 $\pm$ 16.2	<DL	5.6 $\pm$ 0.5	4.0 $\pm$ 0.5	3.0 $\pm$ 0.0	63.4 $\pm$ 7.9
S4	13.2 $\pm$ 0.0	<DL	12.5 $\pm$ 2.2	4.4 $\pm$ 0.2	2.0 $\pm$ 0.0	52.6 $\pm$ 5.1
S5	8.8 $\pm$ 0.2	<DL	22.0 $\pm$ 0.6	5.2 $\pm$ 4.0	3.0 $\pm$ 0.0	66.5 $\pm$ 4.4
S6	5.9 $\pm$ 0.9	<DL	10.1 $\pm$ 4.1	10.0 $\pm$ 0.7	1.5 $\pm$ 0.7	103.7 $\pm$ 0.8
S7	12.6 $\pm$ 1.3	9.0 $\pm$ 3.3	69.4 $\pm$ 4.3	24.9 $\pm$ 1.8	6.0 $\pm$ 0.0	953.6 $\pm$ 39
S8	44.4 $\pm$ 2.7	8.1 $\pm$ 0.8	108.7 $\pm$ 24.5	27.7 $\pm$ 2.1	4.5 $\pm$ 0.7	732.3 $\pm$ 32
S9	0.1 $\pm$ 0.0	<DL	29.4 $\pm$ 14.1	11.9 $\pm$ 0.2	0.2 $\pm$ 0.0	53.4 $\pm$ 0.7
S10	2.3 $\pm$ 0.3	<DL	17.8 $\pm$ 5.5	2.9 $\pm$ 2.6	0.6 $\pm$ 0.6	21.0 $\pm$ 4.1

Results are expressed as mean $\pm$ standard deviation (n=2). DL = 0.3 mg/kg.

^a from Gosselin and Zagury (2020).

Table A.5: Pb bioaccessibility (mg/kg) in simulated gastrointestinal solutions (IVG method) and in artificial lung fluids (Gamble's and ALF solutions).

Soil sample	250-90 μm		90-20 μm		< 20 μm	
	IVG - G	IVG - GI	IVG - G	IVG - GI	GS ^a	ALF ^a
S1	29.0 $\pm$ 2.1	22.3 $\pm$ 0.6	39.7 $\pm$ 6.9	26.1 $\pm$ 3.6	1.0 $\pm$ 0.0	13.5 $\pm$ 0.6
S2	40.0 $\pm$ 1.7	9.9 $\pm$ 1.0	49.5 $\pm$ 14.0	8.1 $\pm$ 1.7	1.5 $\pm$ 0.7	77.8 $\pm$ 0.2
S3	10.1 $\pm$ 0.9	12.4 $\pm$ 0.3	9.5 $\pm$ 0.4	2.2 $\pm$ 0.7	1.0 $\pm$ 0.0	19.5 $\pm$ 0.7
S4	21.1 $\pm$ 1.5	4.0 $\pm$ 0.7	23.1 $\pm$ 3.0	5.5 $\pm$ 0.7	1.0 $\pm$ 0.0	29.6 $\pm$ 0.7
S5	8.0 $\pm$ 1.9	8.3 $\pm$ 2.7	20.0 $\pm$ 0.9	12.2 $\pm$ 0.9	<DL	41.0 $\pm$ 1.1
S6	3.6 $\pm$ 1.1	2.0 $\pm$ 0.8	6.6 $\pm$ 2.2	2.2 $\pm$ 1.1	<DL	21.4 $\pm$ 0.9
S7	2.1 $\pm$ 0.6	<DL	13.5 $\pm$ 0.4	<DL	<DL	49.7 $\pm$ 0.6
S8	18.0 $\pm$ 1.3	<DL	30.6 $\pm$ 7.7	2.5 $\pm$ 0.7	<DL	58.9 $\pm$ 4.0
S9	14.8 $\pm$ 3.4	11.0 $\pm$ 2.2	42.0 $\pm$ 10.5	28.7 $\pm$ 8.8	<DL	8.0 $\pm$ 0.1
S10	6.8 $\pm$ 1.0	4.7 $\pm$ 0.7	38.7 $\pm$ 1.2	23.5 $\pm$ 0.2	<DL	28.4 $\pm$ 0.9

Results are expressed as mean $\pm$ standard deviation (n=2). DL = 1 mg/kg.

^a from Gosselin and Zagury (2020).

Table A.6: Zn bioaccessibility (mg/kg) in simulated gastrointestinal solutions (IVG method) and in artificial lung fluids (Gamble's and ALF solutions).

Soil sample	250-90 μm		90-20 μm		< 20 μm	
	IVG - G	IVG - GI	IVG - G	IVG - GI	GS ^a	ALF ^a
S1	61.8 $\pm$ 3.0	17.5 $\pm$ 2.0	80.3 $\pm$ 8.7	34.0 $\pm$ 4.7	0.5 $\pm$ 0.7	152.1 $\pm$ 9.6
S2	194.0 $\pm$ 2.8	57.0 $\pm$ 0.9	205.4 $\pm$ 33.7	68.4 $\pm$ 4.3	3.0 $\pm$ 0.0	756.5 $\pm$ 16
S3	45.7 $\pm$ 4.7	12.4 $\pm$ 2.6	42.5 $\pm$ 4.0	2.1 $\pm$ 1.6	0.5 $\pm$ 0.7	181.6 $\pm$ 7.5
S4	20.6 $\pm$ 1.7	<DL	19.6 $\pm$ 1.3	<DL	<DL	50.6 $\pm$ 1.5
S5	2.6 $\pm$ 1.7	<DL	8.9 $\pm$ 0.4	<DL	0.5 $\pm$ 0.7	17.0 $\pm$ 0.6
S6	22.1 $\pm$ 1.1	<DL	25.3 $\pm$ 4.5	<DL	0.5 $\pm$ 0.7	61.3 $\pm$ 0.5
S7	52.7 $\pm$ 9.9	19.5 $\pm$ 3.6	204.6 $\pm$ 5.6	64.9 $\pm$ 4.8	0.5 $\pm$ 0.7	793.9 $\pm$ 17
S8	73.2 $\pm$ 3.3	2.7 $\pm$ 2.1	171.5 $\pm$ 31.7	1.7 $\pm$ 3.5	<DL	381.9 $\pm$ 11
S9	16.9 $\pm$ 8.9	4.0 $\pm$ 4.3	45.7 $\pm$ 12.5	18.8 $\pm$ 2.4	<DL	73.8 $\pm$ 0.7
S10	6.7 $\pm$ 0.5	<DL	22.2 $\pm$ 0.1	9.3 $\pm$ 2.2	<DL	31.4 $\pm$ 0.1

Results are expressed as mean $\pm$ standard deviation (n=2). DL = 0.1 mg/kg.

^a from Gosselin and Zagury (2020).

Table A.7: Pb bioaccessibility (%) in simulated gastrointestinal solutions (IVG method) and in artificial lung fluids (Gamble's and ALF solutions).

Soil sample	250-90 μm		90-20 μm		< 20 μm	
	IVG - G	IVG - GI	IVG - G	IVG - GI	GS ^a	ALF ^a
S1	59.1 $\pm$ 4.3	45.4 $\pm$ 1.2	81.3 $\pm$ 14.2	53.4 $\pm$ 7.3	1.9	26.0
S2	42.2 $\pm$ 1.8	10.5 $\pm$ 1.1	48.7 $\pm$ 13.8	8.0 $\pm$ 1.7	0.9	45.9
S3	25.2 $\pm$ 2.3	30.9 $\pm$ 0.7	34.4 $\pm$ 1.4	8.1 $\pm$ 2.6	2.1	41.3
S4	26.1 $\pm$ 1.9	4.9 $\pm$ 0.9	33.7 $\pm$ 4.3	8.1 $\pm$ 1.1	1.1	33.2
S5	23.3 $\pm$ 5.6	24.1 $\pm$ 7.8	40.5 $\pm$ 1.9	24.6 $\pm$ 1.8	1.2	65.0
S6	9.6 $\pm$ 2.9	5.9 $\pm$ 2.0	16.6 $\pm$ 5.5	5.6 $\pm$ 2.7	< 1.0	44.1
S7	4.1 $\pm$ 1.2	< 1.0 ^b	17.9 $\pm$ 0.5	< 0.7 ^b	< 1.0	35.7
S8	16.5 $\pm$ 1.2	< 0.5 ^b	20.3 $\pm$ 5.1	1.7 $\pm$ 0.4	< 1.0	33.9
S9	25.6 $\pm$ 5.9	19.0 $\pm$ 3.8	63.9 $\pm$ 16.0	43.7 $\pm$ 13.3	< 1.0	12.2
S10	13.4 $\pm$ 2.0	9.2 $\pm$ 1.3	61.4 $\pm$ 2.0	37.3 $\pm$ 0.3	1.1	40.3

Results are expressed as mean $\pm$ standard deviation (n=2).

^a from Gosselin and Zagury (2020).

^b a value of DL/2 was used to calculate bioaccessibility percentage when bioaccessible concentration was below DL.

Table A.8: Zn bioaccessibility (%) in simulated gastrointestinal solutions (IVG method) and in artificial lung fluids (Gamble's and ALF solutions).

Soil sample	250-90 μm		90-20 μm		< 20 μm	
	IVG - G	IVG - GI	IVG - G	IVG - GI	GS ^a	ALF ^a
S1	57.9 $\pm$ 2.8	16.4 $\pm$ 1.8	56.0 $\pm$ 6.1	23.7 $\pm$ 3.3	0.3	73.5
S2	55.9 $\pm$ 0.8	16.4 $\pm$ 0.3	43.0 $\pm$ 7.1	14.3 $\pm$ 0.9	0.4	90.9
S3	36.6 $\pm$ 3.8	9.9 $\pm$ 2.1	39.3 $\pm$ 3.7	2.0 $\pm$ 1.5	0.2	70.2
S4	13.1 $\pm$ 1.1	< 0.1 ^b	13.7 $\pm$ 0.9	< 0.1 ^b	< 0.1	24.6
S5	7.1 $\pm$ 4.6	< 0.1 ^b	15.9 $\pm$ 0.8	< 0.1 ^b	0.7	21.6
S6	78.2 $\pm$ 3.9	< 0.2 ^b	21.6 $\pm$ 3.8	< 0.1 ^b	0.3	38.4
S7	48.6 $\pm$ 9.1	18.0 $\pm$ 3.3	52.3 $\pm$ 1.4	16.6 $\pm$ 1.2	< 0.1	75.0
S8	52.3 $\pm$ 2.4	1.9 $\pm$ 1.5	41.6 $\pm$ 7.7	0.4 $\pm$ 0.8	< 0.1	68.2
S9	18.1 $\pm$ 9.5	4.3 $\pm$ 4.6	44.3 $\pm$ 12.1	18.3 $\pm$ 2.3	< 0.1	56.5
S10	9.7 $\pm$ 0.8	< 0.1 ^b	32.0 $\pm$ 0.2	13.5 $\pm$ 3.2	< 0.1	29.3

Results are expressed as mean $\pm$ standard deviation (n=2).

^a from Gosselin and Zagury (2020).

^b a value of DL/2 was used to calculate bioaccessibility percentage when bioaccessible concentration was below DL.

Table A.9: Average metal(loid)s bioaccessibility (mg/kg) (n=10).

Method	As	Cu	Cr	Pb	Zn
IVG-GI (250-90 μm)	88 $\pm$ 140	189 $\pm$ 143	2.6 $\pm$ 3.7	7.6 $\pm$ 6.4	11.3 $\pm$ 16.8
IVG-GI (90-20 μm)	97 $\pm$ 132	274 $\pm$ 269	9.5 $\pm$ 9.0	11.2 $\pm$ 10.4	19.9 $\pm$ 25.5
GS (< 20 μm)	103 $\pm$ 145	36.2 $\pm$ 47.8	3.2 $\pm$ 2.0	0.8 $\pm$ 0.3	0.6 $\pm$ 0.8
ALF (< 20 μm)	523 $\pm$ 840	790 $\pm$ 967	226 $\pm$ 314	34.8 $\pm$ 20.8	250 $\pm$ 281

Results are expressed as mean $\pm$ standard deviation (n=2).

Table A.10: Average metal(loid)s bioaccessibility (%) (n=10).

Method	As	Cu	Cr	Pb	Zn
IVG-GI (250-90 μm)	31.7 $\pm$ 8.5	49.8 $\pm$ 6.4	1.1 $\pm$ 1.5	15.1 $\pm$ 13.9	6.7 $\pm$ 7.3
IVG-GI (90-20 μm)	22.9 $\pm$ 5.4	49 $\pm$ 8.4	3.9 $\pm$ 2.2	19.1 $\pm$ 18.3	8.9 $\pm$ 8.8
GS (< 20 μm)	12.1 $\pm$ 4.8	3.6 $\pm$ 1.4	1.1 $\pm$ 1.1	1.2 $\pm$ 0.4	0.2 $\pm$ 0.2
ALF (< 20 μm)	48.9 $\pm$ 14.9	77.8 $\pm$ 5.2	34.6 $\pm$ 16.1	37.8 $\pm$ 13.0	54.8 $\pm$ 23.3

Results are expressed as mean $\pm$ standard deviation (n=2).

3.12 References

- ASTM, 2013. *ASTM D4972-13 Standard Test Method for pH of Soils*. West Conshohocken, PA.
- ATSDR, 2017. Substance Priority List. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology and Environmental Medicine/Applied Toxicology Branch*.
- Balasoïu, C. F., Zagury, G. J., Deschenes, L., 2001. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *Science of Total Environment*, 280(1-3), 239-255.
- Beaulieu, M. 2016. Guide d'intervention - Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques.
- Bull, D. C., Harland, P. W., Vallance, C., Foran, G. J., 2000. EXAFS study of chromated copper arsenate timber preservative in wood. *Journal of wood science*, 46(3), 248-252.
- Carter, M. R., 1993. Total and Organic Carbon. *Soil Sampling and Methods of Analysis*, 187-200.
- Chapman, H. 1965. Cation exchange capacity. *Methods of soil analysis—chemical and microbiological properties*, pp. 891-901.
- Chirenje, T., Ma, L. Q., Clark, C., Reeves, M., 2003. Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles. *Environmental Pollution*, 124(3), 407-417.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Eaton, A. D., 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*: American Public Health Association.
- Cooper, P.A., 1994. Leaching of CCA: Is it a problem? In: *Environmental considerations in the manufacture, use and disposal of preservative-treated wood*. Forest Products Society. Madison, WI. pp. 45-57.
- Cooper, P.A., Ung, Y.T., 1992. Accelerated fixation of CCA-treated poles. *Forest Products Journal*, 42, 27-32.
- Cooper, P.A., Ung, Y.T., Aucoin, J.P., 1997. Environmental impact of CCA poles in service. In: *Proceedings of the 28th Annual Meeting of the International Research Group on Wood Preservation*, section 5: Environmental aspects, Whistler, Canada, pp. 1-20.

- de Kok, T. M., Driee, H. A., Hogervost, J. G., Briedé, J. J., 2006. Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: A review of recent studies. *Mutat Res*, 613, 103-122.
- De Miguel, E., Mingot, J., Chacón, E., Charlesworth, S., 2012. The relationship between soil geochemistry and the bioaccessibility of trace elements in playground soil. *Environmental Geochemistry Health*, 34(6), 677-687.
- Dehghani, S., Moore, F., Vasiluk, L., Hale, B. A., 2018. The influence of physicochemical parameters on bioaccessibility-adjusted hazard quotients for copper, lead and zinc in different grain size fractions of urban street dusts and soils. *Environmental Geochemistry Health*, 40(3), 1155-1174.
- Dobran, S., Zagury, G.J. 2006. Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: Influence of organic matter content. *Science of the Total Environment*, 364: 239-250.
- Duggan, M. J., Inskip, M. J., Rundle, S. A., Moorcroft, J. S., 1985. Lead in playground dust and on the hands of schoolchildren. *Science of The Total Environment*, 44(1), 65-79.
- Duong, T. T., Lee, B.-K., 2011. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 554-562.
- Evanko, C. R., Dzombak, D. A., 1997. *Remediation of metals-contaminated soils and groundwater* (GWRTAC Ed.): Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center Pittsburg, USA.
- Girouard, E., Zagury, G. J., 2009. Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction. *Science of Total Environment*, 407(8), 2576-2585.
- Goix, S., Uzu, G., Oliva, P., Barraza, F., Calas, A., Castet, S., Point, D., Masbou, J., Duprey, J. L., Huayta, C., Chincheros, J., Gardon, J., 2016. Metal concentration and bioaccessibility in different particle sizes of dust and aerosols to refine metal exposure assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 552-562.
- Gosselin, M., Zagury, G. J., 2020. Metal(loid)s inhalation bioaccessibility and oxidative potential of particulate matter from chromated copper arsenate (CCA)-contaminated soils. *Chemosphere*, 238, 124557.

- Gunawardana, C., Egodawatta, P., Goonetilleke, A., 2014. Role of particle size and composition in metal adsorption by solids deposited on urban road surfaces. *Environmental Pollution*, 184, 44-53.
- Guney, M., Bourges, C. M. J., Chapuis, R. P., Zagury, G. J., 2017. Lung bioaccessibility of As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in fine fraction (<20 μ m) from contaminated soils and mine tailings. *Science of The Total Environment*, 579, 378-386.
- Guney, M., Zagury, G. J., 2016. Bioaccessibility and other key parameters in assessing oral exposure to PAH-contaminated soils and dust: A critical review. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(6), 1396-1417.
- Guney, M., Chapuis, R.P., Zagury, G. J., 2016. Lung bioaccessibility of contaminants in particulate matter of geological origin. *Environmental Science & Pollution Research*, 23, 24422-24434.
- Guney, M., Zagury, G. J., 2013. Contamination by ten harmful elements in toys and children's jewelry bought on the North American market. *Environmental Science & Technology*, 47(11), 5921-5930.
- Guney, M., Onay, T. T., Coptu, N. K., 2010. Impact of overland traffic on heavy metal levels in highway dust and soils of Istanbul, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 164(1-4), 101-110.
- Harter, R., 1983. Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc, and Nickel 1. *Soil Science Society of America Journal*, 47(1), 47-51.
- Ikegami, M., Yoneda, M., Tsuji, T., Bannai, O., Morisawa, S., 2014. Effect of particle size on risk assessment of direct soil ingestion and metals adhered to children's hands at playgrounds. *Risk Analysis*, 34(9), 1677-1687.
- Izquierdo, M., De Miguel, E., Ortega, M. F., Mingot, J., 2015. Bioaccessibility of metals and human health risk assessment in community urban gardens. *Chemosphere*, 135, 312-318.
- James, K., Farrell, R. E., Siciliano, S. D., 2012. Comparison of human exposure pathways in an urban brownfield: reduced risk from paving roads. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(10), 2423-2430.

Juhasz, A. L., Smith, E., Nelson, C., Thomas, D. J., Bradham, K., 2014. Variability Associated with As in Vivo–in Vitro Correlations When Using Different Bioaccessibility Methodologies. *Environmental Science & Technology*, 48(19), 11646-11653.

Juhasz, A. L., Weber, J., Smith, E., 2011. Impact of soil particle size and bioaccessibility on children and adult lead exposure in peri-urban contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1870-1879.

Juhasz, A. L., Weber, J., Smith, E., Naidu, R., Rees, M., Rofe, A., Kuchel, T., Sansom, L., 2009. Assessment of four commonly employed in vitro arsenic bioaccessibility assays for predicting in vivo relative arsenic bioavailability in contaminated soils. *Environmental Science Technology*, 43(24), 9487-9494.

Kastury, F., Smith, E., Juhasz, A. L., 2017. A critical review of approaches and limitations of inhalation bioavailability and bioaccessibility of metal(loid)s from ambient particulate matter or dust. *Science of The Total Environment*, 574, 1054-1074.

Kastury, F., Smith, E., Karna, R., Scheckel, K., Juhasz, A., 2018. An inhalation-ingestion bioaccessibility assay (IIBA) for the assessment of exposure to metal (loid) s in PM10. *Science of The Total Environment*, 631, 92-104.

Kelley, M. E., Brauning, S., Schoof, R., Ruby, M., 2002. *Assessing oral bioavailability of metals in soil*: Battelle Press.

Kim, C. S., Anthony, T. L., Goldstein, D., Rytuba, J. J., 2014. Windborne transport and surface enrichment of arsenic in semi-arid mining regions: Examples from the Mojave Desert, California. *Aeolian Research*, 14, 85-96.

Kissel, J. C., Richter, K. Y., Fenske, R. A., 1996. Factors affecting soil adherence to skin in hand-press trials. *Bulletin of environmental contamination toxicology*, 56(5), 722-728.

Koch, I., Reimer, K. J., Bakker, M. I., Basta, N. T., Cave, M. R., Denys, S., Dodd, M., Hale, B. A., Irwin, R., Iowney, Y. W., Moore, M. M., Paquin, V., Rasmussen, P. E., Repaso-Subang, T., Stephenson, G. L., Siciliano, S. D., Wragg, J., Zagury, G. J., 2013. Variability of bioaccessibility results using seventeen different methods on a standard reference material, NIST 2710. *Journal of Environmental Science Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 48(6), 641-655.

- Li, J., Li, K., Cui, X. Y., Basta, N. T., Li, L. P., Li, H. B., Ma, L. Q., 2015. In vitro bioaccessibility and in vivo relative bioavailability in 12 contaminated soils: Method comparison and method development. *Science of The Total Environment*, 532, 812-820.
- Li, X., Gao, Y., Zhang, M., Zhang, Y., Zhou, M., Peng, L., He, A., Zhang, X., Yan, X., Wang, Y., Yu, H., 2020. In vitro lung and gastrointestinal bioaccessibility of potentially toxic metals in Pb-contaminated alkaline urban soil: The role of particle size fractions. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 190, 110151.
- Luo, X. S., Ding, J., Xu, B., Wang, Y. J., Li, H. B., & Yu, S., 2012. Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils. *Science of The Total Environment*, 424, 88-96.
- Luo, X. S., Xue, Y., Wang, Y. L., Cang, L., Xu, B., Ding, J., 2015. Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles. *Chemosphere*, 127, 152-157.
- Ljung, K., Selinus, O., Otabbong, E., Berglund, M., 2006. Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children. *Applied Geochemistry*, 21(9), 1613-1624.
- Ma, J., Li, Y., Liu, Y., Lin, C., Cheng, H., 2019. Effects of soil particle size on metal bioaccessibility and health risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 186, 109748.
- Madrid, F., Biasioli, M., Ajmone-Marsan, F., 2008. Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55(1), 21-32.
- Martin, R., Dowling, K., Nankervis, S., Pearce, D., Florentine, S., McKnight, S., 2018. In vitro assessment of arsenic mobility in historical mine waste dust using simulated lung fluid. *Environmental Geochemistry Health* 40(3), 1037-1049.
- Meunier, L., Koch, I., Reimer, K. J., 2011a. Effect of particle size on arsenic bioaccessibility in gold mine tailings of Nova Scotia. *Science of The Total Environment*, 409(11), 2233-2243.
- Meunier, L., Koch, I., Reimer, K.J., 2011b. Effects of organic matter and ageing on the bioaccessibility of arsenic. *Environmental Pollution*, 159(10), 2530-2536.

- Mohajerani, A., Vajna, J., Ellcock, R., 2018. Chromated copper arsenate timber: A review of products, leachate studies and recycling. *Journal of Cleaner Production*, 179, 292-307.
- Neff, J. C., Reynolds, R. L., Munson, S. M., Fernandez, D., Belnap, J., 2013 The role of dust storms in total atmospheric particle concentrations at two sites in the western U.S. *J Geophys Res*, 118, 201-211.
- Nico, P. S., Ruby, M. V., Lowney, Y. W., Holm, S. E., 2006. Chemical speciation and bioaccessibility of arsenic and chromium in chromated copper arsenate-treated wood and soils. *Environmental Science & Technology*, 40(1), 402-408.
- Nico, P. S., Fendorf, S. E., Lowney, Y. W., Holm, S. E., Ruby, M. V., 2004. Chemical structure of arsenic and chromium in CCA-treated wood: implications of environmental weathering. *Environmental Science & Technology*, 38(19), 5253-5260.
- Ono, F. B., Guilherme, L. R., Penido, E. S., Carvalho, G. S., Hale, B., Toujaguez, R., Bundschuh, J., 2012. Arsenic bioaccessibility in a gold mining area: a health risk assessment for children. *Environmental Geochemistry Health* 34(4), 457-465.
- Oomen, A. G., Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Schoeters, G., Verstraete, W., Van de Wiele, T., Wragg, J., Rompelberg, C. J. M., Sips, A. J. A. M., Van Wijnen, J. H. 2002. Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environmental Science & Technology* 36(15), 3326-3334.
- Pouschat, P., Zagury, G. J., 2006. In vitro gastrointestinal bioavailability of arsenic in soils collected near CCA-treated utility poles. *Environment Science & Technololy*, 40(13), 4317-4323.
- Pouschat, P., Zagury, G. J., 2008. Bioaccessibility of chromium and copper in soils near CCA-treated wood poles. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic Radioactive Waste Management*, 12(3), 216-223.
- Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D., 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science & Technology*, 36(13), 2889-2896.
- Reis, A.P., Patinha, C., Wragg, J., Dias, A.C., Cave, M., Sousa, A.J., Costa, C., Cachada, A., Da Silva, E.F., Rocha, F., Duarte, A., 2014. Geochemistry, mineralogy, solid-phase fractionation and oral bioaccessibility of lead in urban soils of Lisbon. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(5), 867-881.

- Rodriguez, R. R., Basta, N. T., Casteel, S. W., Pace, L. W., 1999. An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. *Environmental Science & Technology*, 33(4), 642-649.
- Ruby, M. V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., Sellstone, C. M., 1996. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science & Technology*, 30(2), 422-430.
- Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D. E., Casteel, S. W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., Chappell, W., 1999. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environmental Science & Technology*, 33(21), 3697-3705.
- Schroder, L., Basta, N. T., Casteel, S. W., Evans, T. J., Payton, M. E., Si, J., 2004. Validation of the in vitro gastrointestinal (IVG) method to estimate relative bioavailable lead in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, 33(2), 513-521.
- Sheppard, S. C., Evenden, W. G., 1994. Contaminant Enrichment and Properties of Soil Adhering to Skin. *Journal of Environmental Quality*, 23(3), 604-613.
- Siciliano, S. D., James, K., Zhang, G. Y., Schafer, A. N., Peak, J. D., 2009. Adhesion and Enrichment of Metals on Human Hands from Contaminated Soil at an Arctic Urban Brownfield. *Environmental Science & Technology*, 43(16), 6385-6390.
- Smith, E., Weber, J., Naidu, R., McLaren, R.G., Juhasz, A.L., 2011. Assessment of lead bioaccessibility in peri-urban contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 300-305.
- Stewart, M.A., Jardine, P.M., Brandt, C.C., Barnett, M.O., Fendorf, S.E., McKay, L.D., Mehlhorn, T.L. Paul, K., 2003. Effects of contaminant concentration, aging, and soil properties on the bioaccessibility of Cr (III) and Cr (VI) in soil. *Soil and Sediment Contamination*, 12(1), 1-21.
- Turner, A., Ip, K. H., 2007. Bioaccessibility of metals in dust from the indoor environment: application of a physiologically based extraction test. *Environmental Science & Technology*, 41(22), 7851-7856.
- WHO, 2010. Childhood lead poisoning. *World Health Organization*. Geneva, Switzerland.

- Wiseman, C. L., 2015. Analytical methods for assessing metal bioaccessibility in airborne particulate matter: A scoping review. *Analytica Chimica Acta*, 877, 9-18.
- Wuana, R. A., Okieimen, F. E., 2011. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Network - ISRN Ecology*, 2011.
- Yamamoto, N., Takahashi, Y., Yoshinaga, J., Tanaka, A., Shibata, Y., 2006. Size distributions of soil particles adhered to children's hands. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 51(2), 157-163.
- Yu, S., Li, X.-d., 2011. Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: implications for assessing the risk to human health. *Environmental Pollution*, 159(5), 1317-1326.
- Zagury, G. J., Samson, R., Deschênes, L., 2003. Occurrence of metals in soil and ground water near chromated copper arsenate-treated utility poles. *Journal of Environmental Quality*, 32(2), 507-514.
- Zagury, G. J., Dobran, S., Estrela, S., & Deschênes, L. (2008). Inorganic arsenic speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arsenate-treated wood poles. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 27(4), 799-807.

CHAPITRE 4 DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Les travaux menés dans le cadre de cette maîtrise ont permis d'atteindre tous les objectifs initiaux. Le premier objectif était de déterminer la concentration totale et la bioaccessibilité orale des métaux (As, Cu, Cr, Pb, Zn) dans deux fractions différentes (250-90 μm et de 90-20 μm) de sols de surface collectés en pourtour de poteaux de bois traités à l'ACC. L'analyse des sols indique que les concentrations en métaux sont plus élevées dans les particules les plus fines. Dans la fraction 250-90 μm , les concentrations en As et Zn trouvées sont pratiquement deux fois plus faibles que dans la fraction 90-20 μm . Il n'y avait pas de différence significative pour les concentrations en comparant la fraction 250-90 μm avec celle $< 2 \text{ mm}$. Cependant, les concentrations dans la fraction 90-20 μm étaient significativement plus élevées que dans celle $< 2 \text{ mm}$ pour l'As (1,9 fois), pour le Cu (1,7 fois) et pour le Cr (2,1 fois).

La bioaccessibilité des métaux a été plus élevée dans la solution gastrique que dans la solution gastro-intestinale. Le pH plus acide (1,8) de la phase gastrique fait qu'une fraction des contaminants contenus dans le sol se solubilisent, ensuite, l'augmentation du pH (5,5) en phase intestinale peut occasionner la précipitation de complexes métalliques, ce qui réduit la quantité de métal solubilisé. De cette manière, la prise en compte de la bioaccessibilité en milieu gastrique pour une évaluation des risques en cas d'ingestion est plus conservatrice qu'en milieu gastro-intestinal. Toutefois, elle est moins représentative de la réalité physiologique puisque l'absorption des métaux se fait via la membrane intestinale. C'est pour cette raison que dans les résultats, la bioaccessibilité orale discutée est celle de la phase gastro-intestinale.

Par rapport au deuxième objectif, qui était l'évaluation de l'influence de la taille des particules sur la bioaccessibilité orale des métaux en comparant des résultats des tailles 250-90 μm et de 90-20 μm , la concentration bioaccessible exprimée en mg/kg et le pourcentage bioaccessible du contaminant n'ont pas été influencés de la même façon par la taille des grains. Il n'y avait pas de différence significative lors de la comparaison des concentrations bioaccessibles des métaux dans les particules de diamètre 250-90 μm et dans 90-20 μm . Donc on n'a pas pu établir des liens entre la variation de la taille de particules utilisée avec la bioaccessibilité exprimée en mg/kg.

L'influence de la taille des particules sur la bioaccessibilité orale exprimée en pourcentage était variable selon les métaux. La bioaccessibilité orale (%) a été significativement différente sur les

deux fractions granulométriques pour l'As et le Cr. La bioaccessibilité (%) de l'As présente une forte tendance à diminuer avec la réduction de la taille de particules. Tandis que pour le Cr, les valeurs ont augmenté en réduisant la taille des particules, mais les bioaccessibilités sont si faibles qu'il n'y aura pas un gros changement sur une évaluation d'exposition en utilisant les deux fractions de sol. Les bioaccessibilités (%) du Cu, du Pb et du Zn n'ont pas été significativement influencées par la taille des grains lors des essais. L'utilisation de différentes tailles de particules de sol aura donc un impact sur l'estimation du risque d'exposition en cas d'ingestion de sol contaminé par de l'ACC si le calcul prend en compte la bioaccessibilité en pourcentage seulement pour l'As et le Cr.

La bioaccessibilité (%) orale des métaux décroît dans l'ordre : $\text{Cu} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cr}$. Les résultats obtenus lors de tests de bioaccessibilité pulmonaire indiquent que dans les mêmes sols, la bioaccessibilité (%) décroît dans l'ordre : $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Pb} \approx \text{Cr}$ en utilisant le fluide ALF, et $\text{As} > \text{Cu}$ avec la solution GS. Au regard du troisième objectif, qui était de comparer la bioaccessibilité orale avec la bioaccessibilité pulmonaire, les résultats ont indiqué que pour tous les éléments, la bioaccessibilité par inhalation (%) avec l'ALF était supérieure à la bioaccessibilité orale. Cependant, la solubilité des métaux dans GS présentait les valeurs les plus faibles. Ainsi si les particules atteignent les régions alvéolaires, qui est le cas simulé avec la solution ALF, les métaux sont beaucoup plus bioaccessibles qu'en cas d'ingestion.

Le dernier objectif était d'identifier l'impact des propriétés physico-chimiques sur la bioaccessibilité des métaux. Le contenu en matière organique, directement corrélé à la CEC, s'est avéré être un paramètre qui réduit la solubilité des métaux. Dans la fraction 90-20 μm , ces propriétés ont été corrélées négativement avec la bioaccessibilité orale du Cu (%) et du Pb (%). Toutefois, la teneur en COT dans la fraction 250-90 μm n'a pas affecté la bioaccessibilité. La teneur en matière organique semble avoir une influence sur la rétention des métaux principalement sur les particules plus fines plutôt que sur celles plus grossières.

Finalement, les travaux menés dans le cadre de ce projet de maîtrise ont atteint les objectifs et permis une meilleure compréhension de la solubilité de métaux et metalloïdes dans des fluides artificiels digestifs et pulmonaires. Par rapport à l'influence des paramètres physico-chimiques des sols, les essais ont démontré que la présence de matière organique a pour effet réduire la bioaccessibilité des métaux sur les particules plus fines ($< 90 \mu\text{m}$), principalement pour le Cu. La

présente étude suggère que la taille de particules utilisée lors de l'évaluation de risques par ingestion accidentelle de sol contaminé à l'ACC peut influencer le risque estimé. Des cinq métaux et metalloïdes étudiés, le pourcentage d'As bioaccessible a été le plus influencé par la taille de particules, et étant donné qu'il s'agit de l'élément le plus dangereux, l'évaluation des risques doit être estimée avec précaution.

CHAPITRE 5 RECOMMANDATIONS

Plusieurs recommandations pour la poursuite des travaux peuvent être effectuées. Premièrement, il est impératif d'utiliser des particules plus fines lors des évaluations des risques par ingestion de sols contaminés, étant donné que les grains plus petits contiennent des concentrations en métaux beaucoup plus élevées que la fraction < 2 mm.

La caractérisation des particules de sols a consisté en des analyses de quelques propriétés, comme le contenu en matière organique, le pH et la capacité d'échange cationique. La teneur en carbone organique s'est avérée un facteur important sur la bioaccessibilité des métaux, principalement dans les particules plus fines. Il est recommandé de mesurer également la concentration en oxydes de fer et de manganèse et le contenu en argile dans les sols afin d'estimer leur impact sur la bioaccessibilité de l'As, du Cu, du Cr, du Pb et du Zn. Le contenu en oxydes peut avoir une forte influence sur la bioaccessibilité des métaux, étant donné qu'ils agissent comme des accepteurs d'électrons et contrôlent la mobilité des métaux par des processus d'adsorption/désorption et de précipitation. Les minéraux argileux aussi peuvent être efficaces pour la rétention des métaux, réduisant leur solubilité et par conséquent, leurs bioaccessibilité.

L'analyse de la spéciation des éléments solubilisés dans les fluides biologiques synthétiques est pertinente pour une évaluation des risques plus représentative, vu que la toxicité, la mobilité et la bioaccessibilité varient selon l'espèce chimique des métaux. Notamment, l'As (III) est plus toxique que l'As (V) et le Cr(VI) est plus toxique que le Cr(III). Donc il serait intéressant d'investiguer les formes d'As et de Cr solubilisés dans les solutions gastriques, gastro-intestinales et pulmonaires.

Par rapport aux tests *in vitro* en cas d'inhalation, il faudrait dans les futures études, utiliser des particules de diamètre < 10 μm à la place de particules de taille < 20 μm . Ceci assurerait l'usage uniquement de la fraction de sol qui est estimée capable d'atteindre les fluides pulmonaires, se solubiliser et rendre ces contaminants disponibles pour l'absorption. Toutefois, le tamisage avec de l'eau pour obtenir cette fraction doit être évité, étant donné qu'une fraction des contaminants peut se solubiliser dans l'eau et se perdre dans cette étape du processus.

La réalisation de ce projet a permis de générer des conclusions par rapport à la bioaccessibilité orale et pulmonaire des métaux (As, Cu, Cr, Pb et Zn) dans des échantillons de sols collectés à

proximité de poteaux de bois traités à l'ACC. Néanmoins, il est fondamental préciser que la bioaccessibilité des métaux diffère d'un cas à un autre, c'est-à-dire, si la source de la contamination ou les propriétés du sol changent, le comportement des contaminants pourrait changer lui aussi.

RÉFÉRENCES

- Adriano, D. C. (2001). Arsenic. In *Trace elements in terrestrial environments* (pp. 219-261): Springer.
- Adriano, D. C., Wenzel, W. W., Vangronsveld, J., & Bolan, N. S. (2004). Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, 122(2-4), 121-142.
- Ahmed, F., Hossain, M. S., Abdullah, A. T. M., Akbor, M. A., & Ahsan, M. A. (2016). Public health risk assessment of chromium intake from vegetable grown in the wastewater irrigated site in Bangladesh. *Pollution*, 2(4), 425-432.
- Ahsan, H., Perrin, M., Rahman, A., Parvez, F., Stute, M., Zheng, Y., Milton, A. H., Brandt-Rauf, P., Van Geen, A., & Graziano, J. (2000). Associations between drinking water and urinary arsenic levels and skin lesions in Bangladesh. *Journal of occupational and environmental medicine* 42(12), 1195-1201.
- Alany, R. (2017). Topical and Transdermal Formulation and Drug Delivery. *Pharmaceutical Development and Technology*, 22(4), 457.
- Alvarez-Ayuso, E., & Garcia-Sánchez, A. (2003). Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution*, 125(3), 337-344.
- Anderson, B. J., Rees, S. G., Liley, A., Stewart, A. W., & Wardill, M. J. J. P. A. (1999). Effect of preoperative paracetamol on gastric volumes and pH in children. 9(3), 203-207.
- Ansoborlo, E., Chalabreysse, J., Escallon, S., & Hengé-Napoli, M. H. (1990). In Vitro Solubility of Uranium Tetrafluoride with Oxidizing Medium Compared with in Vivo Solubility in Rats. *International Journal of Radiation Biology*, 58(4), 681-689.
- Argos, M., Kalra, T., Rathouz, P. J., Chen, Y., Pierce, B., Parvez, F., Islam, T., Ahmed, A., Rakibuz-Zaman, M., Hasan, R., & Sarwar, G. (2010). Arsenic exposure from drinking water, and all-cause and chronic-disease mortalities in Bangladesh (HEALS): a prospective cohort study. *The Lancet*, 376(9737), 252-258.

ATSDR (2005). Toxicological profile for Zinc. *US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology, Atlanta, GA.*

ATSDR (2012). Toxicological profile for chromium. *Toxicological profile for chromium. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology, Atlanta, GA.*

ATSDR (2017). Substance Priority List. *US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology, Atlanta, GA.*

ATSDR. (2019). Toxicological profile for Lead. *US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry., Division of Toxicology, Atlanta, GA.*

Balasoïu, C. F., Zagury, G. J., & Deschenes, L. (2001). Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *Science of the Total Environment* 280(1-3), 239-255.

Banks, M. K., Schwab, A. P., & Henderson, C. (2006). Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere*, 62(2), 255-264.

Beaulieu, M. (2019). *Guide d'intervention - Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Direction du Programme de réduction des rejets industriels et des Lieux contaminés. 219p. Gouvernement du Québec, Canada.*

Beausoleil, M., Lefebvre, L., Bolduc, D., Belleville, D., & Phaneuf, D. (2012). *Lignes directrices pour la réalisation des évaluation du risque toxicologique d'origine environnementale au Québec. Direction de la santé environnementale et de la toxicologie. Institut National de Santé Publique du Québec, Direction de la santé environnementale et de la toxicologie. 163p. Gouvernement du Québec, Canada.*

Benbrahim-Tallaa, L., & Waalkes, M. P. (2008). Inorganic Arsenic and Human Prostate Cancer. *Environmental Health Perspectives*, 116(2), 158-164.

Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). *Handbook of clay science* (Elsevier Ed. Vol. 5) : Newnes.

Bergstrom, C., Shirai, J., & Kissel, J. (2011). Particle size distributions, size concentration relationships, and adherence to hands of selected geologic media derived from mining, smelting, and quarrying activities. *Science of The Total Environment*, 409(20), 4247-4256.

Bicer, E. M. (2015). *Compositional characterisation of human respiratory tract lining fluids for the design of disease specific simulants*. King's College London,

Boisa, N., Elom, N., Dean, J. R., Deary, M. E., Bird, G., & Entwistle, J. A. (2014). Development and application of an inhalation bioaccessibility method (IBM) for lead in the PM10 size fraction of soil. *Environment International*, 70, 132-142.

Bradham, K. D., Scheckel, K. G., Nelson, C. M., Seales, P. E., Lee, G. E., Hughes, M. F., Miller, B. W., Yeow, A., Gilmore, T., Serda, S. M., & Harper, S. (2011). Relative bioavailability and bioaccessibility and speciation of arsenic in contaminated soils. *Environmental health perspectives* 119(11), 1629-1634.

Bright, D. A., Richardson, G. M., & Dodd, M. (2006). Do Current Standards of Practice in Canada Measure What is Relevant to Human Exposure at Contaminated Sites? I : A Discussion of Soil Particle Size and Contaminant Partitioning in Soil. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 12(3), 591-605.

Bruce, S., Noller, B., Matanitobua, V., & Ng, J. (2007). In vitro physiologically based extraction test (PBET) and bioaccessibility of arsenic and lead from various mine waste materials. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part a-Current Issues*, 70(19), 1700-1711.

Caboche, J. (2009). *Validation d'un test de mesure de bioaccessibilité : Application à quatre éléments traces métalliques dans les sols : As, Cd, Pb et Sb*. Institut National Polytechnique de Lorraine,

Caboche, J., Perdrix, E., Malet, B., & Alleman, L. (2011). Development of an in vitro method to estimate lung bioaccessibility of metals from atmospheric particles. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(3), 621-630.

Cao, X., & Ma, L. Q. (2004). Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environmental Pollution*, 132(3), 435-442.

Cao, X., Ma, L. Q., Rhue, D. R., & Appel, C. S. (2004). Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environment Pollution*, 131(3), 435-444.

- Celik, I., Gallicchio, L., Boyd, K., Lam, T. K., Matanoski, G., Tao, X., Shiels, M., Hammond, E., Chen, L., Robinson, K. A., & Caulfield, L. E. (2008). Arsenic in drinking water and lung cancer: a systematic review. *Environmental research*, 108(1), 48-55.
- Charman, W. N., Porter, C. J., Mithani, S., & Dressman, J. B. (1997). Physicochemical and physiological mechanisms for the effects of food on drug absorption: the role of lipids and pH. *Journal of pharmaceutical sciences* 86(3), 269-282.
- Chen, Y.-C., Su, H.-J. J., Guo, Y.-L. L., Hsueh, Y.-M., Smith, T. J., Ryan, L. M., Lee, M. S., & Christiani, D. C. (2003). Arsenic methylation and bladder cancer risk in Taiwan. *Cancer Causes Control*, 14(4), 303-310.
- Chirenje, T., Ma, L. Q., Clark, C., & Reeves, M. (2003). Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles. *Environmental Pollution*, 124(3), 407-417.
- Choate, L. M., Ranville, J. F., Bunge, A. L., & Macalady, D. L. (2006). Dermally adhered soil: 1. Amount and particle-size distribution. *Integrated Environmental Assessment and management: An International Journal*, 2(4), 375-384.
- Cooper, P.A. (1994). Leaching of CCA: Is it a problem? In *Environmental considerations in the manufacture, use and disposal of preservative-treated wood*. Forest Products Soc., Madison, WI. 45-57.
- Dabin, C., Guignonnet-Sergent, A., Algros, E., & Charissou, A. (2012). *Bioavailability and Bioaccessibility of Pollutants in Contaminated Soils*. State of Present Knowledge and Research Avenues. French Agency for Environment and Energy Management (ADEME).
- Datta, R., Makris, K. C., & Sarkar, D. (2007). Arsenic fractionation and bioaccessibility in two alkaline Texas soils incubated with sodium arsenate. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, 52(4), 475-482.
- Dehghani, S., Moore, F., Vasiluk, L., & Hale, B. A. (2018). The influence of physicochemical parameters on bioaccessibility-adjusted hazard quotients for copper, lead and zinc in different grain size fractions of urban street dusts and soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 40(3), 1155-1174.

- Denys, S., Caboche, J., Tack, K., Rychen, G., Wragg, J., Cave, M., Jondreville, C., & Feidt, C. (2012). In vivo validation of the unified BARGE method to assess the bioaccessibility of arsenic, antimony, cadmium, and lead in soils. *Environmental Science & Technology*, 46(11), 6252-6260.
- Dobran, S., & Zagury, G. J. (2006). Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: influence of organic matter content. *Science of Total Environment*, 364(1-3), 239-250.
- Dodds, W. J., & Hsu, C. K. (1982). *Introduction-strengths and limitations of the pig as an animal-model*. Paper presented at the Federation Proceedings.
- Dudka, S., & Adriano, D. C. (1997). Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review. *Journal of environmental quality*, 26(3), 590-602.
- Duggan, M. J., Inskip, M. J., Rundle, S. A., & Moorcroft, J. S. (1985). Lead in playground dust and on the hands of schoolchildren. *Science of t Total Environment*, 44(1), 65-79.
- Duong, T. T., & Lee, B.-K. (2011). Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 554-562.
- Esser, J., & El Bassam, N. (1981). On the mobility of cadmium under aerobic soil conditions. *Environmental Pollution Series A, Ecological Biological* 26(1), 15-31.
- Freeman, G., Schoof, R., Ruby, M., Davis, A., Dill, J., Liao, S., Lapin, C. & Bergstrom (1995). Bioavailability of arsenic in soil and house dust impacted by smelter activities following oral administration in cynomolgus monkeys. *Fundamental and Applied Toxicology*, 28(2), 215-222.
- Girouard, E., & Zagury, G. J. (2009). Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction. *Science of Total Environment*, 407(8), 2576-2585.
- Gosselin, M., & Zagury, G. J. (2020). Metal(loid)s inhalation bioaccessibility and oxidative potential of particulate matter from chromated copper arsenate (CCA)-contaminated soils. *Chemosphere*, 238, 124557.
- Guney, M., Chapuis, R.P., Zagury, G. J., 2016. Lung bioaccessibility of contaminants in particulate matter of geological origin. *Environmental Science & Pollution Research*, 23, 24422-24434.

- Gunneriusson, L., Lövgren, L., & Sjöberg, S. (1994). Complexation of Pb (II) at the goethite (α -FeOOH)/water interface: The influence of chloride. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22), 4973-4983.
- Gray, J. E., Plumlee, G. S., Morman, S. A., Higuera, P. L., Crock, J. G., Lowers, H. A., & Witten, M. L. (2010). In vitro studies evaluating leaching of mercury from mine waste calcine using simulated human body fluids. *Environmental Science & Technology*, 44(12), 4782-4788.
- Hamel, S. C., Buckley, B., & Li, P. J. (1998). Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid. *Environmental Science & Technology*, 32(3), 358-362.
- Harter, R. (1983). Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc, and Nickel 1. *Soil Science Society of America Journal*, 47(1), 47-51.
- Health Canada. (2004). Federal Contaminated Site Risk Assessment in Canada, *Part I: Guidance on Human Health Preliminary Quantitative Risk Assessment (PQRA)*. Gouvernement du Canada.
- Hemond, H. F.; Solo-Gabriele, H. M. (2004). Children's exposure to arsenic from CCA treated wooden decks and playground structures. *Risk Analysis*, 24, 51-64.
- Hettiarachchi, G. M., & Pierzynski, G. M. (2004). Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: A review. *Environmental Progress*, 23(1), 78-93.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. New York : John Wiley & Sons.
- Hingston, J., Collins, C., Murphy, R., & Lester, J. N. (2001). Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. *Environmental Pollution*, 111(1), 53-66.
- Hofmann, W. (2011). Modelling inhaled particle deposition in the human lung :A review. *Journal of Aerosol Science*, 42(10), 693-724.
- Hunt, A., Abraham, J. L., Judson, B., & Berry, C. L. (2003). Toxicologic and epidemiologic clues from the characterization of the 1952 London smog fine particulate matter in archival autopsy lung tissues. *Environmental Health Perspectives*, 111(9), 1209-1214.
- Hydro-Québec (2010). ACC-PA, Agent de préservation pour poteaux de bois. Technologie sous licence 2010G080-25F. 2p.

IARC - International Agency for Research on Cancer (1987). *Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1 to 42* (Vol. 7): World Health Organization.

Ikegami, M., Yoneda, M., Tsuji, T., Bannai, O., & Morisawa, S. (2014). Effect of particle size on risk assessment of direct soil ingestion and metals adhered to children's hands at playgrounds. *Risk Analysis*, 34(9), 1677-1687.

Juhasz, A. L., Smith, E., Nelson, C., Thomas, D. J., & Bradham, K., (2014). Variability Associated with As in Vivo–in Vitro Correlations When Using Different Bioaccessibility Methodologies. *Environmental Science & Technology*, 48(19), 11646-11653.

Juhasz, A. L., Weber, J., & Smith, E. (2011a). Influence of saliva, gastric and intestinal phases on the prediction of As relative bioavailability using the Unified Bioaccessibility Research Group of Europe Method (UBM). *Journal of Hazardous Materials*, 197, 161-168.

Juhasz, A. L., Weber, J., & Smith, E. (2011 b). Impact of soil particle size and bioaccessibility on children and adult lead exposure in peri-urban contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2), 1870-1879.

Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace elements in soils and plants*: CRC press. Boca Raton, FL.

Caboche, J. (2009). Validation d'un test de mesure de bioaccessibilité-Application à 4 éléments traces métalliques dans les sols: As, Cd, Pb et Sb. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

Karna, R. R., Noerpel, M., Betts, A. R., & Scheckel, K. G. (2017). Lead and Arsenic Bioaccessibility and Speciation as a Function of Soil Particle Size. *Journal of environmental quality*, 46(6), 1225-1235.

Kastury, F., Smith, E., & Juhasz, A. L. (2017). A critical review of approaches and limitations of inhalation bioavailability and bioaccessibility of metal(loid)s from ambient particulate matter or dust. *Science of The Total Environment*, 574, 1054-1074.

Kelley, M. E., Brauning, S., Schoof, R., & Ruby, M. (2002). *Assessing oral bioavailability of metals in soil*: Battelle Press.

- Kissel, J. C., Richter, K. Y., & Fenske, R. A. (1996). Factors affecting soil adherence to skin in hand-press trials. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 56(5), 722-728.
- Koch, I., Reimer, K. J., Bakker, M. I., Basta, N. T., Cave, M. R., Denys, S., Dodd, M., Hale, B. A., Irwin, R., Lowney, Y. W., Moore, M. M., Paquin, V., Rasmussen, P. E., Repaso-Subang, T., Stephenson, G. L., Siciliano, S. D., Wragg, J., & Zagury, G. J. (2013). Variability of bioaccessibility results using seventeen different methods on a standard reference material, NIST 2710. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 48(6), 641-655.
- Korte, N., Skopp, J., Fuller, W., Niebla, E., & Alesii, B. (1976). Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties. *Soil Science Society of America Journal*, 122(6), 350-359.
- Kreamer, D. K. (2016). Hydrophilanthropy gone wrong—How well-meaning scientists, engineers, and the general public can make the worldwide water and sanitation situation worse. *Geological Society of America Special Papers*, 520, 205-219.
- Krombach, F., Munzing, S., Allmeling, A. M., Gerlach, J. T., Behr, J., & Dorger, M. (1997). Cell size of alveolar macrophages: an interspecies comparison. *Environmental health perspectives*, 105 Suppl 5(suppl 5), 1261-1263.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., & Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review. *Waste Management*, 28(1), 215-225.
- Leclercq, B., Alleman, L. Y., Perdrix, E., Riffault, V., Happillon, M., Strecker, A., Lo-Guidice, J. M., Garçon, G., & Coddeville, P. (2017). Particulate metal bioaccessibility in physiological fluids and cell culture media: Toxicological perspectives. *Environmental Research*, 156, 148-157.
- Lee-Feldstein, A. (1986). Cumulative exposure to arsenic and its relationship to respiratory cancer among copper smelter employees. *Journal of occupational medicine.: official publication of the Industrial Medical Association*, 28(4), 296-302.
- Lew, K. (2010). *Respiratory system. The amazing human body*. Tarrytown, New York.
- Li, J., Li, K., Cui, X. Y., Basta, N. T., Li, L. P., Li, H. B., & Ma, L. Q. (2015). In vitro bioaccessibility and in vivo relative bioavailability in 12 contaminated soils: Method comparison and method development. *Science of Total Environment*, 532, 812-820.

- Lidsky, T. I., & Schneider, J. S. (2003). Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates. *Brain*, 126(Pt 1), 5-19.
- Ljung, K., Selinus, O., Otabbong, E., & Berglund, M. (2006). Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children. *Applied Geochemistry*, 21(9), 1613-1624.
- Lund, U., & Fobian, A. (1991). Pollution of two soils by arsenic, chromium and copper, Denmark. *Geoderma*, 49(1-2), 83-103.
- Ma, J., Li, Y., Liu, Y., Lin, C., & Cheng, H. (2019). Effects of soil particle size on metal bioaccessibility and health risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 186, 109748.
- Madrid, F., Biasioli, M., & Ajmone-Marsan, F. (2008). Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55(1), 21-32.
- Malagelada, J.-R., Go, V. L., & Summerskill, W. H. (1979). Different gastric, pancreatic, and biliary responses to solid-liquid or homogenized meals. *Digestive diseases and Sciences*, 24(2), 101-110.
- Marchal, M. (2018). Des doubles poteaux qui dérangent. Journal Métro 5 février 2018. Montréal.
- Matta, G., & Gjyli, L. (2016). Mercury, lead and arsenic: impact on environment and human health. *Journal of Chemical Pharmaceutical Sciences*, 9(2), 718-725.
- McLean, J., & Bledsoe, B. E. (1992). EPA Ground water issue. Behavior of metals in soils. In: Washington : NSCEP.
- Medlin, E. A. (1997). An in vitro method for estimating the relative bioavailability of lead in humans. *Master's Thesis, Department of Geological Sciences, University of Colorado at Boulder.*, 222.
- Meunier, L., Koch, I., & Reimer, K. J. (2011). Effect of particle size on arsenic bioaccessibility in gold mine tailings of Nova Scotia. *Science of The Total Environment*, 409(11), 2233-2243.
- Miller, D., S. B., Rasmussen, R., & Van Campen, D. (1981). An in vitro method for estimation of iron availability from meals. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 34(10), 2248-2256.
- Minaire, Y., René Lambert, M., & Lambert, R. (1976). *La digestion* : Simep.

- Minekus, M., Marteau, P., Havenaar, R., & Huisintveld, J. H. J. (1995). A Multicompartmental Dynamic Computer-Controlled Model Simulating the Stomach and Small-Intestine. *Atla-Alternatives to Laboratory Animals*, 23(2), 197-209.
- Moghaddam, A. H., & Mulligan, C. N. (2008). Leaching of heavy metals from chromated copper arsenate (CCA) treated wood after disposal. *Waste Management*, 28(3), 628-637.
- Mohajerani, A., Vajna, J., & Ellcock, R. (2018). Chromated copper arsenate timber: A review of products, leachate studies and recycling. *Journal of cleaner production*, 179, 292-307.
- Mohammed Abdul, K. S., Jayasinghe, S. S., Chandana, E. P. S., Jayasumana, C., & De Silva, P. M. C. S. (2015). Arsenic and human health effects: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40(3), 828-846.
- Morales, K. H., Ryan, L., Kuo, T.-L., Wu, M.-M., & Chen, C.-J. (2000). Risk of internal cancers from arsenic in drinking water. *Environmental perspectives*, 108(7), 655-661.
- Mukhopadhyay, S., Masto, R. E., Tripathi, R. C., & Srivastava, N. K. (2019). Application of Soil Quality Indicators for the Phytorestoration of Mine Spoil Dumps. *Phytomanagement of Polluted Sites* (pp. 361-388): Elsevier.
- Mukhtar, A., & Limbeck, A. (2013). Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: A review. *Analytica Chimica Acta*, 774, 11-25.
- Oberley, W. J. (1976). Chromated copper arsenate wood preservative compositions. In: Google Patents.
- OMEE. (1996). Guidance on Site Specific Risk Assessment for Use at Contaminated Sites in Ontario. *Standards Development Branch, Ontario Ministry of Environment and Energy, Toronto*.
- Oomen, A. G., Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Schoeters, G., Verstraete, W., Van de Wiele, T., Wraag, J., Rompelberg, C. J. & Sips, A. J. (2002). Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environmental Science & Technology*, 36(15), 3326-3334.
- Oomen, A. G., Rompelberg, C. J., Bruil, M. A., Dobbe, C. J., Pereboom, D. P., & Sips, A. J. (2003). Development of an in vitro digestion model for estimating the bioaccessibility of soil contaminants. *Arch Environ Contam Toxicol*, 44(3), 281-287.

Paustenbach, D. J. (2000). The practice of exposure assessment: a state-of-the-art review. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B Crit Rev*, 3(3), 179-291.

Pelfrêne, A. (2016). *Bioaccessibilité des polluants métalliques. Apport à l'évaluation des populations vivant sur des sites contaminés*. 224 p. Mémoire en vue de l'obtention du diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches à l'Université de Lille 1 - Sciences et Technologies, Université de Lille. Lille, France.

Petrilli, F. L., Rossi, G. A., Camoirano, A., Romano, M., Serra, D., Bennicelli, C., De Flora, A. & De Flora, S. (1986). Metabolic reduction of chromium by alveolar macrophages and its relationships to cigarette smoke. *The Journal of Clinical Investigation*, 77(6), 1917-1924.

Pouschat, P. (2005). *Bioaccessibilité de l'arsenic, du chrome et du cuivre dans arséniate de cuivre chromaté (ACC)*. 162 p. Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, génie civil, École Polytechnique de Montréal. Montréal, Canada.

Pouschat, P., & Zagury, G. J. (2006). In vitro gastrointestinal bioavailability of arsenic in soils collected near CCA-treated utility poles. *Environment Science Technology*, 40(13), 4317-4323.

Pouschat, P., & Zagury, G. J. (2008). Bioaccessibility of chromium and copper in soils near CCA-treated wood poles. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic Radioactive Waste Management*, 12(3), 216-223.

Radosavljević, V., & Jakovljević, B. (2008). Guest Commentary: Arsenic and Bladder Cancer: Observations and Suggestions. *Journal of environmental health*, 71(3), 40-44.

Richardson, G. M., Bright, D. A., & Dodd, M. (2006). Do Current Standards of Practice in Canada Measure What is Relevant to Human Exposure at Contaminated Sites? II: Oral Bioaccessibility of Contaminants in Soil. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 12(3), 606-616.

Roberts, S. M., Munson, J. W., Lowney, Y. W., & Ruby, M. V. (2006). Relative oral bioavailability of arsenic from contaminated soils measured in the cynomolgus monkey. *Toxicological Sciences* 95(1), 281-288.

Roberts, S. M., Weimar, W. R., Vinson, J., Munson, J. W., & Bergeron, R. J. (2002). Measurement of arsenic bioavailability in soil using a primate model. *Toxicological Sciences* 67(2), 303-310.

- Rodriguez, R. R., Basta, N. T., Casteel, S. W., & Pace, L. W. (1999). An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. *Environmental science technology*, 33(4), 642-649.
- Rogers, K. (2011). *The respiratory system. Anatomy and function of the respiratory system* (First Ed. ed.). New York, NY : Britannica Educational Publishing in association with Rosen Educational Services.
- Rotard, W., Christmann, W., Knoth, W., & Mailahn, W. (1995). Determination of absorption availability of PCDD/PCDF from" Kieselrot"(red slag) in the digestive tract-Simulation of the digestion of technogenic soil. *UWSF-Z. Umweltchem. Okotox*, 7, 3-9.
- Ruby, M. V., Davis, A., Link, T. E., Schoof, R., Chaney, R. L., Freeman, G. B., & Bergstrom, P. (1993). Development of an in-Vitro Screening-Test to Evaluate the in-Vivo Bioaccessibility of Ingested Mine-Waste Lead. *Environmental Science & Technology*, 27(13), 2870-2877.
- Ruby, M. V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., & Sellstone, C. M. (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science & Technology*, 30(2), 422-430.
- Ruby, M. V., & Lowney, Y. W. (2012). Selective soil particle adherence to hands: implications for understanding oral exposure to soil contaminants. *Environmental science technology*, 46(23), 12759-12771.
- Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D. E., Casteel, S. W., Berti, W., Carpenter, M. & Chappell, W. (1999). Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environmental Science & Technology*, 33(21), 3697-3705.
- Rushton, L. (2010). 14.13 - Occupational Carcinogenesis. In C. A. McQueen (Ed.), *Comprehensive Toxicology (Second Edition)* (pp. 269-292). Oxford : Elsevier.
- Samitz, M. (1970). Ascorbic acid in the prevention and treatment of toxic effects from chromates. *Acta dermato-venereologica*, 50(1), 59-64.
- Schoof, R. A. (2004). Bioavailability of soil-borne chemicals: Method development and validation. *Human and Ecological Risk Assessment*, 10(4), 637-646.

- Schoonheydt, R. A., Johnston, C. T., & Bergaya, F. (2018). Clay minerals and their surfaces. In *Developments in Clay Science* (Vol. 9, pp. 1-21): Elsevier.
- Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N. K., Dumat, C & Rashid, M. I. (2017). Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere*, 178, 513-533.
- Sheppard, S. C., & Evenden, W. G. (1994). Contaminant Enrichment and Properties of Soil Adhering to Skin. *Journal of environmental quality*, 23(3), 604-613.
- Siciliano, S. D., James, K., Zhang, G. Y., Schafer, A. N., & Peak, J. D. (2009). Adhesion and Enrichment of Metals on Human Hands from Contaminated Soil at an Arctic Urban Brownfield. *Environmental Science & Technology*, 43(16), 6385-6390.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-568.
- Smith, A. H., Lingas, E. O., & Rahman, M. (2000). Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization*, 78, 1093-1103.
- Smith, E., Weber, J., Rofe, A., Gancarz, D., Naidu, R., & Juhasz, A. L. (2012). Assessment of DDT Relative Bioavailability and Bioaccessibility in Historically Contaminated Soils Using an in Vivo Mouse Model and Fed and Unfed Batch in Vitro Assays. *Environmental Science & Technology*, 46(5), 2928-2934.
- Stopford, W., Turner, J., Cappellini, D., & Brock, T. (2003). Bioaccessibility testing of cobalt compounds. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(4), 675-680.
- Surdu, S. (2014). Non-melanoma skin cancer : occupational risk from UV light and arsenic exposure. *Reviews on environmental health*, 29(3), 255-265.
- Tagami, K., Twining, J., & Wasserman, M. (2012). Terrestrial radioecology in tropical systems. In *Radioactivity in the Environment* (Vol. 18, pp. 155-230): Elsevier.
- Takaya, M., Shinohara, Y., Serita, F., Ono-Ogasawara, M., Otaki, N., Toya, T., Takata, A., Yoshida, K., & Kohyama, N. (2006). Dissolution of functional materials and rare earth oxides into pseudo alveolar fluid. *Industrial Health*, 44(4), 639-644.

Touzel, R. (2019). Intégration de données in vitro sur la biodisponibilité des contaminants associés aux poussières dans les analyses de risques pour la santé humaine dans un contexte minier. 88 p. Essai présenté en vue de l'obtention du grade de maîtrise en environnement (M. Env.), Université de Sherbrooke, Canada.

Turner, D.R., Whitfield, M., Dickson, A.G (1981). The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 45(6), 855–881.

Tsuda, T., Babazono, A., Yamamoto, E., Kurumatani, N., Mino, Y., Ogawa, T., Kishi, Y, & Aoyama, H. (1995). Ingested arsenic and internal cancer: a historical cohort study followed for 33 years. *American Journal of Epidemiology*, 141(3), 198-209.

USEPA - United States Environmental Protection Agency (2000). TRW recommendations for sampling and analysis of soil at lead (Pb) sites. Office of Solid Waste and Emergency Response, Technical Review Workgroup for Lead. Washington, DC

USEPA - United States Environmental Protection Agency (2017). Method 1340 - In vitro bioaccessibility assay for lead in soil. Hazardous waste method SW-846, update VI. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, DC.

Uthus, E. O. (1992). Evidence for arsenic essentiality. *Environmental geochemistry health*, 14(2), 55-58.

van der Sloot, H., Heasman, L., & Quevauviller, P. (1997). *Harmonization of leaching/extraction tests* (Elsevier Ed. Vol. 70). Amsterdam, the Netherlands: Elsevier.

Versantvoort, C. H., Oomen, A. G., Van de Kamp, E., Rompelberg, C. J., & Sips, A. J. (2005). Applicability of an in vitro digestion model in assessing the bioaccessibility of mycotoxins from food. *Food Chemical Toxicology*, 43(1), 31-40.

Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Science of The Total Environment*, 366(2-3), 701-721.

Wang, W., Cheng, S., & Zhang, D. (2014). Association of inorganic arsenic exposure with liver cancer mortality: a meta-analysis. *Environmental research*, 135, 120-125.

WHO - World Health Organization (2004). Copper in Drinking-water. Background document for development of *WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. 31p.

WHO - World Health Organization (2011). Arsenic in Drinking-water. Background document for development of *WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. 24 p.

Wiseman, C. L. (2015). Analytical methods for assessing metal bioaccessibility in airborne particulate matter: A scoping review. *Analytica Chimica Acta*, 877, 9-18.

Wragg, J., & Cave, M. (2003). *In-vitro methods for the measurement of the oral bioaccessibility of selected metals and metalloids in soils: a critical review*: Environment Agency Bristol.

Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Isrn Ecology*, 2011.

Yamamoto, N., Takahashi, Y., Yoshinaga, J., Tanaka, A., & Shibata, Y. (2006). Size distributions of soil particles adhered to children's hands. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 51(2), 157-163.

Zagury, G. J., Samson, R., & Deschênes, L. (2003). Occurrence of metals in soil and ground water near chromated copper arsenate-treated utility poles. *Journal of environmental quality*, 32(2), 507-514.

Zia, M. H., Codling, E. E., Scheckel, K. G., & Chaney, R. L. (2011). In vitro and in vivo approaches for the measurement of oral bioavailability of lead (Pb) in contaminated soils: a review. *Environmental Pollution*, 159(10), 2320-2327.

Zimdahl, R. L., & Skogerboe, R. K. (1977). Behavior of lead in soil. *Environmental Science & Technology*, 11(13), 1202-1207.