

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

BIOACCESSIBILITÉ DE L'ARSENIC DANS DES SOLS À PROXIMITÉ DE
POTEAUX TRAITÉS AU CCA : INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS DES SOLS, DU
FRACTIONNEMENT DE L'ARSENIC ET DE LA TAILLE DES GRAINS

ERIC GIROUARD

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CIVIL)
AVRIL 2008



Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-41559-7

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-41559-7

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

BIOACCESSIBILITÉ DE L'ARSENIC DANS DES SOLS À PROXIMITÉ DE
POTEAUX TRAITÉS AU CCA : INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS DES SOLS, DU
FRACTIONNEMENT DE L'ARSENIC ET DE LA TAILLE DES GRAINS

présenté par : GIROUARD Eric

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

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

Mme MILLETTE Louise, Ph.D., présidente

M. ZAGURY Gérald J., Ph.D., membre et directeur de recherche

Mme DESCHÊNES Louise, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Ce projet n'aurait pu se réaliser sans plusieurs personnes qui y ont joué un rôle important. En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude à mon directeur de recherche, le professeur Gérald J. Zagury. Sa vision et son support m'auront guidé tout au long de ce projet et sa grande rigueur m'aura « contaminé », et pour longtemps encore je l'espère.

Mes remerciements vont également à Manon Leduc, pour tout le temps qu'elle aura consacré à répondre à mes innombrables questions, et à son aide sur le terrain les deux pieds dans la neige. À ce sujet, gros merci aussi à Bruno et Mélanie avec qui nous avons formés une superbe équipe d'échantillonnage. Avec chance, j'ai aussi pu compter sur l'aide de Lyne Lavoie ; ainsi que de Lucie Jean, Priscilla Pouschat, Carmen Caras et Denis Bouchard, sans qui j'aurais causé d'innombrables catastrophes en laboratoire.

Merci à mes amis et collègues, Bruno, Christophe, Géraldine, John, Li, Lilianne, Lincar, Marc, Mélanie, Nicolas, Omar, Thomas et Vincent, pour l'ambiance très studieuse que nous avons su créer.

Enfin à mes parents, ma sœur, mes amis et nombreux colocataires de partout, qui m'auront soutenu, mais surtout supporté pendant toute la durée de ma maîtrise, même s'ils ne comprenaient pas toujours ce que je faisais. En espérant que ce mémoire les éclairera !

RÉSUMÉ

L'arséniate de cuivre chromaté (ACC) est un agent de préservation du bois très utilisé partout dans le monde depuis plus de 60 ans. Depuis le milieu des années 1990, environ 70 % de la production mondiale d'arsenic et 90 % de la production aux États-Unis sont utilisées par l'industrie de préservation du bois (aires de jeux, pontons, chalets, poteaux, etc.) sous forme d'ACC. Son utilisation vise à augmenter la durée de vie des produits de bois en les protégeant contre les organismes susceptibles de les détériorer. L'arsenic est utilisé comme pesticide, le cuivre comme fongicide et le chrome comme agent de fixation. Pour diverses raisons (fixation incomplète du produit, contact du bois traité avec l'eau) l'ACC peut migrer à partir des structures en bois traité vers l'environnement et ainsi contaminer les sols et les eaux immédiatement à proximité de ces structures. L'arsenic se trouvant dans les sols pourrait être une préoccupation à cause de son effet nocif sur la santé humaine, particulièrement pour les enfants qui sont plus fortement susceptibles d'être en contact avec les sols.

En Amérique du Nord, l'ingestion d'eau potable et de nourriture est la principale voie d'exposition à l'arsenic. Cependant, en raison de leur habitude de mettre les mains à la bouche, l'ingestion de sol contaminé à l'arsenic est une voie d'exposition non négligeable pour les jeunes enfants (2 à 6 ans). Dans le cas de sols contaminés à l'arsenic, on a montré que l'inhalation et l'absorption dermique étaient des voies d'expositions négligeables comparativement à l'ingestion. Le risque pour la santé des enfants suite à l'ingestion de sols contaminés est associé à la fraction d'arsenic biologiquement disponible pour absorption dans le système sanguin via le tractus gastro-intestinal. Il faut mentionner que la biodisponibilité orale de l'arsenic peut être estimée par des tests *in vitro* plus rapides et moins coûteux. Ces derniers mesurent la proportion de l'arsenic total du sol qui est soluble dans les conditions gastriques et intestinales (bioaccessibilité) et donc qui sera potentiellement disponible pour absorption à travers la membrane intestinale.

Une étude récente (Pouschat & Zagury, 2006) portant sur la bioaccessibilité de l'arsenic dans des sols prélevés à proximité de poteaux traités à l'ACC, a permis de conclure que certaines propriétés des sols (carbone organique total et teneur en argile) et la fraction d'arsenic soluble à l'eau avaient une influence importante sur sa bioaccessibilité. Cette étude qui portait sur 12 échantillons de sols est la seule à ce jour à dresser un lien entre certaines propriétés des sols et la bioaccessibilité de l'As dans des sols prélevés à proximité de poteaux traités à l'ACC. Cependant, ces dernières années, plusieurs études ont rapporté des corrélations entre de nouvelles propriétés et la bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols ayant des contaminations autres que l'ACC. Une attention particulière a été portée sur la relation entre l'As et les oxydes de fer (Fe), de manganèse (Mn) et d'aluminium (Al).

Suite à son ingestion, la spéciation de l'arsenic dans le tractus gastro-intestinal est importante, particulièrement dans l'environnement intestinal où se produit l'absorption à travers la paroi intestinale. L'arsenic présentant une toxicité différente selon sa forme chimique ($\text{As(III)} > \text{As(V)} > \text{As organique}$), il est donc d'intérêt d'évaluer la spéciation de l'arsenic disponible pour l'absorption.

La fraction granulométrique des sols utilisée dans les méthodes in-vitro est un paramètre pouvant avoir une influence sur la bioaccessibilité. Cette fraction est généralement $< 250 \mu\text{m}$ puisqu'elle est reconnue pour adhérer aux mains des enfants et est donc disponible pour l'ingestion accidentelle. Par contre, plusieurs auteurs ont critiqué le choix de cette fraction, et proposent plutôt d'utiliser des fractions granulométriques plus petites que $250 \mu\text{m}$. En conséquence, plusieurs études portant sur la biodisponibilité orale des métaux/métalloïdes ont utilisé des fractions granulométriques différentes les unes des autres, ignorant l'influence de la taille des grains sur les résultats. Aujourd'hui encore, l'influence de la fraction granulométrique sur la bioaccessibilité n'est pas bien comprise et demeure à déterminer.

L'objectif principal de ce projet est d'évaluer l'influence des propriétés des sols, du fractionnement de l'arsenic et de la taille des grains sur la bioaccessibilité gastro-intestinale de l'arsenic dans des sols prélevés près de poteaux en service traités à l'ACC. Ainsi, les principaux objectifs spécifiques sont : (1) de tester et valider des résultats précédemment obtenus sur l'influence des propriétés des sols sur la bioaccessibilité de l'arsenic dans 12 sols contaminés à l'ACC en ajoutant huit nouveaux sols, (2) d'identifier les propriétés additionnelles des sols influençant la bioaccessibilité de l'As et trouver des méthodes d'extraction permettant l'estimation de la bioaccessibilité obtenue par la méthode in vitro gastro-intestinale (IVG) dans des sols contaminés à l'ACC, (3) établir la spéciation de l'arsenic dans la solution gastro-intestinale de l'IVG au moyen d'un logiciel d'équilibre thermodynamique, et (4) d'évaluer l'influence de la taille des grains utilisée lors des tests in vitro sur la bioaccessibilité de l'As.

Pour réaliser ces objectifs, on a évalué la bioaccessibilité de l'arsenic en utilisant huit sols prélevés près de poteaux traités à l'ACC-PEG. Ces sols ont été caractérisés et mis en commun avec 12 sols prélevés près de poteaux traités à l'ACC-PA (polymères aj d'une étude antérieure afin de confirmer les résultats obtenus sur la relation entre les propriétés des sols et la bioaccessibilité de l'arsenic. De plus, cinq de ces huit sols ont été sélectionnés pour une évaluation exhaustive de l'influence des propriétés des sols (minéralogie, contenu en P, S, Mn, Fe, COT, COD, etc.) et du fractionnement de l'As. La relation entre l'As et les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium a été particulièrement étudiée à l'aide de trois méthodes d'extraction reconnues pour dissoudre ces derniers. De plus, un modèle d'équilibre thermodynamique (VMINTEQ) a été utilisé pour déterminer la spéciation de l'arsenic dans la phase intestinale de la méthode in vitro. Finalement, deux fractions granulométriques ($< 250 \mu\text{m}$ et $< 90 \mu\text{m}$) ont été testées afin de déterminer leur influence sur la bioaccessibilité de l'arsenic.

Les résultats de la caractérisation des huit sols contaminés à l'ACC ont montré que les concentrations en arsenic total (103 ± 3 à 310 ± 0 mg/kg) dépassaient le critère C du Québec (50 mg/kg). Pour les huit sols sélectionnés, la bioaccessibilité de l'As variait entre $17,0 \pm 0,4$ et $46,9 \pm 1,1$ % (moyenne de $30,5 \pm 3,6$ %). En considérant les 20 sols contaminés à l'ACC, la bioaccessibilité gastro-intestinale moyenne est de 37 ± 11 %. Ces résultats montrent clairement que la fraction d'arsenic potentiellement ingérée par les enfants et solubilisée dans le tractus gastro-intestinal était largement inférieure à 100 %. Sur ces 20 échantillons, les teneurs en carbone organique total ($r = 0,50$, $p < 0,05$), en argile ($r = -0,57$, $p < 0,01$), et l'arsenic soluble dans l'eau ($r = 0,66$, $p < 0,01$) étaient corrélés avec la bioaccessibilité de l'arsenic, confirmant ainsi les résultats précédemment publiés. De plus, les teneurs en solides volatils ($r = 0,47$, $p < 0,05$) et en sable ($r = 0,48$, $p < 0,05$) étaient significativement corrélées avec la bioaccessibilité de l'arsenic.

Des quatre extractions chimiques testées, aucune n'a pu estimer précisément la bioaccessibilité de l'arsenic. La fraction d'arsenic moyenne extraite par les différentes extractions était : hydroxylamine hydrochlorure ($71,9 \pm 4,1$ %) > oxalate d'ammonium ($58,0 \pm 1,3$ %) > arsenic soluble dans l'eau ($2,2 \pm 0,5$ %), alors que la bioaccessibilité moyenne de l'arsenic était de $27,3 \pm 2,8$ %. L'arsenic extrait avec l'hydrochlorure hydroxylamine et l'oxalate d'ammonium ont été les plus fortement corrélés ($r > 0,89$, $p < 0,05$, $n = 5$) avec la bioaccessibilité de l'arsenic, montrant ainsi l'importance de l'arsenic lié aux oxydes métalliques amorphes. De plus, une corrélation négative significative a été trouvée entre la bioaccessibilité de l'arsenic et le manganèse extrait par l'oxalate d'ammonium. Les résultats de l'analyse minéralogique ont montré que les minéraux d'argile et les oxydes de fer cristallins diminuaient la bioaccessibilité de l'arsenic.

La modélisation géochimique avec le logiciel VMINTEQ a montré que l'espèce dominante d'arsenic se trouvant dans la phase intestinale était l'arséniate, sous trois

formes: H_2AsO_4^- (92,3 %), HAsO_4^{2-} (7,6 %), H_3AsO_4 (0,05 %). L'arséniate est l'espèce la moins toxique des composés inorganiques de l'arsenic.

Finalement, le contenu en arsenic total était influencé par la fraction granulométrique, mais cette influence n'était pas constante. Par contre, la bioaccessibilité de l'arsenic (exprimée en mg/kg) était toujours plus grande dans la fraction $< 90 \mu\text{m}$ que dans la fraction $< 250 \mu\text{m}$.

Pour affiner et compléter ces résultats, plusieurs aspects pourraient être approfondis, notamment l'importance des oxydes de manganèse sur la bioaccessibilité de l'arsenic, qui jusqu'ici n'a jamais été rapportée. De plus, comme une fraction granulométrique du sol plus petite semble engendrer une plus grande bioaccessibilité, une attention particulière devrait être portée au choix de cette fraction dans l'évaluation de la bioaccessibilité. Ainsi, les futurs travaux portant sur la bioaccessibilité gastro-intestinale devraient rapporter systématiquement la concentration en arsenic total et l'arsenic bioaccessible sur plusieurs fractions granulométriques choisies selon le scénario d'exposition.

Une attention particulière devrait être portée lors de la mise en service de poteaux traités à l'ACC sur des sites sablonneux ou organiques, puisque la bioaccessibilité de l'arsenic y est plus élevée.

ABSTRACT

Seventy percent of the world arsenic production and ca. 90 % of the USA arsenic production is intended for the wood preservation industry (decks, playground equipment, wood poles, etc.) as chromated-copper-arsenate (CCA). CCA is an inorganic waterborne wood preservative used to extend the service life of wood, in which arsenic and copper act as the insecticides and fungicides respectively. For various reasons (ex: contact with water or incomplete impregnation) CCA can leach from the treated wood to soil and water. Arsenic in soil and groundwater is a possible threat to humans, and therefore concerns have been raised over the potential impact of arsenic leachate in soils on human health, particularly children who are most likely to come in contact with soil.

In North America, ingestion of drinking water and food is the primary exposure to arsenic. However, incidental ingestion of arsenic-contaminated soil is a significant exposure pathway for children (2 to 6 years old) because of their important hand to mouth activity. In fact, recent studies have shown that incidental ingestion of arsenic-contaminated soil is a major concern, and that exposure to As by dermal absorption and inhalation is considered negligible compared to ingestion. Once ingested, the risk for human health is associated with the fraction of arsenic that is available for absorption into systemic circulation. Oral bioavailability is defined as the fraction of the contaminant that reaches the systemic circulation from the gastrointestinal tract. Bioaccessibility of a contaminant is the fraction that is soluble in the gastrointestinal tract and available for absorption. It is, however, unlikely and impractical that in-vivo oral bioavailability data would routinely be generated on a site-specific basis. In-vitro methods are currently recognised as rapid screening tools in assessing relative bioavailability of metals or metalloids at contaminated sites.

To the knowledge of the author, only one study (Pouschat & Zagury, 2006) has assessed bioaccessibility of As in contaminated soils near CCA-treated wood poles. However, this study, performed using a limited data set (12 soils), showed that As bioaccessibility was systematically higher in coarse-grained soils and in organic soils. Therefore, additional CCA-contaminated soils must be tested to validate these previous results. Today it is clear that a wider range of soil properties could also influence As bioaccessibility. Hence, a strong need exists for further assessment of the influence of soil properties on arsenic bioaccessibility in field-collected CCA-contaminated soils, focusing mostly on arsenic relation with metal oxides which has been reported by numerous studies.

Another important factor to better understand As bioaccessibility, is the knowledge of arsenic speciation in the gastrointestinal tract, especially in the intestinal environment where arsenic absorption across the intestinal membrane occurs. The concern is mainly related to the presence of As(III) because of its higher toxicity compared to that of As(V) and methylated arsenic.

The particle-size fraction used in in-vitro methods is generally $< 250 \mu\text{m}$ since this fraction adheres more to children's fingers and is thus more available for incidental ingestion. However, numerous authors report that particles adhering to the skin might be smaller than $250 \mu\text{m}$. Moreover, previous studies on metal/metalloid oral bioavailability each used a different particle size, while the influence of particle size on arsenic bioaccessibility expressed in mg/kg or as a percentage is not well established.

The main objective of this study was to assess the influence of soil properties, arsenic fractionation and particle-size fraction on As bioaccessibility in CCA-contaminated soils. Therefore, the specific objectives included: (1) to validate previous results on the influence of soil properties on As bioaccessibility in CCA-contaminated soils using eight additional soils, (2) to investigate additional soil properties influencing arsenic

bioaccessibility, and to identify chemical extractants which can estimate IVG-bioaccessibility, (3) to provide input on the geochemical conditions in the intestinal phase of the IVG method and to determine As speciation through geochemical modelling, and (4) to assess the influence of particle-size fraction on As bioaccessibility.

Bioaccessible arsenic in eight soils collected near CCA-treated utility poles was assessed using the IVG method. Five out of the eight soils were selected for a wider characterization, including mineralogical analysis and dissolved organic carbon, phosphorus, sulphur, iron, and manganese content. Moreover, these five soils were tested by three different metal oxide extraction methods (citrate dithionite (CD), ammonium oxalate (OX), hydroxylamine hydrochloride (HH)). All analyses were also performed on two certified reference materials. Additionally, VMINTEQ was used to determine arsenic speciation during the intestinal digestion phase. Finally, two particle-size fractions ($< 250 \mu\text{m}$, $< 90 \mu\text{m}$) were tested to determine their influence on arsenic bioaccessibility.

The soil characterization tests revealed that arsenic contamination (103 ± 3 à $310 \pm 0 \text{ mg/kg}$) was high compared to Quebec soil decontamination criteria C (50 mg/kg). Arsenic bioaccessibility in the eight study-soils ranged between 17.0 ± 0.4 and $46.9 \pm 1.1 \%$ (mean value 30.5 ± 3.6). Considering the soil samples collected near 20 different CCA-treated utility poles, the average arsenic gastrointestinal bioaccessibility was $37 \pm 11 \%$. These findings clearly show that the fraction of arsenic potentially ingested by children and solubilized in the gastrointestinal tract is much lower than 100 %. Using data from 20 CCA-contaminated soil samples, total organic carbon ($r = 0.50$, $p < 0.05$), clay content ($r = -0.57$, $p < 0.01$), and water-soluble arsenic ($r = 0.66$, $p < 0.01$) were correlated with arsenic bioaccessibility, confirming previously published results. In addition, total volatile solids ($r = 0.47$, $p < 0.05$, $n = 20$) and sand

content ($r = 0.48$, $p < 0.05$, $n = 20$) were significantly correlated with arsenic bioaccessibility.

None of the tested reagents was able to accurately estimate arsenic bioaccessibility. However, soil arsenic concentration extracted with hydroxylamine hydrochloride and extracted with ammonium oxalate were both highly correlated ($r > 0.89$, $p < 0.05$, $n = 5$) with arsenic bioaccessibility, showing the importance of arsenic bound to amorphous metal oxides. The mean percentage of arsenic extracted from five selected CCA-contaminated soils was: hydroxylamine hydrochloride (71.9 ± 4.1 %) > ammonium oxalate (58.0 ± 1.3 %) > water-soluble arsenic (2.2 ± 0.5 %), while the mean value for arsenic bioaccessibility was (27.3 ± 2.8 %). A significant negative correlation was also found between arsenic bioaccessibility and Mn extracted by ammonium oxalate. Moreover, mineralogical analysis confirmed that clay minerals and Fe oxides decrease arsenic bioaccessibility.

Geochemical modelling with VMINTEQ showed that the main arsenic species in the intestinal phase was arsenate in the form of: H_2AsO_4^- (92.3 %), HAsO_4^{2-} (7.6 %), H_3AsO_4 (0.05 %). As(V) is less toxic than As(III).

Finally, total arsenic content in soils was influenced by the particle-size fraction but the influence was inconsistent. Nevertheless, arsenic bioaccessibility (expressed in mg/kg) was always greater in the $< 90 \mu\text{m}$ than in the $< 2 \text{ mm}$ fraction.

To refine and complete our results, more aspects can be studied, such as the importance of the manganese oxides content on As bioaccessibility, which has not been previously reported. Moreover, because smaller soil fractions seem to entail a higher arsenic bioaccessibility, a careful attention should be given to the soil fraction to be tested in the assessment of bioaccessibility. Therefore, researchers should report both the

concentration and bioaccessible arsenic fraction among various size fractions for use in human health risk assessment, depending on the exposure scenario.

A particular attention should be paid when installing utility poles in sandy or organic sites because of the higher arsenic bioaccessibility in such soils.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT	x
TABLE DES MATIÈRES.....	xv
LISTE DES TABLEAUX.....	xviii
LISTE DES FIGURES	xix
LISTE DES ANNEXES	xx
LISTE DES ABBRÉVIATIONS.....	xxi
CHAPITRE 1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Problématique et contexte de l'étude	1
1.2 Hypothèses de recherche et objectifs	5
1.3 Organisation du mémoire	7
CHAPITRE 2. REVUE DE LITTÉRATURE	8
2.1 Arsenic dans les sols	8
2.1.1 Arsenic	8
2.1.2 Spéciation de l'arsenic dans les sols	8
2.1.3 Sources anthropiques de contamination des sols à l'arsenic.....	12
2.2 Arséniate de cuivre chromaté	13
2.2.1 Historique, caractéristiques et utilisations.....	13
2.2.2 Lixiviation et problématique de l'ACC.....	15
2.2.3 Arsenic dans les sols contaminés à l'ACC.....	16
2.3 Exposition à l'arsenic	16
2.3.1 Importance de l'ingestion de sol contaminé.....	18
2.3.2 Toxicologie de l'As.....	19
2.3.3 Arsenic dans l'organisme	20
2.3.4 Critères génériques.....	23
2.3.5 Évaluation des risques pour la santé humaine.....	24

2.3.6 Bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols.....	25
2.4 Influence des propriétés des sols sur la bioaccessibilité.....	27
2.4.1 Caractéristiques des sols	27
2.4.2 Adsorption de l'arsenic dans les sols sur les oxydes de Fe, Al et Mn	28
2.4.3 Adsorption de l'arsenic sur les argiles, la matière organique et les ions compétitifs.....	32
2.5 Influence de la taille des grains sur la bioaccessibilité de l'arsenic	34
2.5.1 Fraction utilisée lors de l'évaluation de l'exposition	34
2.5.2 Concentration et bioaccessibilité de l'arsenic	35
CHAPITRE 3 ARSENIC BIOACCESSIBILITY IN CCA-CONTAMINATED SOILS : INFLUENCE OF SOIL PROPERTIES, ARSENIC FRACTIONATION, AND PARTICLE-SIZE FRACTION.....	37
3.1 Title	37
3.2 Author and co-author.....	37
3.3 Abstract	37
3.4 Introduction	38
3.5 Materials and methods.....	42
3.5.1 Site description, soil samples and certified reference materials	42
3.5.2 Soil characterization.....	43
3.5.3 Mineralogical analysis	44
3.5.4 Chemical extractions.....	45
3.5.5 In-vitro gastrointestinal (IVG) bioaccessibility	47
3.5.6 Geochemical modeling with VMINTEQ	48
3.5.7 Quality assurance, quality control.....	48
3.6 Results and discussion.....	50
3.6.1 Arsenic bioaccessibility in field collected CCA-contaminated soils	50
3.6.2 Additional soil properties and chemical extractions	51
3.6.3 Arsenic speciation in the intestinal phase of the IVG method	53
3.6.4 Influence of particle-size fraction on As bioaccessibility	55

3.7 Conclusions	57
3.8 Acknowledgments	58
3.9 References	59
CHAPITRE 4. DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS	70
CHAPITRE 5. RECOMMANDATIONS.....	73
5.1 Recommandations pour la poursuite des travaux de recherche	73
5.2 Recommandations d'ordre pratique	75
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	76
ANNEXES.....	89

LISTE DES TABLEAUX

Table 3.1: Fractionation and Bioaccessibility of Arsenic in 20 Soils (< 250 μm) Collected near CCA-Treated Utility Poles and in Two Certified Reference Materials	64
Table 3.2: Physicochemical Properties of 20 Soils Collected near CCA-Treated Utility Poles and of Two Certified Reference Materials.....	65
Table 3.3: Physicochemical Properties of Five Selected Soils (< 2 mm) Collected near CCA-Treated Utility Poles and of Two Certified Reference Materials.....	66
Table 3.4: Fractionation and Bioaccessibility of Arsenic in Five Selected Soils (< 250 μm) Collected near CCA-Treated Utility Poles and in Two Certified Reference Materials	67
Table 3.5: Extractable Elements (mg/kg) of Five Selected Soils (< 250 μm) Collected near CCA-Treated Utility Poles and of Two Certified Reference Materials.....	68
Table 3.6: Arsenic Bioaccessibility in Three selected CCA-contaminated Soils for Two Different Particle-size Fractions (< 250 μm and < 90 μm)	69

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1: Schéma simplifié de l'As dans l'environnement (air - eau - sol -sédiment)	10
Figure 2.2: Diagramme Eh-pH de l'As.....	11
Figure 2.3: Diagramme simplifié du cycle de l'arsenic dans l'environnement	12
Figure 2.4: Différentes voies d'exposition aux contaminants dans l'environnement.....	17
Figure 2.5: Cycle de l'arsenic dans le système gastro-intestinal	21
Figure 2.6: Biométhylation de l'arsenic.....	22

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Protocoles expérimentaux	90
Extraction des oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium contenus dans un sol par l'oxalate d'ammonium	90
Extraction des oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse contenus dans un sol en utilisant le citrate dithionite.....	95
Extraction de l'arsenic contenu dans un sol contaminé par le CCA-PA lié aux oxydes de fer et de manganèse par hydrochlorure hydroxylamine	99
Annexe 2 : Échantillonnage des sols contaminés à l'ACC	104
Annexe 3 : Résultats expérimentaux	115
Résultat de l'analyse minéralogique des sols.....	115
Distribution des éléments présents dans la solution intestinale de la méthode IVG simulée par VMINTEQ.....	116
Concentration (mg/l) des éléments mesurés dans la solution de la phase intestinale de la méthode IVG (n = 3).....	117
Détermination de la prise d'arsenic journalière par un enfant	118

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

AB	Arsénobétaïne
ABA	Biodisponibilité absolue
AC	Arsénocholine
ACC	Arséniate de cuivre chromaté
Al	Aluminium
As	Arsenic
AT	Durée moyenne d'exposition
ATSDR	Agence du registre des substances toxiques et des maladies
BW	Masse corporelle
CCA	Arséniate de cuivre chromaté (ACC)
CDI	Dose absorbée par jour de contaminant
CF	Facteur de conversion
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
Cr	Chrome
CRM	Matériel de référence certifié
CS	Concentration de contaminant dans le sol
Cu	Cuivre
DMA	Diméthylarsine
DMAA(III)	Acide d'arsenic (III) diméthylé
DMAA(V)	Acide d'arsenic (V) diméthylé
DOC	Carbone organique dissous (COD)
ED	Durée d'exposition

EF	Fréquence d'exposition
Fe	Fer
GI	Gastro-intestinal(e)
ICP-AES	Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry
ICP-MS	Inductively coupled plasma – mass spectrometry
IR	Taux d'ingestion
IVG	In vitro gastro-intestinal(e)
LD ₅₀	Dose létale à 50 % de mortalité
M	Molaire
MMA	Monométhylarsine
MMAA(III)	Acide d'arsenic (III) monométhylé
MMAA(V)	Acide d'arsenic (V) monométhylé
Mn	Manganèse
MRL	Niveau de risque minimum
PA	Polymère ajouté
PCP	Pentachlorophénol
PEG	Polyéthylène glycol
PZC	pH de charge zéro
RBA	Biodisponibilité relative
TOC	Carbone organique total (COT)

UEF	Fraction d'excrétion urinaire
USEPA	Agence de protection de l'Environnement aux États-Unis

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Problématique et contexte de l'étude

L'arsenic (As) est un métalloïde présent à l'état trace dans l'ensemble des roches, des sols, des eaux, ainsi que dans l'air. Sa source naturelle la plus importante est l'activité volcanique. On retrouve de l'arsenic dans plus de 200 minéraux à travers le monde (WHO, 2001; ASTDR/DTEM, 2006). Sa concentration naturelle dans les sols varie généralement de 0,1 à 40 mg/kg avec une moyenne d'environ 6 mg/kg (WHO, 2001; National Toxicology Program, 2005). Dépendamment de la nature du sol, la concentration naturelle maximale en arsenic excède rarement 15 mg/kg en Amérique de Nord (Smith *et al.*, 1998). Toutefois, son accumulation dans les sols est aussi causée par l'activité humaine, notamment par l'industrie minière, l'utilisation de combustibles fossiles, l'industrie pharmaceutique et l'utilisation de pesticides (Smith *et al.*, 1998; Jarup, 2003; National Toxicology Program, 2005). Par conséquent, des sites contaminés ayant des concentrations dépassant les 1000 mg/kg d'arsenic existent partout sur la surface de la planète (WHO, 2001).

L'utilisation de l'arsenic dans l'industrie de préservation du bois sous forme d'arséniate de cuivre chromaté (ACC) peut devenir une source importante de pollution des sols, lorsque l'utilisation du produit est effectuée inadéquatement (déversements accidentels, fixation insuffisante du produit, mauvaise gestion du bois après utilisation). L'ACC est un produit dans lequel l'arsenic est utilisé comme pesticide, le cuivre comme fongicide et le chrome comme agent de fixation. Dans les poteaux destinés à supporter les câbles électriques ou téléphoniques, un produit additionnel y est injecté, généralement du polyéthylène glycol (PEG) ou une solution à base de polymères (PA : polymère ajouté), principalement afin de réduire la dureté du bois traité et d'y permettre une meilleure

grimpe. Environ 70 % de la production mondiale d'arsenic et 90 % de la production d'arsenic aux États-Unis sont utilisées par l'industrie de préservation du bois sous forme d'ACC (WHO, 2001; National Toxicology Program, 2005). Ainsi, pendant plus de 60 ans, des millions de mètres cubes de bois ont été traités annuellement pour la construction de structures extérieures : tables à pique-nique, quais, aires de jeux pour les enfants, terrasses, poteaux supportant les câbles électriques et de télécommunication, etc. (Khan *et al.*, 2004). La plupart de ces structures sont aujourd'hui toujours en service et pourraient représenter, dépendamment des scénarios, un potentiel d'exposition à l'arsenic pour la population.

Une des problématiques environnementales liées à l'utilisation de l'ACC est la contamination des sols par l'arsenic. Bien que le produit soit interdit d'utilisation pour traiter le bois à usage domestique aux États-Unis et au Canada depuis le 1^{er} janvier 2004, l'ACC continue à être utilisé pour les applications industrielles. On estime que pour les 40 prochaines années aux États-Unis, ca. 11 000 tonnes d'arsenic pourraient migrer par lixiviation du bois traité vers les sols et les eaux (Khan *et al.*, 2006). De plus, dans l'Est canadien, on dénombrait jusqu'en 2003 plus de 200 000 poteaux de bois traités à l'ACC (Zagury *et al.*, 2003). L'arsenic se trouvant dans les sols pourrait être une préoccupation à cause de son effet nocif sur la santé humaine, particulièrement pour les enfants qui sont plus fortement susceptibles d'être en contact avec les sols. (Dagan *et al.*, 2006).

L'ingestion accidentelle de sols contaminés en portant les mains à la bouche est aujourd'hui reconnue comme une voie d'exposition importante aux métaux/métalloïdes chez les jeunes enfants (Calabrese *et al.*, 1989; Rodriguez *et al.*, 1999; Paustenbach, 2000; Rodriguez *et al.*, 2003; Hemond & Solo-Gabriele, 2004). Dans le cas de l'arsenic, de récentes études ont montré que l'inhalation ou l'absorption dermique étaient des voies d'expositions négligeables comparativement à l'ingestion (Kwon *et al.*, 2004; De Miguel *et al.*, 2007). Le risque pour la santé des enfants suite à l'ingestion de sols

contaminés est associé à la fraction d'arsenic biologiquement disponible pour absorption dans le système sanguin via le tractus gastro-intestinal (Rodriguez *et al.*, 1999; Pouschat & Zagury, 2006). Il faut mentionner que la biodisponibilité orale de l'arsenic peut être obtenue par des tests *in vitro* qui mesurent la proportion de l'arsenic total du sol qui est soluble dans les conditions gastriques et intestinales (bioaccessibilité) et donc qui sera potentiellement disponible pour absorption à travers la membrane intestinale. La présente étude, afin de déterminer la bioaccessibilité de l'arsenic, utilisera la méthode *in vitro* gastro-intestinale (IVG) qui a été validée par des tests *in vivo* pour la détermination de la biodisponibilité orale de l'arsenic (Rodriguez *et al.*, 1999) et qui a été utilisée dans une récente étude sur des sols contaminés à l'ACC (Pouschat & Zagury, 2006).

Cette dernière étude, portant sur la bioaccessibilité de l'arsenic dans des sols prélevés à proximité de poteaux traités à l'ACC, a permis de conclure que certaines propriétés des sols (carbone organique total, teneur en argile et arsenic soluble dans l'eau) avaient une influence importante sur sa bioaccessibilité. Cette étude qui portait sur 12 échantillons de sols est la seule à ce jour à dresser un lien entre certaines propriétés des sols et la bioaccessibilité de l'As dans des sols prélevés à proximité de poteaux traités à l'ACC. De plus, de récentes recherches portant sur d'autres sources de contamination à l'arsenic que l'ACC, ont montré que plusieurs autres propriétés (phosphore, manganèse, fer, carbone organique dissous, soufre, etc.) influençaient la bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols (Yang *et al.*, 2002; Ruby, 2004; Yang *et al.*, 2005; Juhasz *et al.*, 2007; Sarkar *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2007). L'étude de sols additionnels est donc nécessaire pour valider les résultats déjà obtenus et évaluer l'influence d'une plus grande gamme de propriétés sur la bioaccessibilité de l'As dans des sols prélevés à proximité de poteaux traités à l'ACC. Ce projet fera donc une évaluation exhaustive de l'influence des propriétés des sols et du fractionnement de l'As, particulièrement la relation entre l'As et les oxydes de fer (Fe), de manganèse (Mn) et d'aluminium (Al) qui a été

rapportée par plusieurs études sur l'adsorption et la bioaccessibilité de l'As (Manning & Goldberg, 1997; Manning *et al.*, 2002; Rodriguez *et al.*, 2003).

Suite à son ingestion, la spéciation dans de l'arsenic le tractus gastro-intestinal est importante, particulièrement dans l'environnement intestinal où se produit l'absorption à travers la paroi intestinale. L'arsénite (As(III)) ayant une toxicité plus élevée que l'arséniate (As(V)) (Wang & Mulligan, 2006a ; Zagury *et al.*, 2008), il est donc d'intérêt d'évaluer la spéciation de l'arsenic disponible pour l'absorption. Ainsi, un modèle d'équilibre thermodynamique tel VMINTEQ (Gustafsson, 2006) devrait permettre la détermination de la spéciation de l'As dans l'extrait intestinal de la méthode IVG.

La fraction granulométrique des sols utilisée dans les méthodes in-vitro est un autre paramètre pouvant avoir une influence significative sur la bioaccessibilité. Cette fraction est généralement $< 250 \mu\text{m}$ puisqu'elle est reconnue pour adhérer aux mains des enfants et est donc disponible pour l'ingestion accidentelle (Rodriguez *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2002; Zagury, 2007). De plus, une fraction granulométrique $< 250 \mu\text{m}$ est aussi utilisée dans le protocole d'extraction standardisé de « Solubility Bioavailability Research Consortium » (Kelley *et al.*, 2002). Par contre, plusieurs auteurs ont critiqué le choix de cette fraction, et proposent plutôt d'utiliser des fractions granulométriques sous les $250 \mu\text{m}$. (Duggan *et al.*, 1985; Driver *et al.*, 1989; Sheppard & Evenden, 1994; Kissel *et al.*, 1996; Richardson *et al.*, 2006). En conséquence, plusieurs études antérieures portant sur la biodisponibilité orale des métaux/métalloïdes ont utilisé des fractions granulométriques différentes les unes des autres (< 38 , < 50 , < 125 , < 150 , $< 2000 \mu\text{m}$), ignorant l'influence de la taille des grains sur les résultats (Williams *et al.*, 1998; Hamel *et al.*, 1999; Ljung *et al.*, 2007; Sarkar *et al.*, 2007). Aujourd'hui encore, l'influence de la fraction granulométrique sur la bioaccessibilité n'est pas bien comprise (Laird *et al.*, 2007; Ljung *et al.*, 2007) et demeure à déterminer.

Ainsi, le présent travail s'inscrit dans la continuité des résultats précédents obtenus sur la bioaccessibilité de l'arsenic dans douze sols contaminés à l'ACC (Pouschat & Zagury, 2006). Huit sols additionnels contaminés à l'ACC et ayant des propriétés ciblées seront échantillonnés puis caractérisés.

1.2 Hypothèses de recherche et objectifs

Hypothèses de recherche :

- La différence de bioaccessibilité de l'arsenic entre des sols contaminés à l'arséniate de cuivre chromaté – polymère ajouté (ACC-PA) et à l'arséniate de cuivre chromaté - polyéthylène glycol (ACC-PEG) n'est pas significative.
- La bioaccessibilité de l'arsenic dans des sols contaminés à l'ACC est fonction d'une vaste gamme de propriétés physico-chimiques (teneur en phosphore, manganèse, fer, carbone, soufre, carbone organique dissous, et minéralogie) et du fractionnement de l'arsenic (arsenic soluble dans l'eau ou liés aux oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium).
- Les conditions chimiques à la fin de la phase intestinale de l'IVG influencent la spéciation de l'arsenic, pouvant affecter son passage à travers la paroi intestinale et sa toxicité.
- La fraction granulométrique utilisée lors des tests in vitro a une influence significative sur la bioaccessibilité de l'As.

Objectif principal :

Évaluer l'influence des propriétés des sols, du fractionnement de l'arsenic et de la taille des grains sur la bioaccessibilité gastro-intestinale de l'arsenic dans des sols prélevés près de poteaux traités à l'arséniate de cuivre chromaté (ACC).

Objectifs spécifiques :

- Établir des intervalles de bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols contaminés à l'ACC en fonction des types de sol à partir d'un grand nombre d'échantillons prélevés à la base de poteaux traités à l'ACC (20 sols);
- Comparer les résultats obtenus sur la bioaccessibilité de l'arsenic avec des sols prélevés à la base de poteaux traités à l'ACC-PA et à la base de poteaux traités à l'ACC-PEG;
- Tester et valider les résultats obtenus précédemment (Pouschat & Zagury, 2006) sur l'influence des propriétés des sols sur la bioaccessibilité de l'arsenic au moyen d'échantillons de sols prélevés sur un grand nombre de sites;
- Identifier les propriétés additionnelles des sols influençant la bioaccessibilité de l'arsenic et trouver des méthodes d'extraction permettant l'estimation de la bioaccessibilité obtenue par la méthode IVG dans des sols contaminés à l'ACC;
- Établir la spéciation de l'As dans la solution gastro-intestinale de la méthode IVG au moyen d'un logiciel d'équilibre thermodynamique;

- Évaluer l'influence de la taille des grains utilisée lors des tests in vitro sur la bioaccessibilité de l'As.

1.3 Organisation du mémoire

Ce mémoire comprend cinq chapitres. Le présent chapitre est dédié à la problématique environnementale associée aux sols contaminés par l'ACC, ainsi qu'à la définition de l'hypothèse de recherche et des objectifs. Le deuxième chapitre porte sur les éléments pertinents à la compréhension du projet de recherche à travers une revue de littérature. Le troisième chapitre présente un article soumis à la revue *Science of the Total Environment*, le 28 mars 2008 et traitant de l'influence des propriétés des sols, du fractionnement de l'arsenic et de la fraction granulométrique sur la bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols contaminés à l'arséniate de cuivre chromaté (ACC). Finalement, les conclusions et les recommandations sont présentées aux chapitres 4 et 5 respectivement.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Arsenic dans les sols

2.1.1 Arsenic

L'arsenic (As) est un métalloïde présent à l'état trace dans l'ensemble des roches, des sols, des eaux, ainsi que dans l'air. Sa source naturelle la plus importante étant l'activité volcanique, il est donc présent dans plus de 200 minéraux dont les plus courants sont l'arsénopyrite (FeAsS), le réalgar (AsS) et l'orpiment (As_2S_3) (WHO, 2001; ASTDR/DTEM, 2006). À travers le Canada, l'arsenic se retrouve naturellement dans les sols à une concentration allant de 5 à 14 mg/kg, avec une moyenne entre 4 et 6 mg/kg. (Wang & Mulligan, 2006a). Dépendamment de la nature des sols, la concentration maximale excède rarement 15 mg/kg en Amérique de Nord (Smith *et al.*, 1998).

2.1.2 Spéciation de l'arsenic dans les sols

L'arsenic existe essentiellement sous quatre états d'oxydation : -3 (arsine), 0 (arsenic élémentaire), +3 (arsénite) et +5 (arséniate), en tant que composés organiques ou inorganiques (WHO, 2001; Wang & Mulligan, 2006a). Les propriétés, la mobilité et la toxicité des différents composés différeront selon la spéciation.

Les formes chimiques d'arsenic susceptibles d'être rencontrées dans les sols contaminés sont les suivantes (Dobran, 2004) :

- Composés inorganiques : l'arséniate As(V), l'arsénite As(III), et l'arsine volatile AsH₃ ;
- Composés organiques méthylés : l'acide d'arsenic monométhylé MMAA(V) ((CH₃AsO)(OH)₂), l'acide d'arsenic diméthylé DMAA(V) ((CH₃)₂AsO(OH)), l'oxyde de triméthylarsine TMAO(V) ((CH₃)₃AsO) et les arsines volatiles, soient le monométhylarsine MMA (CH₃AsH₂), le diméthylarsine DMA ((CH₃)₂AsH), le triméthylarsine TMA(III) ((CH₃)₃As), l'arsénobétaïne AB et l'arsénocholine AC.

En général, dans les sols, l'arsenic est majoritairement sous forme inorganique (As(III) et As(V)) qui sont des formes solubles (Manning & Goldberg, 1997). Les formes organiques solubles les plus souvent retrouvées sont le MMAA et le DMAA (Smith *et al.*, 1998; Belluck *et al.*, 2003; Dobran, 2004). Étant donné sa grande affinité pour l'oxygène, l'arsenic forme des oxyanions dans la solution de sol. Ainsi, l'arséniate se retrouve sous forme H₃AsO₄⁰, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, tandis que l'arsénite se retrouve sous forme H₃AsO₃⁰, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻. Les formes méthylées, sont aussi présentes sous forme d'anions (Dobran & Zagury, 2006).

La spéciation de l'arsenic est spécifique à chaque sol et dépend d'une série de facteurs abiotiques et biotiques qui interagissent entre eux (Figure 2.1). En premier lieu, les facteurs abiotiques les plus importants influençant la spéciation de l'As dans les sols sont le pH et le potentiel d'oxydoréduction (Eh), la minéralogie du sol et la matière organique (WHO, 2001; Dobran, 2004). En effet, la surface des minéraux peut catalyser les réactions redox ou être elle-même un agent oxydant ou réducteur. La présence dans les sols des oxydes de manganèse, des oxy-hydroxydes de Fe et des argiles, est susceptible d'oxyder l'As(III) en As(V) et dans certains cas, plus rapidement que l'O₂(g) (Dobran, 2004). De plus, certaines études ont rapporté que la matière organique peut aussi avoir une influence sur la spéciation de l'arsenic. Cette dernière étant un réservoir de donneurs d'électrons ou un catalyseur potentiel dans les réactions

d'oxydation / réduction est susceptible de réduire l'As(V) en As(III) (Balasoïu *et al.*, 2001; Redman *et al.*, 2002; Dobran & Zagury, 2006).

En second lieu, les facteurs biotiques influençant la spéciation de l'arsenic dans les sols sont les réactions biologiques d'oxydoréduction et les mécanismes de méthylation/déméthylation de l'As (Belluck *et al.*, 2003; Dobran, 2004). Ainsi, les espèces d'arsenic méthylées, peuvent être formées sous des conditions favorables par (bio) méthylation par les microorganismes (Wang & Mulligan, 2006a).

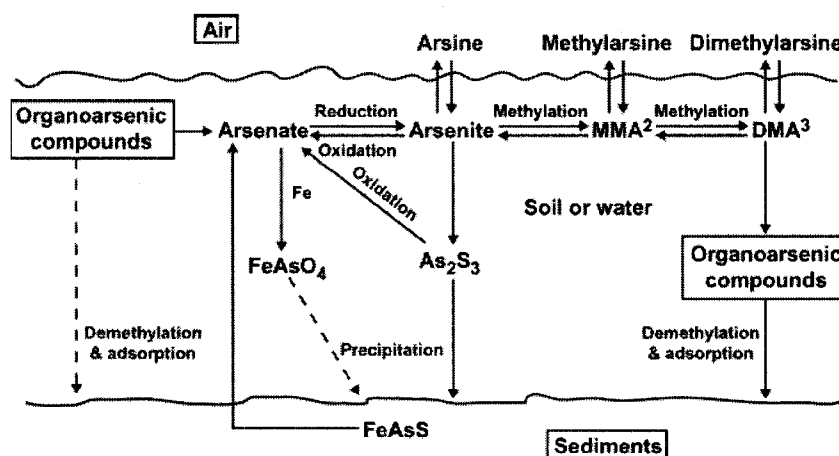


Figure 2.1: Schéma simplifié de l'As dans l'environnement (air - eau - sol - sédiment) : MMA = l'acide d'arsenic monométhylé (MMAA) ; DMA = l'acide d'arsenic diméthylé (DMAA)

Source : (Jones, 2007)

Dans les sols et les sédiments présentant des conditions oxydantes ($E_h > +200$ mV, pH = 5-8), l'arsenic est majoritairement présent sous sa forme pentavalente (H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}), qui est la plus stable thermodynamiquement (Figure 2.2). Alors que sous des conditions réductrices, l'arsénite (H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAAsO_3^{2-}$) devrait être présent en majorité (Smith *et al.*, 1998; WHO, 2001). La répartition entre

As(III) et As(V) dépend du Eh, du pH, ainsi que des propriétés physicochimiques et biologiques du sol.

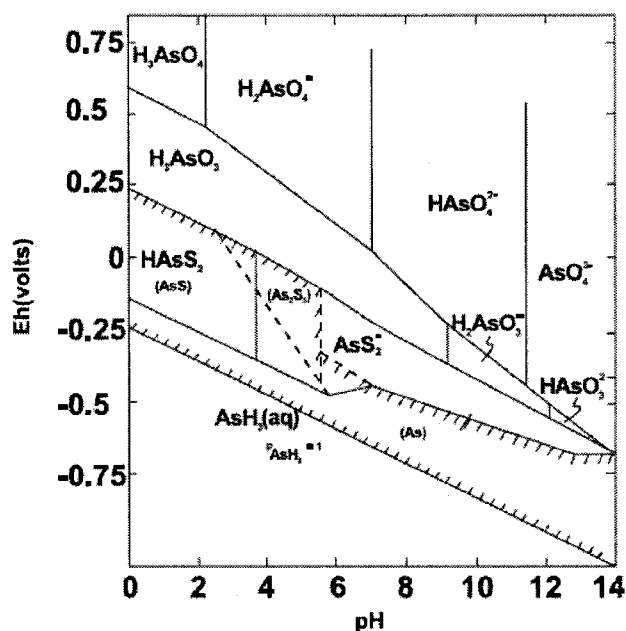


Figure 2.2: Diagramme Eh-pH de l'As

(25°C, 1 atm, [As] = 10⁻⁵ mol/l, [S] = 10⁻³ mol/l)

Source : (WHO, 2001)

La spéciation détermine l'interaction qu'aura l'arsenic avec son environnement (WHO, 2001). Ainsi, la toxicité, la mobilité et la biodisponibilité de l'arsenic diffèrent selon sa forme chimique et son état d'oxydation. Généralement, les formes inorganiques sont plus toxiques et plus mobiles que les formes organiques d'arsenic. De plus, l'arsénite est considéré plus toxique et plus mobile que l'arséniate (Smith *et al.*, 1998; Belluck *et al.*, 2003; Wang & Mulligan, 2006a). Généralement la toxicité des composés suit cette tendance : AsH₃ > As(III) > As(V) > MMAA(V) > DMAA(V) (Smith *et al.*, 1998).

La source de contamination aura aussi une influence sur la spéciation de l'arsenic dans les sols.

2.1.3 Sources anthropiques de contamination des sols à l'arsenic

À l'arsenic d'origine naturelle, s'ajoutent les rejets d'arsenic d'origine anthropique. Ces rejets proviennent principalement des industries primaires et secondaires, incluant les activités minières et de fonderies, la combustion de combustibles fossiles, les déchets industriels, la préservation du bois et la production et l'utilisation de pesticides, d'herbicides et de fertilisants (ASTDR/DTEM, 2006; Wang & Mulligan, 2006a).

L'arsenic provenant de différentes sources de contamination, l'humain est donc exposé à ce contaminant par différentes voies principalement la nourriture, l'eau, les sols et l'air (Figure 2.3).

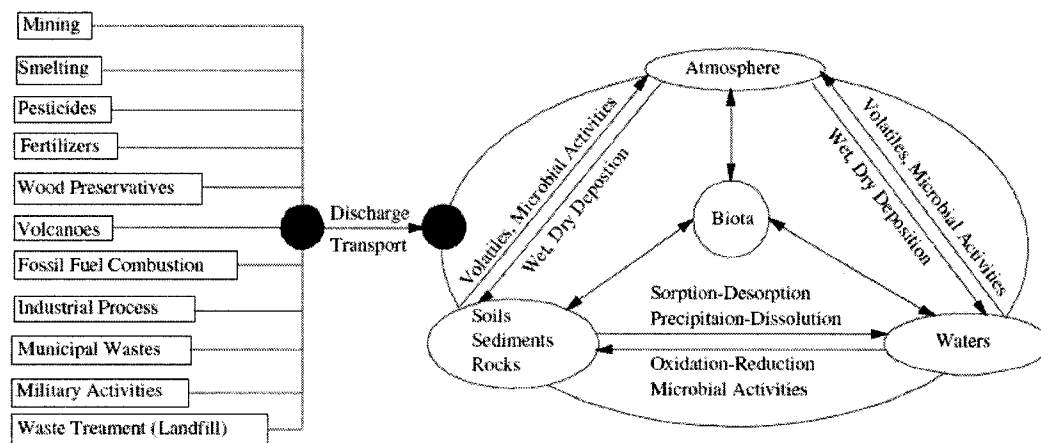


Figure 2.3: Diagramme simplifié du cycle de l'arsenic dans l'environnement

Source : (Wang & Mulligan, 2006a)

La majorité de la contamination à l'arsenic dans l'environnement est retrouvée dans les sols, principalement par les pesticides, les herbicides et les déchets (Wang & Mulligan, 2006a). C'est pourquoi on retrouve des sites contaminés à l'arsenic avec des concentrations supérieures à 1000 mg As/kg partout à travers le monde (Smith *et al.*, 1998; Belluck *et al.*, 2003). Au Canada, l'arsenic est principalement utilisé dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie de préservation du bois, ce qui a conduit à des contaminations des sols ayant des concentrations s'élevant jusqu'à 25 000 mg/kg dans différentes régions. Depuis le milieu des années 1990, ca. 70 % de la production mondiale d'arsenic et 90 % de la production aux États-Unis sont utilisées par l'industrie de préservation du bois sous forme d'arséniate de cuivre chromaté (WHO, 2001; National Toxicology Program, 2005).

2.2 Arséniate de cuivre chromaté

2.2.1 Historique, caractéristiques et utilisations

L'arséniate de cuivre chromaté (ACC) est un agent de préservation du bois très utilisé partout dans le monde depuis plus de 60 ans (Belluck *et al.*, 2003). Son utilisation vise à augmenter la durée de vie des produits de bois en les protégeant contre les organismes susceptibles de le détériorer (les microorganismes et les insectes). L'ACC permet de conserver l'unité structurelle du bois pendant 20 à 40 ans (Chirenje *et al.*, 2003). Dernièrement, l'ACC a largement remplacé les agents organiques de préservation du bois, soit le pentachlorophénol (PCP) et la créosote, notamment grâce à un impact environnemental moindre et à une disponibilité accrue. Le traitement pressurisé du bois à l'ACC a une grande efficacité contre les bactéries, les champignons et les insectes (Chirenje *et al.*, 2003).

L'ACC est un mélange de trois oxydes, les oxydes d'arsenic (As), de chrome (Cr) et de cuivre (Cu). Le Cu joue le rôle de fongicide, l'As agit comme insecticide, tandis que le Cr est utilisé comme agent de fixation du Cu et de l'As à la cellulose et aux autres composants du bois par complexation (Chirenje *et al.*, 2003). Plusieurs formulations ont été développées au fil des années en fonction des proportions massiques des oxydes de Cr, Cu, As utilisés. L'ACC de type C (ACC-C) composé de 18,5 % de CuO, 47,5 % de CrO₃ et 34,0 % d'As₂O₅ (% p/p) est, depuis les vingt dernières années, pratiquement la seule formulation utilisée en Amérique du Nord par les usines de traitement du bois. Il est moins sensible à la lixiviation grâce à un meilleur rapport Cr/As (Zagury *et al.*, 2003). L'As est présent dans la composition de l'ACC sous la forme pentavalente As(V) (Dobran, 2004). Dans les poteaux destinés à supporter les câbles électriques un produit additionnel y est injecté, généralement du polyéthylène glycol (PEG) ou une solution à base de polymères (PA: polymère ajouté), principalement afin de réduire la dureté du bois traité et d'y permettre une meilleure grimpe.

Le bois traité à l'ACC est destiné à différents usages: l'agriculture (piquets de clôture, tuteurs, etc.), la construction (pontons, chalets, abris de jardin, terrasses, balustrades, escaliers, etc.), les structures de loisirs (aire de jeux de plein air pour les enfants, tables de pique-nique, bancs, etc.), ou pour des usages industriels (barrières antibruit, plateformes ou poteaux supportant les câbles électriques ou de télécommunication) (Chirenje *et al.*, 2003; Khan *et al.*, 2004; Pouschat, 2006). Au Canada et aux États-Unis, l'utilisation de l'ACC pour le traitement du bois à usage non-industriel est interdite depuis le 1^{er} janvier 2004 (Pouschat & Zagury, 2006) par principe de précaution et suite à une volonté des industriels. Aujourd'hui encore, malgré la restriction, l'ACC demeure le plus important apport d'As dans le secteur résidentiel. Une production moyenne annuelle de 23 300 tonnes métriques était recensée aux États-Unis entre 1986 et 2002 (National Toxicology Program, 2005). Des 28 000 tonnes d'arsenic importées à l'année 2000 aux États-Unis pour le traitement du bois, 4 600 tonnes se retrouvaient en 2006 dans les sols et les eaux, et 11 000 tonnes de plus pourraient l'être d'ici 40 ans (Khan *et*

al., 2006). Au Canada, depuis les années 1980, des centaines de millions de kilogrammes d'ACC ont été utilisés pour traiter des millions de mètres cubes de bois (Wang & Mulligan, 2006a). Jusqu'en 2003, plus de 200 000 poteaux de bois traités à l'ACC ont été mis en place à travers le Canada (Zagury *et al.*, 2003). La plupart de ces structures sont aujourd'hui toujours en service et, dépendamment des scénarios, pourraient représenter un potentiel d'exposition à l'arsenic pour la population.

2.2.2 Lixiviation et problématique de l'ACC

Une des problématiques environnementales liées à l'utilisation de l'ACC est la contamination des sols par l'arsenic. En effet pour diverses raisons (fixation de l'ACC incomplète ou contact du bois traité avec l'eau) l'ACC peut migrer du poteau vers l'environnement et ainsi contaminer les sols et les eaux immédiatement à proximité de ces structures (Zagury *et al.*, 2003). La lixiviation de l'ACC depuis le bois traité en service est donc responsable du relargage de contaminants dans les sols à proximité. Celle-ci est principalement causée par la pluie surtout celle à bas pH (pluies acides: pH 4,1 à 4,5) (Wang & Mulligan, 2006a). Les facteurs contrôlant la lixiviation de l'ACC des bois traités sont la concentration et le type d'ACC, les conditions d'entreposage et de séchage, l'espèce de bois, et les conditions météorologiques. On retrouve donc des concentrations d'arsenic et de cuivre élevées dans certains des sols entourant le bois traité (Zagury *et al.*, 2003). L'arsenic est l'élément le plus problématique des trois, par sa plus grande mobilité, toxicité et il est le seul à être cancérigène. Des contaminations à l'arsenic allant jusqu'à 410 mg/kg pour des sols de la région de Montréal ont été rapportées, dépassant ainsi plus de 8 fois le critère C du Québec (50 mg/kg), utilisé comme seuil réglementaire pour des sols à vocation industrielle (Zagury *et al.*, 2003). Pouschat & Zagury (2006) ont obtenu des résultats similaires dans 12 sols prélevés près de poteaux traités, avec une moyenne de 169 ± 69 mg/kg. Une étude réalisée sur 10 ans sur la lixiviation de l'ACC-B et l'ACC-C a montré que pendant les premiers mois après

sa mise en service, le bois traité avait perdu environ 20 % de sa concentration d'arsenic (Cooper, 1994).

2.2.3 Arsenic dans les sols contaminés à l'ACC

La concentration en arsenic décroît significativement selon la profondeur et la distance du poteau d'où a été pris l'échantillon. Généralement, la contamination est confinée dans une zone de 25 à 50 cm autour du poteau (Zagury *et al.*, 2003 ; Pouschat & Zagury, 2006; Shibata *et al.*, 2007). L'arsenic se retrouvant dans les sols adjacents aux bois traités est généralement retrouvé sous forme d'arsenic inorganique (Wang & Mulligan, 2006a), majoritairement de l'arséniate (As(V)) (Khan *et al.*, 2006; Zagury *et al.*, 2008). Plusieurs études ont montré que l'arsenic pentavalent pouvait être réduit en arsenic trivalent, aussi bien dans des sols contaminés artificiellement (Balasoïu *et al.*, 2001; Dobran & Zagury, 2006), que dans des sols ayant subi une contamination naturelle à l'ACC (Zagury *et al.*, 2008). On a trouvé une proportion d'arsénite dans les sols allant jusqu'à 34 %, alors que l'arsenic contenu dans la solution d'ACC est exclusivement sous forme pentavalente (Zagury *et al.*, 2008).

2.3 Exposition à l'arsenic

Chez l'humain, les principales voies d'exposition à l'arsenic dans l'environnement sont l'ingestion d'eau, de nourriture, de poussière et de sol contaminés, ainsi que l'inhalation de poussière et de composés volatils et l'absorption cutanée (Figure 2.4). (Paustenbach, 2000; Dobran, 2004; ASTDR/DTEM, 2006). Étant donné que l'ACC peut migrer du bois traité vers le sol, il est important de déterminer si l'enfant jouant tout près de ces structures peut être exposé à l'arsenic. Plus précisément, dans le cas de sols contaminés, l'exposition des enfants à l'arsenic se fait par quatre voies principales: (a) ingestion directe, (b) inhalation par la bouche et le nez, (c) absorption dermique (De Miguel *et al.*,

2007) et (d) ingestion de l'arsenic suite au contact direct avec le bois traité (Hemond & Solo-Gabriele, 2004).

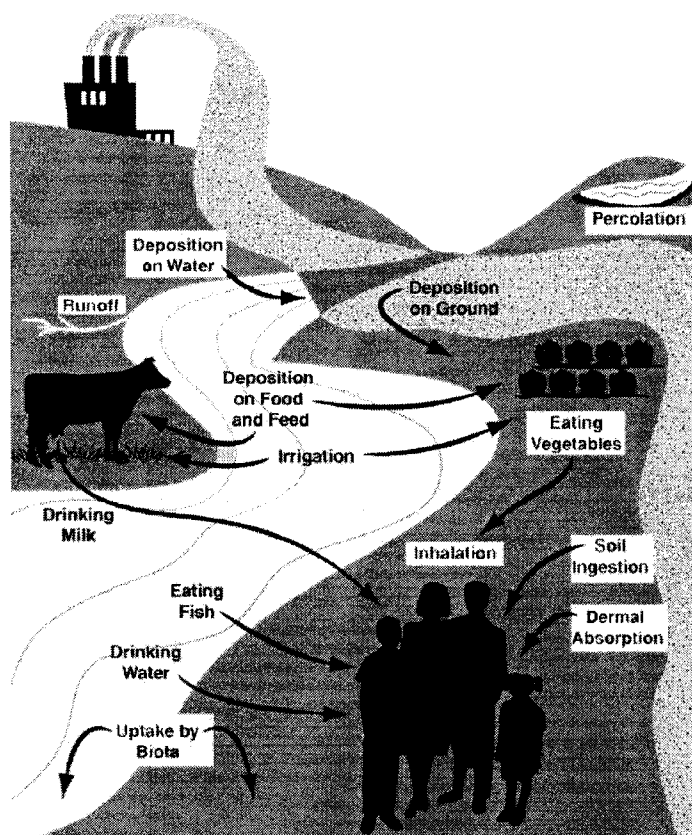


Figure 2.4: Différentes voies d'exposition aux contaminants dans l'environnement

Source : (Paustenbach, 2000)

Comme la possibilité de retrouver de fortes concentrations d'arsenic dans les sols adjacents aux structures de bois traités à l'ACC existe, l'ingestion de sols contaminés est une voie d'exposition potentielle à l'arsenic pour les enfants jouant près de ces structures (Calabrese *et al.*, 1989).

2.3.1 Importance de l'ingestion de sol contaminé

En Amérique du Nord, l'ingestion de nourriture et d'eau est la principale voie d'exposition à l'arsenic pour l'humain (Belluck *et al.*, 2003). Cependant, l'ingestion accidentelle de sols contaminés est considérée comme une voie d'exposition importante aux métaux/métalloïdes chez les jeunes enfants à cause de leur tendance à porter les mains à la bouche (Calabrese *et al.*, 1989; Rodriguez *et al.*, 1999; Paustenbach, 2000; Rodriguez *et al.*, 2003; Hemond & Solo-Gabriele, 2004; Pouschat & Zagury, 2006). Cette tendance est fréquente et fait partie d'une phase normale du développement chez l'enfant, et environ 80 % de ceux-ci, à partir de l'âge d'un an, portent leurs mains à leur bouche régulièrement (Paustenbach, 2000). Dans le cas de l'arsenic, de récentes études ont montré que l'inhalation ou l'absorption dermique étaient des voies d'expositions négligeables comparativement à l'ingestion de sols contaminés (Kwon *et al.*, 2004; De Miguel *et al.*, 2007).

Les enfants sont particulièrement sensibles aux effets dommageables des métaux/métalloïdes sur la santé en raison de leur faible masse corporelle, de leur système nerveux en développement et parce que le taux d'absorption à travers leur paroi digestive est plus élevé. Par exemple, le plomb absorbé par le corps d'un adulte est généralement inférieur à 5 %, tandis que chez l'enfant le taux d'absorption est d'environ 50 % (Ljung *et al.*, 2006a). De plus, les enfants ingèrent plus de sol, intentionnellement ou non, que les adultes via les mains portées à la bouche (Ljung *et al.*, 2006a). Selon les études, les enfants sont ainsi capable d'ingérer quotidiennement une moyenne de 50 à 200 mg de sol (Calabrese *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2007). La valeur rapportée par l'agence de protection de l'environnement aux États-Unis est de 100 mg de sol par jour (USEPA, 1997). Cette valeur a été reprise dans l'étude de Pouschat & Zagury (2006).

2.3.2 Toxicologie de l'As

L'ingestion chronique de nourriture ou d'eau contenant plus de 10 µg/l d'arsenic inorganique pourrait être dommageable pour la santé à long terme (WHO, 2001; Wang & Mulligan, 2006a). La dose létale d'arsenic à 50 % de mortalité (LD₅₀) pour l'homme est estimée entre 1 et 5 mg/kg (masse corporelle) (Smith *et al.*, 1998). Le niveau de risque minimum (MRL) est fixé par l'ATSDR, conjointement avec l'USEPA, à 5 µg/kg/j pour une exposition aiguë et à 0,3 µg/kg/j pour une exposition chronique (ASTDR/DTEM, 2006). Ces valeurs sont définies en tant que niveaux de risques non cancérogènes. Il est bien connu que la toxicité de l'arsenic varie selon ses formes chimiques, les formes inorganiques étant plus toxiques que les formes organiques méthylées. Pour les humains, la forme chimique la plus toxique est l'arsine (AsH₃). Les formes inorganiques de l'As, soient As(V) et As(III) sont environ 100 fois plus toxiques que les composés organiques méthylés, alors que l'As(III) est environ 60 fois plus toxique que l'As(V) (Dobran, 2004).

L'arsenic peut affecter pratiquement chaque organe du corps humain. En plus d'être cancérogène, il peut causer des problèmes cardiovasculaires, gastro-intestinaux, rénaux, neurologiques, pulmonaires, reproductifs et cutanés (ASTDR/DTEM, 2006). Plusieurs cas d'empoisonnements aigus et chroniques ont été recensés dans le monde. Les symptômes de l'exposition aiguë apparaissent généralement dans les 30 minutes après l'ingestion et peuvent se manifester par des troubles gastro-intestinaux, des vomissements, le coma et même la mort. Les symptômes apparaissant suite à une exposition chronique sont moins perceptibles, mais il existe une relation de cause à effet entre une exposition de longue durée à l'arsenic présent dans l'eau et l'accroissement du risque de cancer de la peau, des poumons, de la vessie et des reins, ainsi que d'autres anomalies cutanées (WHO, 2001; Wang & Mulligan, 2006a).

2.3.3 Arsenic dans l'organisme

Généralement, l'arsenic ingéré sous forme d'arsenic inorganique soluble est facilement absorbé à travers la membrane gastro-intestinale par le système sanguin. En effet, environ 90 % d'une dose d'As(III) ou d'As(V) est absorbée par le tractus gastro-intestinal et excrétée par l'urine (55-80%). Les quantités excrétées par les fèces sont très faibles (< 5%). Par contre, l'arsenic peut se trouver sous des formes moins solubles, comme dans une matrice de sols où le degré d'absorption par le système sanguin est rapporté être plus faible que 80 % (Caussey, 2003). Pour la plupart des tissus, à l'exception des ongles, de la peau et des cheveux, l'arsenic est excrété rapidement. Dans l'organisme humain, 40 à 70 % de la dose ingérée d'arsenic est absorbée, métabolisée puis excrétée en 48 heures (Cohen *et al.*, 2006).

La forme d'arsenic retrouvée le plus fréquemment dans le corps humain est le DMAA(V), suivi des composés inorganiques, puis des composés monométhylés (Pouschat, 2006). Les espèces d'arsenic que l'on retrouve diffèrent selon la voie d'exposition et l'organe dans lequel elles se trouvent.

Une fois le sol contaminé ingéré, les espèces d'arsenic, généralement inorganiques (dépendamment de l'activité microbienne présente dans le sol), se retrouvent dans l'estomac (Figure 2.5, n°1). La phase gastrique dure entre 0,5 et 3 heures et présente un pH faible (entre 1 et 2) (Oomen *et al.*, 2002). Même si plusieurs autres paramètres peuvent influencer la bioaccessibilité de l'arsenic, la phase gastrique avec son bas pH est reconnue comme la phase la plus importante pour la dissolution de l'arsenic (Oomen *et al.*, 2002). Dans l'intestin (Figure 2.5, n°4), en conditions anaérobies, le pH est plus élevé (4 à 5,5) (Oomen *et al.*, 2002). Par contre, on y retrouve les bactéries intestinales qui ont des capacités très variées, de méthylation comme de déméthylation. Il est donc difficile de prévoir la forme prédominante d'arsenic qui s'y retrouve.

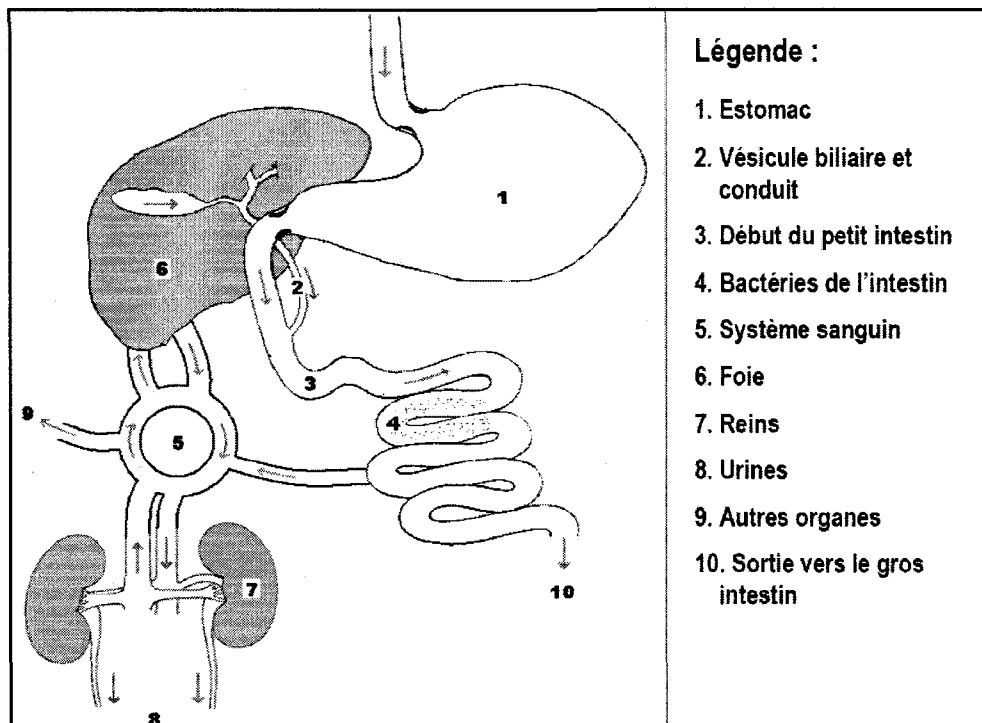


Figure 2.5: Cycle de l'arsenic dans le système gastro-intestinal

Source : (Passavy, 2005)

Une fois solubilisé dans la solution gastro-intestinale, l'arsenic inorganique est facilement absorbé par le sang et amené aux différents organes du corps (Figure 2.5, n°5). La majorité de l'arsenic inorganique est excrété du sang rapidement avec une demi-vie de 1 à 2 heures. Dans le foie, l'arsenic subit une série de réactions réductrices, oxydatives et de méthylation, et est en majorité excrété par l'urine. C'est donc dans le foie (Figure 2.5, n°6) qu'a lieu la méthylation de l'arsenic selon l'enchaînement : $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)} \rightarrow \text{MMAA(V)} \rightarrow \text{MMAA(III)} \rightarrow \text{DMAA(V)} \rightarrow \text{DMAA(III)} \rightarrow \text{TMAO(V)} \rightarrow \text{TMA(III)}$ (Figure 2.6) (Cohen *et al.*, 2006). La méthylation est un procédé commençant par une réduction de deux électrons de l'arsenic pentavalent (As(V) , MMAA(V) , DMAA(V)) en arsenic trivalent (As(III) , MMAA(III) , DMAA(III)) et suivi par l'addition oxydative d'un groupe méthyle à l'arsenic trivalent. Le processus de méthylation a longtemps été considéré comme un processus de détoxification, mais

aujourd'hui on se pose des questions vis-à-vis du MMAA(III) et du DMAA(III) formés durant le processus qui s'avèreraient très toxiques (Cohen *et al.*, 2006).

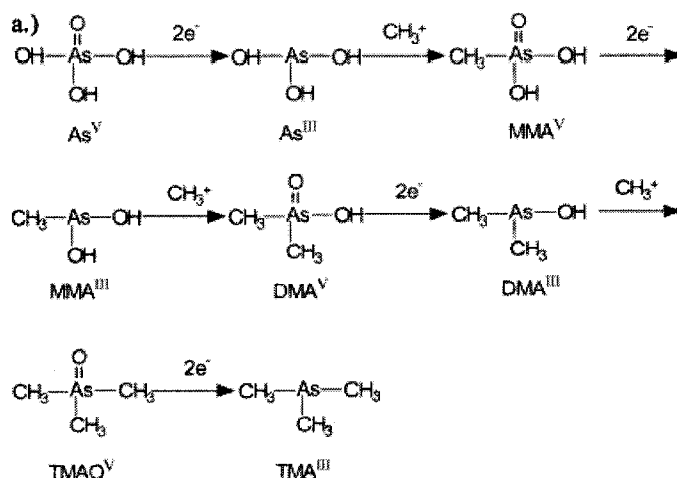


Figure 2.6: Biométhylation de l'arsenic

Source : (Cohen *et al.*, 2006)

L'urine est la première voie d'excrétion de l'arsenic dans le corps (Figure 2.5, n°8). Le DMAA(V) (55-80 %) et le MMAA(V) (10-20 %) sont les espèces majeures dans l'urine suivie de l'As(III) et de l'As(V) (10-30 %) (Frankenberger, 2002). On a mesuré moins de 5 % de la dose ingérée d'arsenic dans les fèces et ce résultat est vérifié par des études ayant trouvé que l'urine contenait 55 à 80 % de la dose journalière d'arséniate ou d'arsénite.

La bile est un liquide digestif produit par le foie qui s'ajoute au processus de digestion à la sortie de l'estomac. L'arsenic retrouvé dans la bile suite à une étude était principalement de l'As(III) et du MMAA(III) (Suzuki *et al.*, 2002). Ce dernier peut être retrouvé dans plusieurs autres organes (Figure 2.5, n°9), tels que les poumons, la peau et les muscles, mais en très faibles quantités (WHO, 2001; Pouschat, 2006).

La connaissance de la spéciation de l'arsenic dans la solution intestinale pourrait aider à mieux comprendre le passage à travers la paroi intestinale. Le logiciel d'équilibre thermodynamique VMINTEQ permet d'établir la spéciation de l'As dans une solution, en y entrant les conditions chimiques nécessaires.

2.3.4 Critères génériques

Le règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains du gouvernement du Québec fixe les valeurs limites pour plusieurs contaminants et détermine les catégories d'activités industrielles visées. *La politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*, définie par le Ministère de l'Environnement du Québec en 1999, fournit l'encadrement nécessaire pour évaluer et gérer la contamination sur un terrain, notamment les critères génériques. De plus, elle encadre l'évaluation et la réhabilitation par l'analyse et la gestion des risques (MDDEP, 2002). Les critères génériques sont utilisés pour évaluer les impacts ou le risque que constitue un terrain et pour établir les objectifs de décontamination à atteindre pour un usage donné. Trois seuils de contamination pour l'arsenic ont été définis par le Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP, 2002):

- Critère A : teneur de fond pour les substances inorganiques: 6 mg/kg sol sec;
- Critère B : limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle: 30 mg/kg sol sec;
- Critère C : limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale, non situés dans un secteur résidentiel et à usage industriel: 50 mg/kg sol sec.

Il faut noter que les critères génériques ne prennent en compte que la teneur totale en contaminant, sans tenir compte de la spéciation ou des effets co-contaminants

(Pouschat, 2006). Pour des cas spécifiques, la réglementation permet à un gestionnaire de site contaminé d'avoir recours à l'évaluation du risque spécifique et à diverses mesures de gestion du risque, en autant que le suivi et la permanence des mesures proposées sont assurés et que la sécurité des futurs usagers de même que la protection de l'environnement sont garantis (MDDEP, 2002).

2.3.5 Évaluation des risques pour la santé humaine

Selon le MDDEP, la procédure d'évaluation des risques permet (MDDEP, 2002) :

- D'évaluer le risque que constitue un terrain pour la santé humaine, la faune et la flore;
- D'établir des critères spécifiques de décontamination des sols et des eaux souterraines;
- De déterminer quels types de mesures correctrices sont nécessaires pour gérer le risque;
- D'évaluer le risque résiduel découlant de l'application de ces mesures.

En règle générale une analyse de risque comprend un volet « toxicité » et un volet « exposition ». La première étape dans l'analyse de l'exposition est d'évaluer la quantité de métal/métalloïde reçue suivant une exposition au sol contaminé. L'exposition du récepteur est quantifiée en considérant la concentration du contaminant, la fréquence, la durée et la voie d'exposition. Dans le cas de l'ingestion accidentelle, on calcul la dose absorbée par jour de contaminant (CDI) qui est calculée par la formule suivante (Frankenberger, 2002):

$$CDI = \frac{(CS)(IR)(CF)(RBA)(EF)(ED)}{(BW)(AT)} \quad (2.1)$$

CDI est la dose absorbée par jour de contaminant ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$),

CS est la concentration de l'élément dans le sol (mg.kg^{-1}),

IR est le taux d'ingestion ($\text{mg de sol.jour}^{-1}$),

CF est le facteur de conversion (valant $10^{-6} \text{ kg.mg}^{-1}$),

RBA est la biodisponibilité orale relative (sans unité),

EF est la fréquence d'exposition (jour.année^{-1}),

ED est la durée d'exposition (année),

BW est la masse corporelle de l'organisme récepteur (kg),

AT est la durée moyenne d'exposition (typiquement choisie à 70 ans).

Une fois le CDI déterminé on peut le comparer aux valeurs de niveau de risque minimum (MRL). Le MRL pour l'arsenic par voie d'exposition orale, est fixé par l'ATSDR, conjointement avec l'USEPA, à $5 \mu\text{g/kg/j}$ pour une exposition aiguë et à $0,3 \mu\text{g/kg/j}$ pour une exposition chronique (ASTDR/DTEM, 2006).

2.3.6 Bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols

Le risque pour la santé des enfants suite à l'ingestion de sols contaminés est donc associé à la fraction d'arsenic biologiquement disponible pour absorption dans le système sanguin via le tractus gastro-intestinal (Rodriguez *et al.*, 1999; Pouschat & Zagury, 2006). La biodisponibilité peut être évaluée par différentes méthodes, in vivo ou in vitro. Pour estimer la biodisponibilité orale in vivo, deux équations sont proposées (Frankenberger, 2002; Pouschat, 2006):

- La biodisponibilité absolue: $ABA = \frac{\text{Dose absorbée}}{\text{Dose ingérée}}$ (2.2)

- La biodisponibilité relative: $RBA = \frac{\text{ABA sol étudié}}{\text{ABA matériel de référence}}$ (2.3)

Généralement le matériel de référence utilisé est de l'arsenic solubilisé dans de l'eau ou une autre forme d'arsenic (arséniate de sodium) qui se dissoudra complètement dans le système digestif.

La biodisponibilité absolue étant très difficile à déterminer, on mesure en fait la biodisponibilité relative, en l'approximant grâce à la fraction d'excrétion urinaire (UEF), la fraction d'excrétion par les selles, la concentration en contaminant dans le sang, ou encore la concentration en contaminant dans les tissus, selon la méthode mise en place et le contaminant à évaluer (Pouschat, 2006). La biodisponibilité orale de l'arsenic peut être obtenue par des tests *in vitro* plus rapides et moins coûteux, qui mesurent la proportion de l'arsenic total du sol qui est soluble dans les conditions gastriques et intestinales (bioaccessibilité) et donc qui sera potentiellement disponible pour absorption à travers la membrane intestinale. La méthode *in vitro* peut être un bon estimateur de la biodisponibilité seulement si la dissolution du contaminant dans la matrice est la phase limitante et que la méthode a été validée par des tests *in vivo* (Frankenberger, 2002).

La présente étude, afin de déterminer la bioaccessibilité de l'As, utilisera la méthode *in vitro* gastro-intestinale (IVG) qui a été validée pour la détermination de la biodisponibilité orale relative (RBA) de l'arsenic sur des porcelets (Rodriguez *et al.*, 1999) et qui a été utilisée dans une récente étude sur des sols contaminés à l'ACC (Pouschat & Zagury, 2006). Cette méthode comporte deux phases d'une heure: une gastrique, à pH acide (1,8) avec pepsine et une intestinale à pH plus élevé (5,5) avec ajout de bile et de pancréatine (Rodriguez *et al.*, 1999; Pouschat & Zagury, 2006).

Les études d'évaluation de risque suite à l'ingestion de sols contaminés à l'arsenic utilisent la valeur conservative de 100 %, considérant donc que tout l'arsenic présent dans le sol est biodisponible. Cependant, comme l'arsenic dans les sols peut exister sous

plusieurs formes chimiques, les différentes formes retrouvées dans les sols auront donc différentes solubilités et plusieurs ne seront pas biodisponibles en totalité (Rodriguez *et al.*, 1999). Pour ces cas, les études d'évaluation de risque suite à l'ingestion de sols contaminés à l'arsenic surestiment donc le risque.

2.4 Influence des propriétés des sols sur la bioaccessibilité

La solubilité et la bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols dépendent, entre autres, de la forme chimique de l'arsenic et des propriétés physico-chimiques du sol.

2.4.1 Caractéristiques des sols

L'étude de Pouschat & Zagury (2006), portant sur la bioaccessibilité de l'arsenic dans des sols prélevés à proximité de poteaux traités à l'ACC, a permis de conclure que certaines propriétés des sols (carbone organique total, teneur en argile) ainsi que l'As soluble dans l'eau corrélaient avec la bioaccessibilité de l'arsenic. Cette étude, qui portait sur 12 échantillons de sols contaminés, est la seule à ce jour à dresser un lien entre certaines propriétés des sols et la bioaccessibilité de l'As dans des sols prélevés à proximité de poteaux traités à l'ACC. De plus, de récentes recherches portant sur d'autres sources de contamination à l'arsenic que l'ACC, ont montré que plusieurs autres propriétés (teneur en phosphore, manganèse, fer, carbone organique dissous, soufre, matière organique, etc.) influençaient également la bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols (Yang *et al.*, 2002; Ruby, 2004; Yang *et al.*, 2005; Juhasz *et al.*, 2007; Sarkar *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2007). Le fractionnement de l'As dans les sols a aussi son importance, puisque la relation entre l'As et les oxydes de fer (Fe), manganèse (Mn) et d'aluminium (Al) a été rapportée par plusieurs études portant sur l'adsorption et la bioaccessibilité (Manning & Goldberg, 1997; Manning *et al.*, 2002; Rodriguez *et al.*, 2003).

2.4.2 Adsorption de l'arsenic dans les sols sur les oxydes de Fe, Al et Mn

L'arsenic dans les sols est généralement associé aux oxydes de Fe, d'Al et de Mn, et aux minéraux d'argile. Ils sont omniprésents dans la fraction fine des sols et peuvent offrir des sites positivement chargés où peut se produire la complexation avec les anions d'arsenic (Wang & Mulligan, 2006a). L'arsenic peut donc être adsorbé à un taux qui dépend des conditions géochimiques retrouvées (pH, Eh, ions compétitifs et force ionique). Cette adsorption de l'arsenic dans les sols a une grande influence sur sa mobilité. Cependant, des changements dans les conditions environnementales (pH, Eh, activité microbienne, etc.) sont susceptibles de remobiliser l'arsenic (Wang & Mulligan, 2008).

Plusieurs recherches ont été effectuées afin de comprendre la réaction de complexation entre l'arsenic inorganique et les surfaces solides des oxy-hydroxydes de Fe, Al et Mn. Des modèles d'adsorption spécifique (interne) et non-spécifique (externe) sont proposés. Les complexes externes (*outer-sphere complexes*) sont formés par l'adsorption non-spécifique qui implique l'adsorption des anions sur des sites chargés positivement grâce à la différence de charges électrostatiques. Ils contiennent une ou plusieurs molécules d'eau entre la surface du groupe fonctionnel et l'ion adsorbé. Les complexes internes (*inner-sphere complexes*) quant à eux, sont formés par adsorption spécifique, impliquant l'incorporation des anions comme ligand pour l'adsorbant. Ces derniers ne contiennent pas molécules d'eau entre la surface du groupe fonctionnel et l'ion adsorbé. Les complexes internes sont plus forts et les anions d'arsenic impliqués ne sont pas considérés comme facilement échangeables (Wang & Mulligan, 2008). On considère que le plus important mécanisme de rétention de l'As(V) et de l'As(III) est l'adsorption spécifique sur les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse (Manning & Goldberg, 1997; Manning *et al.*, 2002). L'identification des espèces d'arsenic dans la

matrice de sol est complexe à cause de la présence d'une grande variété d'espèces et de la précision limitée des méthodes instrumentales (Wang & Mulligan, 2008).

Influence des oxydes de fer

Les oxydes de fer sont identifiés comme l'un des plus importants adsorbant d'arsenic dans les systèmes naturels. La sorption dans les sols entre l'arsenic inorganique et la goethite, la lépidocryte, et la ferrihydrite a été abondamment étudiée et serait majoritairement de type spécifique (Wang & Mulligan, 2008). Il a été suggéré que la surface des oxy-hydroxydes de fer a un pH de charge zéro (pzc) moyen de 8,5. Un faible pH induirait donc des charges positives sur ces surfaces. Généralement les sols ont un pH sous la limite critique de 8,6, ce qui fait que la plupart des oxydes de fer sont positifs et susceptibles d'adsorber les anions d'arsenic (Sadiq, 1997). La sorption de l'arsenic inorganique sur l'hématite, la magnétite et la goethite atteint l'équilibre après deux jours et est plus rapide sur la goethite et la magnétite que sur l'hématite. Cette sorption diminue avec un pH plus alcalin (Gimenez *et al.*, 2007). Par ailleurs, l'As(V) est adsorbé spécifiquement par les oxydes de fer (ex : la goethite), les oxydes de fer amorphes et les oxydes d'aluminium amorphes, et forme des complexes internes forts (*inner-sphere*) (Goldberg, 2002).

Influence des oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse dans un système naturel sont souvent des minéraux pauvrement cristallins sous plusieurs degrés d'oxydations. Ils ont la capacité d'adsorber l'arsenic et d'oxyder l'As(III) en As(V) (Manning *et al.*, 2002; Manning *et al.*, 2003). L'oxydation de l'As(III) par les oxydes de Mn pourrait causer une altération de la surface, créant un nouveau site de sorption pour l'As(V) sur la surface de l'oxyde (Manning *et al.*, 2002). La plupart de ces complexes sont de type spécifique (Wang &

Mulligan, 2008). Les surfaces des oxydes de Mn ont un pzc moyen de 2, rendant l'interaction électrostatique peu probable. (Sadiq, 1997).

Influence des oxydes d'aluminium

Les oxydes d'Al sont des composants majeurs dans le sol et agissent comme adsorbants de l'As (Beak *et al.*, 2006). Les oxydes d'aluminium trouvés dans les systèmes naturels sont structurellement analogues aux oxydes de Fe parce que l'atome d'Al(III) a la même charge et un rayon presque identique que l'atome de Fe(III). L'As(V) forme des complexes spécifiques avec les oxydes de Fe et d'Al amorphes, tandis que l'As(III) forme des complexes spécifiques avec les oxydes de fer amorphes et non-spécifiques avec les oxydes d'Al amorphes (Wang & Mulligan, 2008). Pour les oxy-hydroxydes d'Al le pzc est généralement d'environ 6 (Sadiq, 1997).

En résumé, l'As(III) et l'As(V) vont former en majorité des complexes internes (spécifiques) sur les surfaces des oxy-hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium, alors que l'As(III) peut former des complexes externes avec la surface des minéraux amorphes d'aluminium et les sulfures. La complexation de l'arsenic avec les phases solides joue donc un rôle dans la mobilité de l'As (Wang & Mulligan, 2008).

Méthodes d'extraction des oxydes de Fe, Al et Mn

Trois méthodes sont principalement utilisées pour déterminer la quantité des oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et sont réputées pour corrélérer avec l'adsorption et la bioaccessibilité (ou biodisponibilité orale) de l'arsenic : l'extraction à l'hydrochlorure hydroxylamine (HH), à l'oxalate d'ammonium (OX) et au citrate dithionite (CD). Éventuellement, ces méthodes pourraient servir d'estimateur plus simple que l'IVG

(produits communs et simples, sans suivi continu), pour la détermination de la bioaccessibilité de l'arsenic.

L'extraction à l'HH est reconnue pour dissoudre les oxydes de manganèse amorphes et les oxydes de fer, et permet de relarguer une fraction de l'arsenic adsorbé superficiellement ainsi qu'une fraction de l'arsenic contenu dans la matrice minérale (Shuman, 1982; Ure & Davidson, 2002; Rodriguez *et al.*, 2003). Cette technique a été utilisée lors de l'évaluation de la RBA avec des porcelets sur des sites miniers et a fortement corrélé ($r = 0,88$, $p < 0,01$, $n = 15$) (Rodriguez *et al.*, 2003). Pouschat & Zagury (2006) n'ont toutefois pas obtenus de résultats concluants avec la même méthode sur des sols contaminés à l'ACC pour la bioaccessibilité in vitro de l'arsenic.

La capacité d'extraction de l'oxalate d'ammonium est similaire à celle de l'HH (Chao & Zhou, 1983). Cette extraction a été utilisée pour dissoudre les formes non cristallines des oxydes de fer et d'aluminium, et relarguer les métaux/métalloïdes s'y liant (Carter, 1993; Ure & Davidson, 2002). L'oxalate d'ammonium est le meilleur extractant pour les oxydes de fer amorphes (Shuman, 1982) et il a été utilisé dans plusieurs études portant sur la contamination des sols à l'arsenic lié aux oxydes amorphes (Lumsdon *et al.*, 2001; Jiang *et al.*, 2005b, 2005a; Sarkar *et al.*, 2007).

Manning et Goldberg (1997) ont trouvé que la quantité d'oxydes de fer extrait par le CD était un paramètre déterminant sur l'influence de l'adsorption de l'arsenic inorganique dans les sols (Manning & Goldberg, 1997; Jiang *et al.*, 2005b). Cette méthode permet de dissoudre une grande proportion des oxydes de fer cristallins (hématite, goethite, lépidocryte, ferryhydrite) en plus de la majorité des minéraux amorphes et des complexes organiques du fer. De plus, la bioaccessibilité de l'arsenic de 13 sols contaminés avec des pesticides a pu être estimée avec deux paramètres : As total et Fe CD ($r^2 = 0,69$, $n = 13$) (Juhasz *et al.*, 2007). Cependant, cette extraction n'a jamais été utilisée dans des sols contaminés à l'ACC.

2.4.3 Adsorption de l'arsenic sur les argiles, la matière organique et les ions compétitifs

Minéraux argileux

Omniprésents dans l'environnement terrestre, les minéraux d'argile sont en majorité faits d'aluminosilicates avec des couches alternantes d'oxyde de silice et d'Al. Ils se distinguent par une grande surface spécifique et contiennent des groupes hydroxyles (OH). Les groupes OH de la couche de silice ont une charge négative au dessus d'un pH de 2 et ne peuvent donc pas facilement se lier avec les oxy-anions d'arsenic négatifs. Seulement les groupes OH associés aux ions d'aluminium exposés à la limite des particules d'argile peuvent accepter des protons et ensuite se complexer avec les anions d'arsenic (Wang & Mulligan, 2008). Peu d'études ont été menées sur la complexation de la surface des argiles avec l'arsenic. Toutefois, d'après une étude (Manning & Goldberg, 1997), un sol avec une grande fraction argileuse aurait une grande affinité pour l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V).

Matière organique

D'une part, la matière organique (MO) naturelle peut augmenter le relargage de l'arsenic vers la solution de sol. Les principaux mécanismes responsables de ce relargage incluent la compétition pour les sites d'adsorption disponibles, la formation de complexes aqueux, le changement de potentiel redox des sites et le changement de spéciation de l'As (Wang & Mulligan, 2006b). D'autre part, la MO pourrait aussi immobiliser l'arsenic, en servant d'agent de liaison ou en formant des complexes insolubles (Wang & Mulligan, 2006b). Selon Dobran et Zagury (2006), les sols riches

en MO présenteraient plus de risques en augmentant la solubilité de l'As(V) qu'en formant l'ion plus toxique et mobile de l'As(III). Ils ont trouvé qu'une augmentation du contenu en carbone organique dissous (COD) augmentait la solubilisation de l'As(V) et de l'As(III) (Dobran & Zagury, 2006). De plus, une solution de matière organique dissoute (DOM) de 25 à 50 mg/l peut mobiliser l'arsenic provenant de toute phase solide, mais cible principalement l'arsenic faiblement lié (Bauer & Blodau, 2006). Une récente étude a aussi montré que la DOM a un fort potentiel de mobilisation de l'arséniate lié à la ferrihydrite et Al-ferrihydrite. À un pH de 5,0 et une concentration en DOM variant entre 10 et 30 mg C/l, la solubilité de l'arséniate a été fortement augmentée. Deux mécanismes ont été identifiés pour la mobilisation de l'arsenic : la dissolution de la phase solide et la compétition entre l'arsenic et les anions organiques pour les sites de sorption (Mohapatra *et al.*, 2007).

Ions compétitifs

La mobilité de l'arsenic dans le sol est aussi influencée par la présence de certains ligands inorganiques et organiques. L'adsorption de l'arsenic inorganique aux oxydes de fer pourrait être influencée par la présence d'autres anions, compétitionnant directement pour les sites de liaisons disponibles et influençant donc indirectement l'adsorption en altérant la charge électrostatique à la surface des solides (Jain & Loeppert, 2000). Les ligands les plus abondants pour la compétition sont : les anions organiques, les bicarbonates, les nitrates, les silicates, les sulfates et les phosphates. Plusieurs études ont rapporté que les sulfates et les phosphates influençaient l'adsorption de l'As(V) et l'As(III) (Jain & Loeppert, 2000). Le ligand inorganique le plus important qui influence la mobilisation de l'As(V) est le phosphate. Ce dernier est un oxy-anion très similaire chimiquement et géométriquement à l'arséniate et forme des complexes semblables dans les sols. Le phosphate peut donc mobiliser l'arséniate lié aux surfaces des oxydes de fer amorphes et les oxydes d'aluminium et de manganèse

par échange de ligands (Basta *et al.*, 2007). Une étude (Goh & Lim, 2005) a attribué au phosphate une plus grande importance dans la mobilisation de l'arsenic (probablement par échange de ligand), qu'aux sulfates et aux carbonates. Sarkar *et al.* (2007) ont, quant à eux, trouvé qu'une augmentation de la concentration en phosphore augmentait la bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols. Par contre, le phosphore aurait une moindre influence sur la rétention de l'arséniate lorsque le contenu en oxydes de fer d'un sol est élevé (Smith *et al.*, 2002).

D'autres anions susceptibles d'augmenter la mobilisation de l'As par un effet de compétition pour les sites d'adsorption du sol sont les substances organiques solubles sous la forme de carbone organique dissous (COD) (Kalbitz & Wennrich, 1998 ; Lin *et al.*, 2004 ; Bauer & Blodau, 2006 ; Dobran & Zagury, 2006 ; Wang & Mulligan, 2006b ; Mohapatra *et al.*, 2007).

En résumé, plusieurs paramètres influencent l'adsorption et la bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols contaminés, plus particulièrement les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. Comme ces oxydes se retrouvent en général dans la fraction fine des sols, l'influence de la taille des grains lors de l'évaluation de la bioaccessibilité pourrait être significative.

2.5 Influence de la taille des grains sur la bioaccessibilité de l'arsenic

2.5.1 Fraction utilisée lors de l'évaluation de l'exposition

La fraction granulométrique des sols utilisée dans les méthodes *in vitro* est un autre paramètre pouvant avoir une influence significative sur la bioaccessibilité. Tel que vu précédemment (cf. section 2.4), l'évaluation de l'exposition journalière à l'arsenic suite à l'ingestion de sols contaminés est évaluée en calculant le CDI. Cette équation

nécessite, entre autre, la concentration totale en arsenic dans le sol (CS) et la biodisponibilité orale relative (RBA) qui peut-être estimée en utilisant des méthodes in vitro. Dans l'évaluation de la bioaccessibilité, une fraction granulométrique représentative de celle qui adhère aux mains des enfants doit être choisie afin de représenter le sol ingéré. Cette fraction est généralement inférieure à 250 μm puisqu'elle est reconnue comme adhérente aux mains des enfants et donc disponible lors de l'ingestion accidentelle (Rodriguez *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2002; Zagury, 2007). Cette même fraction granulométrique est aussi utilisée dans le protocole d'extraction standardisé de « *Solubility Bioavailability Research Consortium* » (Kelley *et al.*, 2002). Par contre, plusieurs auteurs ont critiqué le choix de cette fraction et proposent plutôt d'utiliser des fractions sous les 250 μm (Duggan *et al.*, 1985; Driver *et al.*, 1989; Sheppard & Evenden, 1994; Kissel *et al.*, 1996; Richardson *et al.*, 2006). En conséquence, plusieurs études antérieures portant sur la biodisponibilité orale des métaux/métalloïdes ont utilisé des fractions granulométriques différentes les une des autres (< 38, < 50, < 125, < 150, < 2000 μm), ignorant l'influence de la taille des grains sur les résultats (Williams *et al.*, 1998; Hamel *et al.*, 1999; Ljung *et al.*, 2007; Sarkar *et al.*, 2007). Il n'existe pas de fraction granulométrique standard dans l'évaluation de la bioaccessibilité et du CDI.

2.5.2 Concentration et bioaccessibilité de l'arsenic

La concentration totale en arsenic est influencée par la fraction granulométrique choisie. Une étude sur 25 sols a rapporté que les concentrations étaient plus élevées dans la fraction la plus petite (< 50 μm) que dans la fraction plus grossière (< 4 mm) (Ljung *et al.*, 2006b). La différence des concentrations en arsenic entre les fractions granulométriques est principalement attribuée au fait que les métaux/métalloïdes ont plus d'affinité avec les petites particules présentant une grande surface spécifique. De plus, cette différence est plus grande dans les sols sablonneux, puisque la quantité de

particules fines est faible et que les sites préférentiels d'adsorption sont limités. Les ions d'arsenic sont donc concentrés sur les plus petites particules. Ainsi, pour les sols avec un grand contenu en particules fines, l'influence de la fraction granulométrique sur la concentration diminue. Les auteurs suggèrent d'ailleurs d'être prudent dans le choix de la fraction lors de l'évaluation de risques suite à l'ingestion de sols contaminés (Ljung *et al.*, 2006b).

Il est important de noter que la bioaccessibilité de l'arsenic dans un sol est exprimée en pourcentage (As bioaccessible / As total) et est directement influencée par le contenu en arsenic total du sol. On peut donc aussi utiliser la quantité d'As bioaccessible en mg/kg. Une méthode *in vitro* utilisant trois compartiments (bouche, estomac, petit intestin) a été utilisée sur deux sols avec deux fractions granulométriques différentes ($< 50 \mu\text{m}$ et $< 4 \text{ mm}$). L'arsenic bioaccessible (mg/kg) était plus élevé dans les deux cas pour la fraction la plus fine. Pourtant, une concentration plus élevée dans la fraction fine donnait une bioaccessibilité (%) plus faible (Ljung *et al.*, 2007). De plus, la bioaccessibilité (%) évaluée avec une méthode appelée SHIME sur trois sols miniers était plus faible dans la fraction $< 38 \mu\text{m}$, comparativement à la fraction non tamisé, et encore une fois la fraction la plus fine avait une concentration en arsenic total plus élevée (Laird *et al.*, 2007). L'influence de la fraction granulométrique sur la bioaccessibilité (exprimé en % ou en mg/kg) n'est pas bien comprise et demeure à déterminer.

CHAPITRE 3

ARSENIC BIOACCESSIBILITY IN CCA-CONTAMINATED SOILS: INFLUENCE OF SOIL PROPERTIES, ARSENIC FRACTIONATION, AND PARTICLE-SIZE FRACTION

3.1 Title

Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: Influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction

3.2 Author and co-author

Eric Girouard et Gérald J. Zagury

Département des génies civil, géologique et des mines, École Polytechnique de Montréal

3.3 Abstract

Arsenic bioaccessibility in soils near chromated copper arsenate (CCA)-treated structures has recently been reported, and results have shown that soil properties and arsenic fractionation can influence bioaccessibility. Because of the limited data set of published results, additional soil samples and a wider range of soil properties are tested in the present work. The objectives are: (1) to validate previous results regarding the influence of soil properties on arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils, (2) to investigate additional soil properties influencing arsenic bioaccessibility, and to identify chemical extractants which can estimate in-vitro gastrointestinal (IVG) bioaccessibility, (3) to determine arsenic speciation in the intestinal phase of the IVG method and, (4) to assess the influence of two particle-size fractions on arsenic bioaccessibility. Bioaccessible arsenic in eight soils collected near CCA-treated utility poles was

assessed using the IVG method. Five out of the eight soils were selected for a detailed characterization, including mineralogical analysis. Moreover, these five soils and two certified reference materials were tested by three different metal oxide extraction methods (citrate dithionite (CD), ammonium oxalate (OX), and hydroxylamine hydrochloride (HH)). Additionally, VMINTEQ was used to determine arsenic speciation in the intestinal phase. Finally, two particle-size fractions ($< 250 \mu\text{m}$, $< 90 \mu\text{m}$) were tested to determine their influence on arsenic bioaccessibility. First, arsenic bioaccessibility in the eight study-soils ranged between $17.0 \pm 0.4 \%$ and $46.9 \pm 1.1 \%$ (mean value $30.5 \pm 3.6 \%$). Using data from 20 CCA-contaminated soil samples, total organic carbon ($r = 0.50$, $p < 0.05$), clay content ($r = -0.57$, $p < 0.01$), sand content ($r = 0.48$, $p < 0.05$), and water-soluble arsenic ($r = 0.66$, $p < 0.01$) were correlated with arsenic bioaccessibility. The mean percentage of total arsenic extracted from five selected soils was: HH ($71.9 \pm 4.1 \%$) $>$ OX ($58.0 \pm 1.3 \%$) $>$ water-soluble arsenic ($2.2 \pm 0.5 \%$), while the mean value for arsenic bioaccessibility was $27.3 \pm 2.8 \%$ ($n = 5$). Arsenic extracted by HH ($r = 0.85$, $p < 0.01$, $n = 8$) and OX ($r = 0.93$, $p < 0.05$, $n = 5$), showed a strong correlation with arsenic bioaccessibility. Moreover, dissolved arsenic in the intestinal phase was exclusively under the form of arsenate As(V). Finally, arsenic bioaccessibility (in mg/kg) increased when soil particles $< 90 \mu\text{m}$ were used.

3.4 Introduction

Natural soil concentrations of arsenic (As) typically range from 0.1 to 40 mg/kg with an average of 5 to 6 mg/kg (WHO, 2001; National Toxicology Program, 2005) and rarely exceed 15 mg/kg in North America (Smith *et al.*, 1998). However, high arsenic concentrations, typically caused by anthropogenic sources, and ranging from 10 to $> 1000 \text{ mg/kg}$ have been observed worldwide (Smith *et al.*, 1998).

Seventy percent of the world arsenic production (WHO, 2001) and ca. 90 % of the USA arsenic production is intended for the wood preservation industry (decks, playground equipment, wood poles, etc.) as chromated-copper-arsenate (CCA) (National Toxicology Program, 2005). CCA is an inorganic waterborne wood preservative used to extend the service life of wood, in which arsenic and copper act as the insecticides and fungicides respectively. In North America, the most widely used formulation of CCA is type C, containing (w/w) 47.5 % CrO_3 , 18.5 % CuO and 34 % As_2O_5 (Balasoiu *et al.*, 2001). Arsenic in soil and groundwater is a possible threat to humans (Khan *et al.*, 2004), and therefore concerns have been raised over the potential impact of arsenic leachate in soils on human health, particularly children who are most likely to come in contact with soil (Dagan *et al.*, 2006).

In North America, ingestion of drinking water and food is the primary exposure to arsenic (Belluck *et al.*, 2003). However, incidental ingestion of As contaminated soil is a significant exposure pathway for children (2 to 6 years old) because of their important hand to mouth activity (Calabrese *et al.*, 1989; Rodriguez *et al.*, 1999; Kwon *et al.*, 2004; Pouschat & Zagury, 2006). In fact, recent studies have shown that incidental ingestion of As-contaminated soil is a major concern (Ljung *et al.*, 2006b), and that exposure to As by dermal absorption and inhalation is considered negligible compared to ingestion (Kwon *et al.*, 2004; De Miguel *et al.*, 2007).

Once ingested, the risk for human health is associated with the fraction of arsenic that is available for absorption into systemic circulation (Rodriguez *et al.*, 1999; Pouschat & Zagury, 2006). Oral bioavailability is defined as the fraction of the contaminant that reaches the systemic circulation from the gastrointestinal tract (Ruby *et al.*, 1999). Bioaccessibility of a contaminant is the fraction that is soluble in the gastrointestinal tract and available for absorption. It is, however, unlikely and impractical that in vivo oral bioavailability data would routinely be generated on a site-specific basis. In-vitro methods are currently recognised as rapid screening tools in assessing relative

bioavailability of metals or metalloids at contaminated sites (Ruby, 2004). Moreover, the in-vitro gastrointestinal method (IVG) has been successfully validated for As with in vivo tests using juvenile swines (Rodriguez *et al.*, 1999). Because of the variability of soil properties affecting As retention among soils, As bioaccessibility is expected to vary with sites.

To the knowledge of the authors, only one study has assessed bioaccessibility of As in contaminated soils near CCA-treated wood poles. Results suggested that As intake from soil ingestion appears negligible compared to the daily intake of inorganic arsenic from water and food ingestion for children (Pouschat & Zagury, 2006). However, this study, performed using a limited data set (12 soils), suggested that As bioaccessibility was systematically higher in coarse-grained soils and in organic soils. Therefore, additional CCA-contaminated soils must be tested to validate these previous results. Today it is clear that a wider range of soil properties (iron (Fe), manganese (Mn) and aluminium (Al) oxides content, phosphorus content, mineralogy, dissolved organic carbon, etc.) could also influence As bioaccessibility, as reported in numerous studies (Yang *et al.*, 2002; Ruby, 2004; Juhasz *et al.*, 2007; Sarkar *et al.*, 2007). Hence, a strong need exists for further assessment of the influence of soil properties on arsenic bioaccessibility in field-collected CCA-contaminated soils, focusing mostly on arsenic association with metal oxides which has been reported in various studies (Manning & Goldberg, 1997; Manning *et al.*, 2002; Rodriguez *et al.*, 2003).

Three extraction methods are typically used to quantify amorphous / crystalline Fe, Mn, Al oxides in soil which can provide input to estimate As bioaccessibility: hydroxylamine hydrochloride extraction (HH), acid ammonium oxalate extraction (OX) and citrate dithionite extraction (CD). Hydroxylamine hydrochloride is known to dissolve amorphous manganese oxide and iron oxide phases, and to release surficial adsorbed arsenic and some of the arsenic in the mineral matrix (Rodriguez *et al.*, 2003). The extraction capacity of OX is similar to HH (Chao & Zhou, 1983), and has been

widely used to dissolve non crystalline forms of iron and aluminum oxides (Carter, 1993). Citrate dithionite extracted iron oxides (Fe_{CD}) were found to be the most important mineral influencing adsorption of arsenic in soils (Manning & Goldberg, 1997), and arsenic bioaccessibility in contaminated soils has been related to Fe_{CD} (Juhasz *et al.*, 2007).

Another important factor to better understand arsenic bioaccessibility is the knowledge of arsenic speciation in the gastrointestinal tract, especially in the intestinal environment where As absorption across the intestinal membrane occurs. The concern is mainly related to the presence of As(III) because of its higher toxicity compared to that of As(V) (Zagury *et al.*, 2008). Thus, a thermodynamic equilibrium model such as VMINTEQ (Gustafsson, 2006) could be used to determine As speciation in the intestinal extract from the IVG method.

Particle-size fraction used in in-vitro methods is generally $< 250 \mu\text{m}$ since this fraction adheres more to children's fingers and is thus more available for incidental ingestion (Rodriguez *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2002; Zagury, 2007). A particle-size fraction $< 250 \mu\text{m}$ is also used in the standardized in-vitro extraction protocol published by the Solubility Bioavailability Research Consortium (Kelley *et al.*, 2002). However, some authors report that particles adhering to the skin might be smaller than $250 \mu\text{m}$ (Duggan *et al.*, 1985; Driver *et al.*, 1989; Kissel *et al.*, 1996; Richardson *et al.*, 2006). Moreover, previous studies on metal/metalloid oral bioavailability each used a different particle size (< 38 , < 50 , < 125 , $< 2000 \mu\text{m}$): (Hamel *et al.*, 1999; Laird *et al.*, 2007; Ljung *et al.*, 2007; Sarkar *et al.*, 2007), while the influence of particle-size on arsenic bioaccessibility expressed in mg/kg or as a percentage is not well established (Laird *et al.*, 2007; Ljung *et al.*, 2007).

The objectives of this study are (1) to validate previous results pertaining to the influence of soil properties on arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils using

eight supplementary soils, (2) to investigate additional soil properties influencing arsenic bioaccessibility, and to identify chemical extractants which can estimate IVG-bioaccessibility, (3) to provide input on the geochemical conditions in the intestinal phase of the IVG method and to determine As speciation through geochemical modeling, and (4) to assess the influence of particle-size fraction on arsenic bioaccessibility.

Moreover, the present study will provide bioaccessibility and characterization data for two standard reference soils (SRM 2710, CRM 025-050) that will allow comparison with other published in-vitro methods, and therefore, will improve the validation of these protocols.

3.5 Materials and methods

3.5.1 Site description, soil samples and certified reference materials

Eight sites (5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 and 12) were selected in the Montreal area (Quebec, Canada) based on soil texture and organic matter content. All soil samples were collected around red pine poles installed between 1988 and 1993, and treated with CCA-polyethylene glycol (PEG). In addition, 12 characterized field-collected CCA-polymer additive (PA) contaminated soils from the study of Pouschat and Zagury (2006) were included in the present study.

Soil samples were collected manually with a plastic shovel within a 10 cm radius from the pole and at a depth ranging from 1 to 10 cm. Samples were placed in 250 ml plastic containers and were transported to the laboratory and stored at 4°C. All instruments used for sample collection were sequentially cleaned with a phosphate-free detergent, rinsed with deionised water (18.2 Mohms), then with 10 % (v/v) nitric acid, and finally

rinsed twice with deionised water. All samples were dried at 45 °C for 24h and then sieved in three different particle-size fractions (<2 mm, <250 µm, <90 µm).

To allow comparison with other published results, two certified reference materials were used (SRM 2710 and CRM 025-050). The SRM 2710 (Montana Highly Elevated Trace Element Concentration or Montana I) has already been extensively tested with various in-vitro bioaccessibility methods (Hamel *et al.*, 1999; Oomen *et al.*, 2004; Pouschat & Zagury, 2006). The Resource Technology Corporation (RTC) Certified Reference Material CRM 025-050 has been used in a prior study on As bioaccessibility (Pouschat & Zagury, 2006).

3.5.2 Soil characterization

Soil samples and the certified reference materials were characterized for pH, particle-size distribution, total volatile solids (TVS), total carbon (TC) and total inorganic carbon (TIC), total sulphur (TS), total phosphorus, total arsenic, total iron, total manganese and gravimetric moisture content. The pH was measured in distilled water according to ASTM Method D 4972-95a (ASTM, 2004) with a soil-to-water ratio of 1:2 using a pH electrode (Single-Junction Ag/AgCl reference; Accumet 13-620-285). TVS were determined at 550 °C (Carter, 1993). Particle-size distribution was performed according to ASTM Method D422-63 (ASTM, 2004), and the soils were classified using the USDA classification system (gravel [>2 mm], sand [2 mm-50 µm], silt [50-2 µm] and clay [<2 µm]). The soil gravimetric moisture content was determined by drying at 105 °C according to ASTM Method D 2216-98 (ASTM, 2004).

For TC, TS and TOC analysis, samples were ground to powder for homogenisation and then analyzed by high temperature combustion with an induction furnace (LECO, St. Joseph, MI). To determine TOC, the TIC fraction was removed using a 2M HCl pre-

treatment until no effervescence was observed and was followed by vacuum filtration to removed the CO₂ produced (Carter, 1993).

Total arsenic concentration in the soils was determined following digestion with a mixture of 8M HNO₃ and 2.4M HCl (CEAEQ, 2006) and analyzed by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry (ICP-AES) (Thermo Jarrell Ash, ICAP 61E, Franklin, MA.). Total iron and manganese concentrations in the soils were analyzed by ICP- mass spectrometry (ICP-MS) (Perkin Elmer 6100/9000) following digestion with HNO₃, HClO₄ and HF (Tessier *et al.*, 1979). Total phosphorus was measured by colorimetry with the ascorbic method (4500-P E.), after digestion according to the Macro-Kjeldahl method (4500-N_{org}) (Clesceri *et al.*, 1998).

3.5.3 Mineralogical analysis

X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy with X-ray microanalysis in energy dispersion (SEM-EDS) was conducted on five out of eight CCA-contaminated soils (sites 5, 6, 7, 8, and 9) and on the two certified reference materials.

The samples were first prepared for powder diffraction analysis by grinding the material to a fine powder (< 10 µm) using a McCrone Micronizing Mill. Identification of the mineral phases was obtained with the EVA software and quantification with TOPAS software, both from Bruker A.X.S.. The X-ray diffraction analysis used a D8 Advance diffractometer (Bruker AXS), equipped with a Cu source and a scintillation counter. The analyses were step-scanned from 5 to 60°C (2θ) using a step of 0.005°C (2θ) at 1°C divergence slit and 1s/step integration time. Quantification of the mineral phases was obtained using the Rietveld method with an estimated precision of ± 0.5 % w/w.

Before analysing the material by SEM-EDS, samples were dried at 40°C for 48h. Polished sample discs were prepared by embedding 4 g of sample in an epoxy resin within a plastic mold. The surface of the obtained sample disc was then polished using a series of successfully finer grades (down to 0.02 μm) of diamond paste, diamond suspension and alumina powder. The SEM was equipped with an energy dispersive detector (EDS) (*Link ISIS series 300, Oxford Instruments*) placed with a detection angle of 35° and a scintillation detector BSE (Robinson). The SEM-EDS analysis was performed with a *Hitachi model S-3500N SEM*, operating at 20 kV, with a 100 μA current and a 25 kPa vacuum pressure. The distance of analysis was fixed at 15 mm. All soils were analyzed by SEM-EDS for arsenic mineralogy and metal oxide (Fe, Mn, Al) mineralogy with a detection limit of 0.1 % (w/w).

3.5.4 Chemical extractions

The five selected CCA-contaminated soils (sites 5, 6, 7, 8, and 9) and the two reference soils were extracted by four different extraction methods. Each method is described below.

Water-soluble arsenic and dissolved organic carbon (DOC)

(Rodriguez *et al.*, 2003 ; Pouschat & Zagury, 2006)

For water-soluble arsenic determination, 1g of soil and 8 ml of deionised water were placed in a 40 ml polypropylene copolymer (PPCO) centrifuge tube. The tubes were vigorously shaken for 2 h on a Wrist Action Shaker (Burrel Scientific, Pittsburgh, PA; Model 75), and then centrifuged (Beckman Instruments, Palo Alto, CA ; model J2-21) at 7700g for 5 minutes. Afterwards, the supernatants were filtered (0.45 μm) and analyzed for As by ICP-MS. The same extraction protocol was used for DOC

determination, analyzing the filtered supernatants with a carbon analyzer (Dohrmann, DC-180).

Hydroxylamine hydrochloride extraction (HH)

(Rodriguez *et al.*, 2003)

Originally developed by Chao and Zhou (1983), this technique has been modified to prevent arsenic readsorption by Amacher and Kotuby-Amacher (1994). One gram of soil ($< 250 \mu\text{m}$) was placed into a 500 ml - PPCO centrifuge bottle and mixed with 250 ml of a solution containing 0.25 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 0.25 M HCl , and 0.025 M H_3PO_4 . The bottles were placed on an orbital shaker (ThermoForma) at 50 °C and shaken for 30 minutes (Pouschat & Zagury, 2006). They were then centrifuged at 6370 g for 10 min and the supernatants were filtered ($0.45 \mu\text{m}$) and analyzed by ICP-MS for As, Al, Fe, and Mn.

Acid ammonium oxalate extraction (OX)

(McKeague & Day, 1966; Carter, 1993)

One gram of soil ($<250 \mu\text{m}$) was placed into a 50 ml - PPCO centrifuge tube and mixed with 50 ml of a solution containing 170 ml of oxalate solution (0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) and 107 ml of oxalic acid solution (0.2 M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The pH was then adjusted to 3.0 by adding either the oxalate solution or the oxalic acid solution. Subsequently, the tubes were placed on a rotary incubator (Environmental Express, model LE1002) for 4 hours in the dark. They were then centrifuged at 4000 g for 15 min and the supernatants were filtered ($0.45 \mu\text{m}$) and analyzed by ICP-MS for As, Al, Fe, and Mn.

Citrate dithionite extraction (CD)

(Homlgren, 1967; Manning & Goldberg, 1997)

One gram of soil (<250 μm) was placed into a 50 ml - PPCO centrifuge tube and mixed with 50 ml of a solution containing 0.57M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. The tubes were placed on a rotary incubator and shaken for 16 hours. They were then centrifuged at 4000 g for 15 minutes and the supernatants were filtered (0.45 μm) and analyzed for As, Al, Fe, and Mn by ICP-MS.

3.5.5 In-vitro gastrointestinal (IVG) bioaccessibility

Arsenic bioaccessibility was determined on 13 different soil samples: 8 CCA-contaminated soils < 250 μm , 3 CCA-contaminated soils < 90 μm and 2 certified reference materials, using the IVG method (Rodriguez *et al.*, 1999; Pouschat & Zagury, 2006). Briefly, 1 g of soil was added to 150 ml of gastric solution (containing 0.15 M NaCl, Anachemia, Lachine, Qc, Canada, ACS Grade, and 1 % w/v pepsin, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, no. P-7000) in a 250 ml beaker placed in a water bath at 37 °C. The gastric solution pH was adjusted and maintained at 1.80 ± 0.05 with environmental-grade HCl throughout the 1-hour gastric phase. During the entire procedure (2h), argon was constantly bubbled through the solution, and mixing was performed using individual paddle stirrers (100 rpm). After 1 hour, 10 ml of gastric solution was collected for As analysis. The solution was then modified to simulate intestinal solution by adding a saturated NaHCO_3 solution to adjust the pH to 5.50 ± 0.05 , followed by addition of porcine bile extract (0.49 g; Sigma-Aldrich, no. B-8631) and porcine pancreatin (0.049 g; Sigma-Aldrich, no. P-1500). After 1h, 10 ml of intestinal solution was collected. The 10-ml samples were collected using a new Luer-lock syringe, filtered (0.45 μm), and analyzed for total arsenic by ICP-MS.

For each experimental method, all labware was sequentially cleaned with a phosphate-free detergent, rinsed with distilled water, then with 10 % (v/v) nitric acid, and finally washed three times with distilled water, and three times with deionised water.

3.5.6 Geochemical modeling with VMINTEQ

Additional solution samples (duplicata) were collected and filtered (0.45µm) at the end of the intestinal phase for three soil samples (soil 5, SRM 2710, and CRM 025-050). These samples were analyzed for DOC, for Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, As, Mn, Fe, and Al by ICP-MS, and for Cl⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ by ionic chromatography (IC Dionex DX-100). Moreover, alkalinity of the samples was determined by titration with sulphuric acid (Clesceri *et al.*, 1998). During the IVG procedure, redox potential (Hach SensIon I) and dissolved oxygen concentration of the solution (Orion Model 1230) were occasionally monitored.

The geochemical model VMINTEQ (Gustafsson, 2006) was used for speciation analysis. Cations, anions, metals and metalloids concentrations, pH, temperature, alkalinity and redox potential (Eh) were used as input data. Moreover, metal binding to humic substances was simulated by the NICA-Donnan model. It was assumed that 65 % of the dissolved organic matter (DOM) was fulvic acid and that 35 % was humic acid (Gustafsson & Kleja, 2005). Default hypotheses were used regarding the nature of the DOC (the ratio of active DOM to DOC was set to 1.4).

3.5.7 Quality assurance, quality control

In order to assess the accuracy of the IVG protocol, two standard reference materials (SRM 2710 and CRM 025-050) were tested. Both samples had already been tested in a previous study on As bioaccessibility determined with the IVG protocol (Pouschat &

Zagury, 2006). The gastrointestinal bioaccessibilities were 25.2 ± 0.3 % for the SRM 2710 and 64.8 ± 5.2 % for the CRM 025-050. The results of the present study were 23.4 ± 3.0 and 76.0 ± 6.4 %, respectively. The results from both studies were consistent.

Accuracy and precision of the analytical procedures for total As ($n = 3$), total P ($n = 3$), total Fe ($n = 2$), total Mn ($n = 2$), TC ($n = 3$) and total S content ($n = 3$), were verified using the SRM 2710, and the CRM 025-050. The SRM 2710 has certified values for total As (626 ± 38 mg/kg), total Fe (3.38 ± 0.10 % w/w), total Mn (1.01 ± 0.04 % w/w), total P (0.106 ± 0.015 % w/w), and total S (0.240 ± 0.006 % w/w). The CRM 025-050 has certified values for total As (339 ± 51 mg/kg), total Fe (9439 ± 1229 mg/kg), and total Mn (173 ± 15 mg/kg). All results obtained in this study were consistent with the certified values (within 10 %).

Thirty-eight procedure blanks were analyzed in parallel for HH ($n = 6$), OX ($n = 3$), CD ($n = 3$), IVG ($n = 11$), water-soluble As ($n = 5$), DOC ($n = 5$), total Mn and total Fe in soil ($n = 2$), and total As in soil ($n = 3$). All analyzed elements were below detection limits in all procedure blanks.

Statistical treatment of the data was performed using the STATISTICA 7 software (StatSoft, 2004).

3.6 Results and discussion

3.6.1 Arsenic bioaccessibility in field collected CCA-contaminated soils

Arsenic gastrointestinal bioaccessibility in the eight field-collected CCA-PEG contaminated soils (soils 5 to 12) sampled for the present study ranged between 17.0 ± 0.4 % and 46.9 ± 1.1 %, with a mean value of 30.5 ± 3.6 %. This mean value was not significantly different than the mean value of 40.7 ± 14.9 % obtained from the 12 CCA-PA contaminated soils reported in our previous work (Pouschat & Zagury, 2006) and shown in Table 3.1. Considering the 20 field collected soils from both studies, As gastrointestinal bioaccessibility ranged from 17.0 ± 0.4 % to 66.3 ± 2.3 % with a mean value of 36.6 ± 10.6 %. In these 20 soils, the highest gastrointestinal bioaccessibilities were measured in the three organic soils (Table 3.2) from sites 2A, 2B, 2C (57.3 ± 7.9 % on average, $n = 3$) and in the sandy soils from sites 3A, 3C and 5 (49.4 ± 1.9 % on average, $n = 3$). The lowest bioaccessibilities were measured in a loamy soil with a high clay content from site 7 (17.0 ± 0.4 %) and a clayey soil from site 9 (18.2 ± 0.9 %).

Also in the same 20 soils, TOC ($r = 0.50$, $p < 0.05$), clay content ($r = -0.57$, $p < 0.01$), and water-soluble arsenic ($r = 0.66$, $p < 0.01$) were significantly correlated with As bioaccessibility, confirming previously published results (Pouschat & Zagury, 2006). A significant and similar correlation between water-soluble As and arsenic relative bioavailability (RBA) determined in-vivo was also observed using mining and smelter waste samples ($r = 0.68$, $p < 0.01$, $n = 15$) (Rodriguez *et al.*, 2003). Moreover, in the present study, the TVS ($r = 0.47$, $p < 0.05$, $n = 20$) and sand content ($r = 0.48$, $p < 0.05$, $n = 20$) were significantly positively correlated with arsenic bioaccessibility, while TOC and water-soluble As were also correlated ($r = 0.89$, $p < 0.01$, $n = 20$). However, as already reported (Pouschat & Zagury, 2006), total arsenic in the soil samples was not correlated with arsenic bioaccessibility. Thus, particle-size distribution, organic matter

content and water-soluble As in CCA-contaminated soils are determining factors that have an effect on arsenic bioaccessibility.

Moreover, in the eight additional soils sampled for the present study, the arsenic fraction extracted by HH (Table 3.1) was significantly correlated with As bioaccessibility ($r = 0.85$, $p < 0.01$, $n = 8$). These results are consistent with the results reported by Rodriguez et al. (2003) who found a significant and similar correlation ($r = 0.88$, $p < 0.05$, $n = 15$) between arsenic extracted by HH and in-vivo RBA using As-contaminated wastes. However, these findings are not in agreement with the debatable results reported by Pouschat and Zagury (2006) who extracted nearly 100 % of arsenic regardless of soil properties.

3.6.2 Additional soil properties and chemical extractions

Detailed characterization of five study soil samples

The five samples (soils 5 to 9) selected for further characterization (Table 3.3) had As gastrointestinal bioaccessibility ranging between 17.0 ± 0.4 % to 46.9 ± 1.1 % with a mean value of 27.3 ± 2.8 % (Table 3.4). The five selected soil samples represent, according to USDA classification, four different soil textures: soils 5 and 6 were classified as sand, whereas soils 7, 8, and 9 were respectively a loam, a sandy loam, and clay. The pH values ranged from 7.00 ± 0.01 to 7.82 ± 0.01 (Table 3.2). All soils had a relatively low organic carbon content ($\text{TOC} < 5$ %) and a low DOC ranging from 56 ± 15 to 214 ± 27 mg/kg (Table 3.3). Among the five selected soils, total Fe and Mn contents were lower in the two sandy soils (sites 5 and 6). The low Fe and Mn content in these soils is in agreement with the quasi absence of clay particles (1 %) which generally contain Fe and Mn oxides. This helps explain the high bioaccessibility measured in these sandy soils.

Chemical extractions

The mean percent of total arsenic extracted by the chemical extractants in the five selected CCA-contaminated soils, was as follows: hydroxylamine hydrochloride ($71.9 \pm 4.1 \%$) > ammonium oxalate ($58.0 \pm 3.1 \%$) > water-soluble arsenic ($2.2 \pm 0.5 \%$) (Table 3.4). Arsenic extracted by the citrate dithionite extraction was below detection in all soils. It must be noted that the two extractants of As bound to Fe, Mn, and Al oxides (HH and OX) overestimated the fraction of bioaccessible As ($27.3 \pm 2.8 \%$).

Moreover, in the present study, bioaccessible As was significantly correlated with the fraction of arsenic extracted by HH ($r = 0.89$, $p < 0.05$, $n = 5$) and by OX ($r = 0.93$, $p < 0.05$, $n = 5$). As already mentioned, a significant correlation ($r = 0.88$, $p < 0.05$, $n = 15$) between in vivo RBA and As extracted using HH was also reported (Rodriguez *et al.*, 2003).

Additionally, a significant negative correlation was also found between As bioaccessibility and Mn extracted by OX (Mn_{OX}) ($r = -0.89$, $p < 0.05$, $n = 5$) (Table 3.5). Moreover, the results showed that bioaccessible arsenic expressed in mg/kg was significantly correlated with the following ratios: total Mn/ total As ($r = -0.89$, $p < 0.05$, $n = 5$), Mn_{CD} / total As ($r = -0.89$, $p < 0.05$, $n = 5$), Mn_{HH} / total As ($r = -0.91$, $p < 0.05$, $n = 5$), Mn_{OX} / total As ($r = -0.89$, $p < 0.05$, $n = 5$). The negative correlation between manganese solubilized by these reagents and arsenic bioaccessibility has not been previously reported. However, some studies have pointed out that Mn can cause a rapid oxidation of As(III) and formation of strongly adsorbed As(V) surface complexes (Manning *et al.*, 2002; , 2003).

Mineralogical analysis

Neither XRD analyses nor SEM-EDS detected mineralized As phases in any of the five study-soils, because of methods detection limits. However, the results obtained from XRD analyses showed that the five soils were mainly composed of albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, 27.2 ± 4.3 % w/w), quartz (SiO_2 , 26.8 ± 5.6 % w/w) and microcline ($\text{K[AlSi}_3\text{O}_8]$, 13.5 ± 2.6 % w/w). Moreover results from SEM-EDS indicated that three different iron oxides were present in each soil (on average: hematite (0.15 ± 0.14 % w/w) > magnetite (0.09 ± 0.02 % w/w) > wustite (0.04 ± 0.01 % w/w)). Arsenic at site 5 had the highest bioaccessibility among the five selected soils. At this site, the soil had the lowest iron oxides content (hematite 0.06 %, wustite 0.03 % and magnetite 0.06 %). Site 9 had the highest percentage of clay minerals (muscovite 14.2 % w/w and chlorite 9.1 % w/w), while the two sandy soils had the lowest percentage of muscovite and chlorite (4.1 and 2.5 % at site 5, and 5.2 and 1.8 % at site 6 respectively). Indeed, these results support the fact that muscovite ($r = -0.88$, $p < 0.05$, $n = 5$) and magnetite contents ($r = -0.90$, $p < 0.05$, $n = 5$) were significantly negatively correlated with arsenic bioaccessibility. It is well known that magnetite has many adsorption sites for arsenic (Gimenez *et al.*, 2007).

3.6.3 Arsenic speciation in the intestinal phase of the IVG method

Redox potential (Eh) measured during the IVG method ranged from 550-650 mV in the gastric phase (pH = 1.8) to 215-325 mV in the intestinal phase (pH = 5.5). The dissolved oxygen during both phases, ranged from 0.1 to 0.4 mg/l (2-6 % saturation) and the alkalinity of the intestinal solution ranged between 130-190 mg CaCO_3 /l.

DOC concentration in the intestinal extracts of the five soils was extremely high, ranging from 5100 to 6100 mg/l. The low DOC content (Table 3.3) of the five selected soils (56 - 214 mg/kg) confirmed that these high DOC concentrations in the intestinal

extracts originated from the added organic compounds (i.e. pepsin, porcine bile extract and porcine pancreatine). It was found that an increase in DOC content promotes both As(V) and As(III) solubilisation (Dobran & Zagury, 2006). Also, a solution containing 25 to 50 mg/l of dissolved organic matter (DOM) mobilized As from the solid phases and mainly targeted weakly sorbed arsenic (Bauer & Blodau, 2006). Moreover, recent results have shown that natural DOM has a strong potential to mobilize arsenate from arsenic-loaded ferrihydrite and Al-ferrihydrite (Mohapatra *et al.*, 2007). Two different types of mechanisms were identified for arsenic release: dissolution of the solid phase and competition between arsenic and organic anions for sorption sites (Mohapatra *et al.*, 2007). Therefore, the high DOC concentration measured in the intestinal extract of the IVG protocol potentially has an important impact on arsenic bioaccessibility.

Results from geochemical modeling with VMINTEQ showed that the main arsenic species in the intestinal phase was arsenate: H_2AsO_4^- (92.3 %), HAsO_4^{2-} (7.6 %), H_3AsO_4 (0.05 %). Dissolved Fe, Al and Mn in solution were mainly bonded with humic substances. It must be remembered that VMINTEQ database does not allow the modeling of binding between dissolved organic matter and arsenic. Moreover, equilibrium constants for methylated arsenic species are not included in the database. It is interesting to note that the Fe and Al concentrations measured at the end of the IVG method intestinal phase were very low (0-1.0 mg/l) for Fe, and (0.4-0.9 mg/l) for Al, whereas dissolved Mn concentrations were higher (0.2-8.5 mg/l) in accordance with the results obtained following extraction of Mn oxides. These values also indicate that Fe, and Al oxides are unlikely to dissolve during the IVG method, in agreement with the redox conditions measured.

3.6.4 Influence of particle-size fraction on As bioaccessibility

Total As content in soils 5, 7 and 8 was influenced by the particle size fraction but the influence was not consistent (Table 3.6). The sandy soil (site 5) had 3.8 times more total As in the smaller fraction ($< 90 \mu\text{m}$), whereas the loamy soil (site 7) showed a significant reduction in total As in the $< 90 \mu\text{m}$ fraction ($p < 0.01$). Total arsenic in soil 8 (sandy loam) was similar in particles $< 250 \mu\text{m}$ and in particles $< 90 \mu\text{m}$. It has been reported that the difference between arsenic content in different particle-size fractions was greatest in sandy soils because of the concentration of ions on the limited number of preferred binding sites. For soils with a high content of small particles, the importance of particle size diminished (Ljung *et al.*, 2006b).

For the three selected soils, arsenic gastrointestinal bioaccessibility was significantly different between the two particle size fractions (Table 3.6). Arsenic in the sandy soil (site 5) was significantly ($p < 0.05$) less bioaccessible in the smaller fraction ($< 90 \mu\text{m}$), whereas in this same fraction arsenic was significantly more bioaccessible in the two other soils. It must be reminded that As bioaccessibility expressed as a percentage (bioaccessible As / total As) is directly influenced by the magnitude of total As content. However, for each of the three samples, the gastrointestinal bioaccessible As expressed in mg/kg was significantly higher ($p < 0.01$) in the $< 90 \mu\text{m}$ fraction. An in-vitro digestion method with three compartments (mouth, stomach, small intestine) on two playgrounds soils, also showed higher bioaccessible As (mg/kg) in the $< 50 \mu\text{m}$ compared to the $< 4 \text{ mm}$ fraction, but a higher total As content in the $< 50 \mu\text{m}$ fraction resulted in a lower percent As bioaccessibility in this fraction (Ljung *et al.*, 2007). On the other hand, As bioaccessibility (%) in three mine tailings samples using an in-vitro method call SHIME, was lower in the small intestine for the $< 38 \mu\text{m}$ fraction compared with the bulk fraction, but the authors noted that the smaller fraction had greater total arsenic concentrations (Laird *et al.*, 2007). Thus, a smaller particle-size fraction

increases As bioaccessibility (expressed in mg/kg), and can potentially increase exposure to As.

During exposure assessment, arsenic daily intake from incidental ingestion of soil is calculated using the exposure point concentration (soil arsenic concentration) and the RBA which can be estimated using in-vitro methods. To assess arsenic bioaccessibility, a representative particle-size fraction must be chosen (generally $< 250 \mu\text{m}$). However, with various studies showing the possibility of children ingesting significant amounts of particles of a smaller size (Duggan *et al.*, 1985; Driver *et al.*, 1989; Kissel *et al.*, 1996; Richardson *et al.*, 2006), the authors suggest more research is needed on the effect of particle-size distribution on total As content in various soil fractions. Moreover, because smaller soil fractions seem to entail a higher arsenic bioaccessibility, a careful attention should be given to the soil fraction to be tested in the assessment of bioaccessibility.

3.7 Conclusions

The following conclusions can be drawn from the foregoing study:

- Arsenic bioaccessibility in the eight study-soils ranged between 17.0 ± 0.4 and 46.9 ± 1.1 % (mean value 30.5 ± 3.6). Considering the soil samples collected near 20 different CCA-treated utility poles, the average arsenic gastrointestinal bioaccessibility was 37 ± 11 %. These findings clearly show that the fraction of arsenic potentially ingested by children and solubilized in the gastrointestinal tract is much lower than 100 %.
- The correlations obtained in the present study confirmed previously reported results (Pouschat & Zagury, 2006) and suggest that organic matter content (TOC and TVS), particle-size distribution (clay and sand content), and water-soluble arsenic are determining factors that significantly influence arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils.
- None of the tested reagents was able to accurately estimate arsenic bioaccessibility. However, soil arsenic concentration extracted with hydroxylamine hydrochloride and extracted with ammonium oxalate were both highly correlated ($r > 0.89$, $p < 0.05$, $n = 5$) with arsenic bioaccessibility, showing the importance of arsenic bound to amorphous metal oxides. The mean percentage of arsenic extracted from five selected CCA-contaminated soils was: hydroxylamine hydrochloride (71.9 ± 4.1 %) > ammonium oxalate (58.0 ± 1.3 %) > water-soluble arsenic (2.2 ± 0.5 %), while the mean value for arsenic bioaccessibility was (27.3 ± 2.8 %). A significant negative correlation was also found between arsenic bioaccessibility and Mn extracted by ammonium oxalate.

Moreover, mineralogical analysis confirmed that clay minerals and Fe oxides decrease arsenic bioaccessibility.

- Geochemical modeling with VMINTEQ showed that the main arsenic species in the intestinal phase was arsenate: H_2AsO_4^- (92.3 %), HAsO_4^{2-} (7.6 %), H_3AsO_4 (0.05 %).
- Total arsenic content in soils was influenced by the particle size fraction but the influence was inconsistent. Nevertheless, arsenic bioaccessibility (expressed in mg/kg) was always greater in the $< 90 \mu\text{m}$ than in the $< 2 \text{ mm}$ fraction. It must be stressed that the influence of the size fraction on the percent arsenic bioaccessibility is directly influenced by the total arsenic concentration. Therefore, the authors suggest, in agreement with recently published work (Laird *et al.*, 2007) that researchers report both the concentration and bioaccessible arsenic fraction among various size fractions for use in human health risk assessment depending on the exposure scenario.

3.8 Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from Bell Canada, Hydro Quebec and Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). Thanks are also due to Manon Leduc, Lucie Jean, Denis Bouchard, Robin Potvin, Mathieu Villeneuve, Dr. Raphaël Mermillod-Blondin, and Dr. John W. Molson.

3.9 References

- Amacher MC, Kotuby-Amacher J. Selective extraction of arsenic from mine spoils, soils and sediments. In: ASA, editor. 1994 agronomy abstracts. ASA, Madison, WI, 1994, pp. 256.
- ASTM. D4972-95a ; D422-63 ; D2216-98 - Annual Book of ASTM Standards. 04.08, 2004.
- Balasoïu CF, Zagury GJ, Deschenes L. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *Science of the Total Environment* 2001; 280: 239-255.
- Bauer M, Blodau C. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment* 2006; 354: 179-190.
- Belluck DA, Benjamin SL, Baveye P, Sampson J, Johnson B. Widespread arsenic contamination of soils in residential areas and public spaces: An emerging regulatory or medical crisis? *International Journal of Toxicology* 2003; 22: 109-128.
- Calabrese EJ, Barnes R, Stanek EJ, Pastides H, Gilbert CE, Veneman P, et al. How Much Soil Do Young-Children Ingest - an Epidemiologic-Study. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 1989; 10: 123-137.
- Carter MR. Soil sampling and methods of analysis. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers, 1993.
- CEAEQ. Détermination des métaux: méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA.200-Mét. 1.1. Québec, Qc, Canada: Ministère de l'Environnement du Québec, 2006.
- Chao TT, Zhou L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils sediments. *Soil Science Society of America Journal* 1983: 225-232.
- Clesceri LS, Greenberg AE, Eaton AD. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, D.C.: American Public Health Association, 1998.

- Dagan R, Bitton G, Townsend TG. Metal transport and bioavailability in soil contaminated with CCA-treated wood leachates. *Soil & Sediment Contamination* 2006; 15: 61-72.
- De Miguel E, Iribarren I, Chacon E, Ordonez A, Charlesworth S. Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere* 2007; 66: 505-513.
- Dobran S, Zagury GJ. Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: Influence of organic matter content. *Science of the Total Environment* 2006; 364: 239-250.
- Driver JH, Konz JJ, Whitmyre GK. Soil Adherence to Human-Skin. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 1989; 43: 814-820.
- Duggan MJ, Inskip MJ, Rundle SA, Moorcroft JS. Lead in playground dust and on the hands of schoolchildren. *Science of the Total Environment* 1985; 44: 65-79.
- Gimenez J, Martinez M, de Pablo J, Rovira M, Duro L. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 141: 575-580.
- Gustafsson JP. Visual MINTEQ. Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, 2006.
- Gustafsson JP, Kleja DB. Modeling salt-dependent proton binding by organic soils with the NICA-Donnan and Stockholm Humic models. *Environmental Science & Technology* 2005; 39: 5372-5377.
- Hamel SC, Ellickson KM, Liou PJ. The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. *Science of the Total Environment* 1999; 244: 273-283.
- Homlgren GGS. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Science American Procedure* 1967; 31: 210-211.
- Juhasz AL, Smith E, Weber J, Rees M, Rofe A, Kuchel T, et al. In vitro assessment of arsenic bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils. *Chemosphere* 2007; 69: 69-78.

- Kelley ME, Brauning SE, Schoof RA, Ruby MV. Assessing oral bioavailability of metals in soil. Columbus, Ohio, USA: Batelle Press, 2002.
- Khan BI, Solo-Gabriele HM, Dubey BK, Townsend TG, Cai Y. Arsenic speciation of solvent-extracted leachate from new and weathered CCA-treated wood. *Environmental Science & Technology* 2004; 38: 4527-4534.
- Kissel JC, Richter KY, Fenske RA. Factors affecting soil adherence to skin in hand-press trials. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 1996; 56: 722-728.
- Kwon E, Zhang HQ, Wang ZW, Jhangri GS, Lu XF, Fok N, et al. Arsenic on the hands of children after playing in playgrounds. *Environmental Health Perspectives* 2004; 112: 1375-1380.
- Laird BD, VandeWiele TR, Corriveau MC, Jamieson HE, Parsons MB, Verstraete W, et al. Gastrointestinal Microbes Increase Arsenic Bioaccessibility of Ingested Mine Tailings Using the Simulator of the Human Intestinal Microbial Ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41: 5542-5547.
- Ljung K, Oomen A, Duits M, Selinus O, Berglund M. Bioaccessibility of metals in urban playground soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 2007; 42: 1241 - 1250.
- Ljung K, Selinus O, Otabbong E, Berglund M. Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children. *Applied Geochemistry* 2006; 21: 1613-1624.
- Manning BA, Fendorf SE, Bostick B, Suarez DL. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology* 2002; 36: 976-981.
- Manning BA, Fendorf SE, Suarez DL. Arsenic(III) complexation and oxidation reactions on soil. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements* 2003; 835: 57-69.
- Manning BA, Goldberg S. Arsenic(III) and arsenic(V) absorption on three California soils. *Soil Science* 1997; 162: 886-895.

- McKeague JA, Day JH. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 1966; 46: 13-22.
- Mohapatra D, Mishra D, Rout M, Chaudhury GR. Adsorption kinetics of natural dissolved organic matter and its impact on arsenic(V) leachability from arsenic-loaded ferrihydrite and Al-ferrihydrite. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 2007; 42: 81-88.
- National Toxicology Program. 11th ROC: Arsenic Compounds, Inorganic. 2007, Research Triangle Park, NC, 2005.
- Oomen AG, Rompelberg CJM, Van de Kamp E, Pereboom D, De Zwart LL, Sips A. Effect of bile type on the bioaccessibility of soil contaminants in an in vitro digestion model. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2004; 46: 183-188.
- Pouschat P, Zagury GJ. In vitro gastrointestinal bioavailability of arsenic in soils collected near CCA-treated utility poles. *Environmental Science & Technology* 2006; 40: 4317-4323.
- Richardson GM, Bright DA, Dodd M. 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* 2006; 12: 606-616.
- Rodriguez RR, Basta NT, Casteel SW, Armstrong FP, Ward DC. Chemical extraction methods to assess bioavailable arsenic in soil and solid media. *Journal of Environmental Quality* 2003; 32: 876-884.
- Rodriguez RR, Basta NT, Casteel SW, Pace LW. An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. *Environmental Science & Technology* 1999; 33: 642-649.
- Ruby MV. Bioavailability of soil-borne chemicals: Abiotic assessment tools. *Human and Ecological Risk Assessment* 2004; 10: 647-656.

- Ruby MV, Schoof R, Brattin W, Goldade M, Post G, Harnois M, et al. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environmental Science & Technology* 1999; 33: 3697-3705.
- Sarkar D, Makris KC, Parra-Noonan MT, Datta R. Effect of soil properties on arsenic fractionation and bioaccessibility in cattle and sheep dipping vat sites. *Environment International* 2007; 33: 164-169.
- Smith E, Naidu R, Alston AM. Arsenic in the soil environment: A review. *Advances in Agronomy*, Vol 64. 64, 1998, pp. 149-195.
- StatSoft. Statistica 7 : Data analysis software system, Tulsa, OK, USA, 2004.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 1979; 51: 844-851.
- WHO. Environmental health criteria 224, arsenic and arsenic compound. Inter-organization programme for the sound management of chemicals, Geneva, 2001.
- Yang JK, Barnett MO, Jardine PM, Basta NT, Casteel SW. Adsorption, sequestration, and bioaccessibility of As(V) in soils. *Environmental Science & Technology* 2002; 36: 4562-4569.
- Zagury GJ. Comments on "Effect of soil properties on arsenic fractionation and bioaccessibility in cattle and sheep dipping vat sites" by D. Sarkar et al. (2007) *Environment International* 33 (2007) 164-169. *Environment International* 2007; 33: 712-713.
- Zagury GJ, Dobran S, Estrela S, Deschenes L. Inorganic arsenic speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arsenate-treated wood poles. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2008; 27:799-807.

Table 3.1: Fractionation and Bioaccessibility of Arsenic in 20 Soils (<250 µm) Collected near CCA-Treated Utility Poles and in Two Certified Reference Materials

Soil	Total As ^a mg/kg	Water-soluble As ^a %	HH extractable As ^a %	Bioaccessible As ^a % Gastric	Bioaccessible As ^a % Gastrointestinal
1A ^b	225 ± 6	1.2 ± 0.1	98 ± 3	25.7 ± 3.0	28.3 ± 2.2
1B ^b	131 ± 0	1.2 ± 0.1	96 ± 1	24.2 ± 2.9	26.8 ± 2.8
1C ^b	58.0 ± 2.1	1.0 ± 0.1	99 ± 4	20.7 ± 2.9	25.0 ± 2.7
2A ^b	219 ± 6	15 ± 1	93 ± 3	56.2 ± 4.7	59.1 ± 7.0
2B ^b	172 ± 19	22 ± 2	79 ± 9	41.7 ± 3.8	46.7 ± 2.8
2C ^b	153 ^c	35 ^c	94 ± 0	63.6 ± 1.2	66.3 ± 2.3
3A ^b	144 ± 6	2.6 ± 0.1	108 ± 10	40.5 ± 3.4	47.7 ± 0.8
3B ^b	37.4 ± 2.5	1.3 ± 0.2	98 ± 9	42.7 ± 2.2	51.2 ± 2.5
3C ^b	231 ± 17	4.1 ± 0.4	96 ± 9	46.3 ± 0.6	53.5 ± 1.3
4A ^b	251 ± 12	1.4 ± 0.1	98 ± 5	26.4 ± 1.1	30.9 ± 1.3
4B ^b	173 ± 10	2.1 ± 0.1	95 ± 6	23.0 ± 1.9	27.1 ± 2.6
4C ^b	238 ± 6	2.1 ± 0.1	99 ± 3	23.5 ± 1.0	25.9 ± 0.5
5	141 ± 0	2.2 ± 0.4	97 ± 2	43.3 ± 3.0	46.9 ± 1.1
6	134 ± 6	3.6 ± 0.2	81 ± 2	30.7 ± 3.0	30.9 ± 2.3
7	310 ± 0	1.6 ± 0.0	60 ± 2	16.2 ± 1.0	17.0 ± 0.4
8	178 ± 6	2.4 ± 0.1 ^d	77 ± 3	22.7 ± 1.0	23.5 ± 0.5
9	125 ± 7	1.4 ± 0.1 ^d	45 ± 0 ^d	15.8 ± 0.0 ^d	18.2 ± 0.9 ^d
10	193 ± 3	0.9 ± 0.1	82 ± 1	26.4 ± 1.0	31.6 ± 1.4
11	103 ± 3	3.8 ± 0.1 ^d	91 ± 1	36.2 ± 3.2	45.0 ± 0.7
12	195 ± 0	2.3 ± 0.1	61 ± 1	23.6 ± 2.9	30.6 ± 1.7
Mean	170	5.4	87	32.5	36.6
S.D.	35	2.4	22	11.2	10.6
Minimum	37.4	0.9	45	15.8	17.0
Maximum	310	35	108	63.6	66.3
CRM025-050 ^e	319 ± 12 339 ± 57 ^g	8.3 ± 0.1	97 ± 10	80.4 ± 4.9	76.0 ± 6.4
SRM 2710 ^f	592 ± 66 ^d 626 ± 38 ^g	0.06 ± 0.01 ^d	87 ± 0 ^d	25.7 ± 4.7 ^d	23.4 ± 3.0 ^d

^a Mean value ± standard deviation (n=3), ^b From Pouschat and Zagury (2006), ^c (n=1), ^d (n=2), ^e CRM025-050 (<850 µm), ^f SRM2710 (<74 µm), ^g Certified values

Table 3.2: Physicochemical Properties of 20 Soils Collected near CCA-Treated Utility Poles and of Two Certified Reference Materials

Soil	Texture	Sand %	Silt %	Clay %	pH ^a	TVS ^b % (w/w)	TOC ^a % (w/w)
1A ^c	loam	21.9	25.1	12.2	6.10 ± 0.21 ^b	7.0 ± 0.9	2.6
1B ^c	loam	23.8	32.4	17.8	6.17 ± 0.37 ^b	5.5 ± 1.9	1.5
1C ^c	silt loam	16.8	36.5	17.4	6.37 ± 0.28 ^b	5.9 ± 1.8	2.8
2A ^c	organic	40.4	35.7	1.4	7.13 ± 1.52 ^b	58 ± 30	20
2B ^c	organic	51.2	31.2	6.5	7.17 ± 0.51 ^b	50 ± 30	37
2C ^c	organic	50.0	37.7	4.5	6.20 ± 0.47 ^b	59 ± 44	40
3A ^c	sand	85.9	11.2	2.5	6.18 ± 0.45	3.1 ± 3.0	2.5
3B ^c	sandy loam	47.4	17.8	8.2	6.35 ± 0.43	2.6 ± 2.6	2.3
3C ^c	sand	82.0	11.1	0.9	6.62 ± 0.30	2.0 ± 1.1	2.1
4A ^c	sandy loam	45.8	15.7	10.3	6.64 ± 1.38	4.9 ± 1.8	5.4
4B ^c	loamy sand	62.0	10.8	1.5	5.47 ± 0.49	7.7 ± 4.6	6.1
4C ^c	sandy loam	43.2	30.4	9.5	5.27 ± 0.21	8.0 ± 3.7	5.6
5	sand	83.8	4.2	1.0	7.39 ± 0.02	1.9 ± 0.1	0.8 ± 0.0
6	sand	81.5	3.0	1.0	7.82 ± 0.01 ^b	1.3 ± 0.0	0.9 ± 0.0
7	loam	38.0	30.0	18.0	7.00 ± 0.01 ^b	10.0 ± 0.2	4.2 ± 0.2
8	sandy loam	39.8	10.0	4.0	7.75 ± 0.01 ^b	5.1 ± 0.1	2.1 ± 0.2
9	clay	18.0	28.0	30.0	7.29 ± 0.01 ^b	9.1 ± 0.0	3.5 ± 0.1
10	loam	37.5	27.5	10.0	7.87 ± 0.02	9.5 ± 0.4	4.4 ± 0.1
11	loam	47.5	36.2	10.8	7.54 ± 0.02	13 ± 0	5.8 ± 0.1
12	organic	43.0	27.0	15.0	6.82 ± 0.02	55 ± 0	24 ± 0
Mean	-	48.0	23.1	8.7	6.8	16	8.7
S.D.	-	-	-	-	2.4	62	0.3
Minimum	-	16.8	3.0	0.9	5.3	1.3	0.8
Maximum	-	85.9	37.7	30.0	7.9	59	40
CRM025-050 ^d	sandy loam	-	-	-	7.34 ± 0.02 ^b	3.7 ± 0.0	0.79 ± 0.12
SRM 2710 ^e	-	-	-	-	5.06 ± 0.08 ^b	7.8 ± 0.2	2.71 ± 0.04

^a Mean value ± standard deviation (n=3), ^b (n=2), ^c From Pouschat and Zagury (2006), ^d CRM 025-050 (<850 µm), ^e SRM2710 (<74 µm)

Table 3.3: Physicochemical Properties of Five Selected Soils (< 2 mm) Collected near CCA-Treated Utility Poles and of Two Certified Reference Materials

Soil	Texture	TS ^a % (w/w)	TC ^a % (w/w)	TOC ^a % (w/w)	DOC ^a mg/kg	Total P ^a mg/kg	Total Fe ^b mg/kg	Total Mn ^b mg/kg
5	Sand	0.06 ±0.00	1.60 ±0.03	0.81 ±0.04	108 ±7	320 ±99	9236 ±278	150 ±1
6	Sand	0.11 ±0.01	2.25 ±0.04	0.89 ±0.03	56 ±15	479 ±57	9715 ±96	210 ±2
7	Loam	0.10 ±0.01	4.89 ±0.15	4.21 ±0.15	214 ±27	1139 ±41	24474 ^c	276 ^c
8	Sandy loam	0.22 ±0.03	6.13 ±0.16	2.14 ±0.17	107 ±13 ^b	796 ±68	23988 ±424	438 ±15
9	Clay	0.12 ±0.01	4.42 ±0.43	3.47 ±0.12	198 ±10 ^b	1473 ±65	34909 ±1368	437 ±0
Mean	-	0.12	3.9	2.3	137	841	20464	302
S.D.	-	0.03	0.3	0.3	36	154	1462	15
Minimum	-	0.06	1.6	0.81	56	320	9236	150
Maximum	-	0.22	6.13	4.21	214	1473	34909	438
CRM025-050 ^d	Sandy loam	1.08 ±0.1	1.22 ±0.06	0.79 ±0.12	986 ±28	477 ±85	8893 ±221 9439 ±1229 ^e	168 ±8 173 ±15 ^e
SRM 2710 ^e	-	0.21 ±0.02 0.24 ±0.01 ^f	3.18 ±0.08	2.71 ±0.04	621 ±0	1182 ±12 1060 ±150 ^f	33943 ±203 33800 ±1000 ^f	10106 ±9 10100 ±400 ^f
^a Mean value ± standard deviation (n=3), ^b (n=2), ^c (n=1), ^d CRM 025-050 (<850 µm), ^e SRM2710 (<74 µm), ^f Certified values								

Table 3.4: Fractionation and Bioaccessibility of Arsenic in Five Selected Soils (< 250 µm) Collected near CCA-Treated Utility Poles and in Two Certified Reference Materials

Soil	Total As ^a mg/kg	Water-soluble As ^a %	OX		HH		Bioaccessible As ^a	
			extractable As ^a %	extractable As ^a %	extractable As ^a %	%	% Gastric	% Gastro - Intestinal
5	141 ± 0	2.2 ± 0.4	79 ± 1	97 ± 2	43.3 ± 3.0	46.9 ± 1.1		
6	134 ± 6	3.6 ± 0.2	70 ± 2	81 ± 2	30.7 ± 3.0	30.9 ± 2.3		
7	310 ± 0	1.6 ± 0.0	44 ± 1	60 ± 2	16.2 ± 1.0	17.0 ± 0.4		
8	178 ± 6	2.4 ± 0.1 ^b	58 ± 2	77 ± 3	22.7 ± 1.0	23.5 ± 0.5		
9	125 ± 7	1.4 ± 0.1 ^b	37 ± 0 ^b	45 ± 0 ^b	15.8 ± 0.0 ^b	18.2 ± 0.9 ^b		
Mean	178	2.2	58.0	72	25.7	27.3		
S.D.	11	0.5	3.1	4	4.5	2.8		
Minimum	125	1.4	38.6	45	15.8	17.0		
Maximum	310	3.6	79.2	97	43.3	46.9		
CRM025-050 ^c	319 ± 12 339 ± 51 ^e	8.3 ± 0.1	91 ± 2	97 ± 10	80.4 ± 4.9	76.0 ± 6.4		
SRM 2710 ^d	592 ± 66 ^b 626 ± 38 ^e	0.1 ± 0.0 ^b	84 ± 1	87 ± 0 ^b	25.7 ± 4.7 ^b	23.4 ± 3.0 ^b		

^a Mean value ± standard deviation (n=3), ^b (n=2), ^c CRM 025-050 (<850 µm), ^d SRM 2710 (<74 µm), ^e Certified values

Table 3.5: Extractable Elements (mg/kg) of Five Selected Soils (<250 µm) Collected near CCA-Treated Utility Poles and of Two Certified Reference Materials

Soil	IVG Gastrointestinal Phase ^a						CD ^b			OX ^b			HH ^b		
	Al	As	Fe	Mn	Al	As	Al	As	Fe	Al	As	Fe	Al	As	Mn
5	127 ±48	66.1 ±1.6	117 ±7	33.0 ±1.1	1276 ±163	<25	1939 ±226	27.7 ±4.4	2511 ±64	112 ±1	1201 ±15	30.8 ±1.2	3564 ±55	137 ±3	1760 ±70
6	-	41.3 ±3	-	-	468 ±29	<25	1486 ±17	70.1 ±5.0	668 ±29	94 ±2	952 ±50	61.8 ±2.9	1079 ±47	108 ±3	1230 ±95
7	-	52.8 ±1.1	-	-	929 ±258	<25	7745 ±894	195 ±22	1342 ±51	136 ±3	3494 ±59	172 ±13	4188 ±140	185 ±5	5642 ±30
8	-	41.8 ±0.8	-	-	579 ±36	<25	6714 ±292	240 ±8	739 ±29	104 ±3	5038 ±0	156 ±0	2753 ±9	138 ±5	7590 ±290
9	-	22.8 ±1.2	-	-	767 ±145	<25	7674 ±1448	310 ±54	998 ±36	48.4 ±0.4	3198 ±36	243 ±4	4170 ±214	56.1 ±0.2	7430 ±277
Mean	127	45.0	117	33.0	804	-	5112	168	1252	99	2776	133	3151	125	4730
S.D.	48	3.9	7	1.1	341	-	1741	59	98	5	87	14	266	8	419
Minimum	127	22.8	117	33.0	468	-	1486	27.7	668	48.4	5038	172	4188	56.1	7590
Maximum	127	66.1	117	33.0	1276	-	7745	310	2511	136	952	30.8	1079	185	1230
CRM025-050 ^c	58.0 ±4.0	242 ±20	44.8 ±0.1	47.0 ±0.9	387 ±10	301 ±18	4027 ±100	139 ±3	500 ±14	291 ±5	595 ±30	100 ±3	1404 ±74	309 ±32	1300 ±73
SRM 2710 ^d	132 ±49	139 ±18	157 ±13	1280 ±69	114 ±129	557 ±65	12686 ±1291	7029 ±784	1252 ±59	497 ±3	6172 ±1	5041 ±135	3085 ±1	514 ±0	8228 ±3

^a Mean value ± standard deviation (n=2), ^b Mean value ± standard deviation (n=3), ^c CRM025-050 (<850 µm), ^d SRM2710 (<74 µm)

Table 3.6: Arsenic Bioaccessibility in Three selected CCA-contaminated Soils for Two Different Particle-size Fractions (< 250 μm and < 90 μm)

Soil	Texture	Total As		Bioaccessible As			
Fraction		<250 μm^a	<90 μm^b	% Gastric mg/kg	% Gastro - Intestinal <250 μm^a	% Gastric <90 μm^b	% Gastro - Intestinal <90 μm^b
5	sand	141 $\pm$ 0	539 $\pm$ 36	43.3 $\pm$ 3.0	46.9 $\pm$ 1.1	44.1 $\pm$ 3.3	39.7 $\pm$ 3.0
7	loam	310 $\pm$ 0	258 $\pm$ 15	16.2 $\pm$ 1.0	17.0 $\pm$ 0.4	23.9 $\pm$ 0.6	26.1 $\pm$ 0.5
8	sandy loam	178 $\pm$ 6	181 $\pm$ 15	22.7 $\pm$ 1.0	23.5 $\pm$ 0.5	36.8 $\pm$ 0.4	34.8 $\pm$ 2.1
Mean	-	210	326	27.4	29.1	34.9	33.5
S.D.	-	6	42	3.3	1.3	3.4	3.7
Minimum	-	141	181	16.2	17.0	23.9	26.1
Maximum	-	310	539	43.3	46.9	44.1	39.7
^a Mean value $\pm$ standard deviation (n=3), ^b (n=2)							

CHAPITRE 4

DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS

Afin d'évaluer le risque causé par l'exposition à l'arsenic pour les enfants lors de l'ingestion accidentelle de sols contaminés, la connaissance des facteurs qui influencent la dissolution de l'arsenic dans l'environnement gastro-intestinal (bioaccessibilité) est essentielle. Dans ce contexte, le présent projet visait à évaluer l'influence des propriétés des sols, du fractionnement de l'arsenic et de la fraction granulométrique sur la bioaccessibilité de l'arsenic dans des sols prélevés près de poteaux de bois traités à l'ACC.

Pour réaliser ces objectifs, la bioaccessibilité de l'arsenic pour huit sols prélevés près de poteaux traités à l'ACC-PEG a été évaluée. Ces sols ont été caractérisés et mis en commun avec 12 sols contaminés à l'ACC-PA d'une étude antérieure afin de confirmer les résultats obtenus. De plus, cinq de ces huit sols ont été sélectionnés pour une évaluation de l'influence des propriétés des sols (minéralogie, contenu en P, S, Mn, Fe, COT, COD, etc.) et du fractionnement de l'As. La relation entre l'As et les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium a été particulièrement étudiée à l'aide de trois méthodes d'extraction reconnues. De plus, un modèle d'équilibre thermodynamique (VMINTEQ) a été utilisé pour déterminer la spéciation de l'arsenic dans la phase intestinale de la méthode *in vitro*. Finalement, deux fractions granulométriques ($< 250 \mu\text{m}$ et $< 90 \mu\text{m}$) ont été testées afin de déterminer leur influence sur la bioaccessibilité de l'arsenic.

Les résultats de la caractérisation des huit sols contaminés à l'ACC-PEG ont montré que les concentrations en arsenic total (103 ± 3 à $310 \pm 0 \text{ mg/kg}$) dépassaient le critère C du Québec (50 mg/kg). La bioaccessibilité de l'As variant entre $17,0 \pm 0,4 \%$ et $46,9 \pm 1,1 \%$ (moyenne de $30,5 \pm 3,6 \%$) n'a pas été significativement différente de

celle obtenue avec les 12 sols contaminés à l'ACC-PA ($40,7 \pm 14,9$ %) de l'étude précédente (Pouschat & Zagury, 2006).

En considérant les 20 sols contaminés à l'ACC de ces deux études, la bioaccessibilité gastro-intestinale se situait entre $17,0 \pm 0,4$ % et $66,3 \pm 2,3$ % avec une valeur moyenne de $36,6 \pm 10,6$ %. Sur ces 20 échantillons, les bioaccessibilités les plus élevées ont été mesurées dans les sols organiques ($57,3 \pm 7,9$ %, $n = 3$) et dans les sols sablonneux ($49,4 \pm 1,9$ %, $n = 3$), alors que les plus basses ont été mesurées pour un sol loameux avec un contenu élevé en argile ($17,0 \pm 0,4$ %) et un sol argileux ($18,2 \pm 0,9$ %). Les corrélations obtenues dans la présente étude ont permis de confirmer les résultats précédemment rapportés (Pouschat & Zagury, 2006). La distribution granulométrique (sable et argile), la matière organique (TOC et TVS), et la fraction de l'arsenic soluble dans l'eau ont été des facteurs déterminants dans la bioaccessibilité de sols contaminés à l'ACC. Ces résultats montrent clairement que la fraction d'arsenic potentiellement ingérée par les enfants et solubilisée dans le tractus gastro-intestinal est largement inférieure à 100 %. De plus, la prise journalière d'arsenic (CDI) exprimée en $\mu\text{g As} / \text{kg poids corporel} / \text{jour}$ et présentée en annexe, est toujours inférieure au niveau minimal de risque (MRL) de $0,3 \mu\text{g As} / \text{kg} / \text{j}$.

Des quatre extractions chimiques testées, aucune n'a pu estimer précisément la bioaccessibilité de l'arsenic. La fraction d'arsenic moyenne solubilisée par les différentes extractions a été: hydroxylamine hydrochlorure ($71,9 \pm 4,1$ %) > oxalate ammonium ($58,0 \pm 1,3$ %) > arsenic soluble dans l'eau ($2,2 \pm 0,5$ %), alors que la bioaccessibilité moyenne de l'arsenic était de $27,3 \pm 2,8$ %. Les fractions d'arsenic extraites avec l'hydrochlorure hydroxylamine et l'oxalate d'ammonium ont été les plus fortement corrélées ($r > 0,89$, $p < 0,05$, $n = 5$) avec la bioaccessibilité de l'arsenic, montrant ainsi l'importance de l'arsenic lié aux oxydes métalliques amorphes. De plus, une corrélation négative significative a été trouvée entre la bioaccessibilité de l'arsenic et le manganèse extrait par l'oxalate d'ammonium. Les résultats de l'analyse

minéralogique ont montré que les minéraux d'argile et les oxydes de fer cristallins diminuaient la bioaccessibilité de l'arsenic.

La modélisation géochimique avec le logiciel VMINTEQ a montré que l'espèce dominante d'arsenic se trouvant dans la phase intestinale était l'arséniate sous trois formes: H_2AsO_4^- (92,3 %), HAsO_4^{2-} (7,6 %), H_3AsO_4 (0,05 %). L'arséniate (As(V)) est l'espèce la moins toxique des composés inorganiques de l'arsenic.

Finalement, le contenu en arsenic total est influencé par la fraction granulométrique, mais cette influence n'est pas constante. Par contre, la bioaccessibilité de l'arsenic (exprimée en mg/kg) était toujours plus grande dans la fraction $< 90 \mu\text{m}$ que dans la fraction $< 250 \mu\text{m}$. Comme une fraction granulométrique du sol plus petite semble engendrer une plus grande bioaccessibilité (exprimée en mg/kg) une attention particulière à la fraction granulométrique choisie dans l'évaluation de la bioaccessibilité devrait être portée.

CHAPITRE 5

RECOMMANDATIONS

Les recommandations sont axées sur la poursuite des travaux de recherche et sur des recommandations d'ordre pratique pour l'industrie du bois traités à l'ACC.

5.1 Recommandations pour la poursuite des travaux de recherche

Dans un premier temps, ce projet a permis de confirmer l'importance des propriétés des sols sur la bioaccessibilité (matière organique, distribution granulométrique et arsenic soluble dans l'eau). De plus, une caractérisation plus exhaustive sur cinq sols contaminés à l'ACC a montré que d'autres propriétés pouvaient influencer la bioaccessibilité, notamment les oxydes de manganèse. Il serait donc intéressant d'étendre l'étude sur l'influence des oxydes de Mn sur la bioaccessibilité de l'As à un plus grand nombre de sols ($n > 10$) contaminés à l'ACC. Ces résultats permettront d'approfondir l'étude sur l'influence des propriétés des sols, afin de développer un outil prédictif de la bioaccessibilité de l'arsenic.

Les méthodes d'extraction ont permis d'obtenir une corrélation élevée entre les oxydes amorphes et la bioaccessibilité de l'arsenic. Par contre, ces méthodes n'ont pas permis d'évaluer avec justesse la bioaccessibilité gastro-intestinale. Les extractions à l'hydrochlorure hydroxylamine et l'oxalate d'ammonium ont toutes deux surestimé la bioaccessibilité, alors que l'As soluble dans l'eau la sous-estimait. Une nouvelle méthode d'extraction plus représentative de la bioaccessibilité pourrait éventuellement remplacer la méthode IVG, ce qui simplifierait la procédure d'évaluation de la bioaccessibilité pour les laboratoires et permettrait une meilleure compréhension de la dissolution de l'arsenic dans le système gastro-intestinal. Tel que vu dans ce projet, les

solutions utilisées lors de la méthode IVG ont un pH acide de 1,8 à la phase gastrique et de 5,5 à la phase intestinale. Cette dernière phase a aussi une forte concentration en carbone organique dissous, provenant des produits organiques ajoutés à la solution (pepsine, extrait de bile porcine et pancréatine). Il serait donc intéressant d'évaluer indépendamment l'effet de la matière organique dissoute et du pH sur la bioaccessibilité gastrique et gastro-intestinale.

Comme la toxicité et la mobilité de l'arsenic dépendent de sa spéciation, celle-ci pourrait avoir une influence, notamment sur la santé humaine et le passage à travers la paroi intestinale. Ce projet aura permis de mesurer les conditions géochimiques de la phase intestinale de l'IVG et de simuler à l'aide d'un logiciel géochimique ces conditions. Toutefois, ce logiciel présentait ses limites, notamment en ce qui concerne l'interaction entre la matière organique et l'arsenic, et le processus de méthylation de l'arsenic (par la matière organique ou l'activité microbienne), dont il ne tenait pas compte. Étant donné la toxicité environ 100 fois plus élevée de l'arsenic inorganique par rapport à l'arsenic organique, ces résultats demeurent trop conservateurs. Ainsi, une analyse directe de la spéciation de l'arsenic présent dans les deux phases de l'IVG (As(III), As(V), As organique) devrait être faite. Le processus de méthylation de l'arsenic dans l'environnement gastro-intestinal devrait être plus amplement étudié.

Tel que mentionné dans la conclusion, la concentration et la bioaccessibilité de l'arsenic sur trois sols ont été affectées par la fraction granulométrique. De plus, une fraction granulométrique du sol plus petite semble engendrer une plus grande bioaccessibilité (exprimée en mg/kg). Il faudrait donc d'abord poursuivre les recherches sur l'influence de la fraction granulométrique sur la bioaccessibilité de l'arsenic sur une dizaine de nouveaux sols contaminés. Les prochaines études devraient rapporter systématiquement l'arsenic total et l'arsenic bioaccessible en utilisant plusieurs fractions granulométriques choisies selon le scénario d'exposition. Ensuite, une caractérisation (texture, matière organique, teneur en oxydes de Fe, Mn, Al) de ces sols sur chacune des fractions

granulométriques choisies permettrait d'expliquer cette influence. Comme plusieurs chercheurs utilisent des fractions différentes lors de l'évaluation de la bioaccessibilité, il est important de statuer sur la fraction granulométrique des sols qui adhère aux mains des enfants selon le scénario d'exposition.

Enfin, ce projet aura tiré des conclusions sur la bioaccessibilité de l'arsenic dans des sols prélevés près de poteaux traités à l'ACC. Ces conclusions devront être testées sur des sols ayant des origines de contamination diverses afin de vérifier si les mêmes paramètres influencent la bioaccessibilité de l'arsenic indépendamment de la source de contamination.

5.2 Recommandations d'ordre pratique

Par ce projet, on a établi que la bioaccessibilité de l'arsenic de sols prélevés sur un grand nombre de sites était élevée pour des poteaux installés dans des sols sablonneux ou ayant un fort contenu en matière organique. L'exposition est augmentée pour une taille des grains plus petite, particulièrement pour les sols sablonneux. Ainsi, dans le cas de sols (sablonneux/organiques) se trouvant près de poteaux situés dans un secteur résidentiel avec une exposition potentielle des enfants, l'ajout d'argile en périphérie (<25 cm) du poteau permettrait une diminution de la bioaccessibilité de l'arsenic.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ASTDR/DTEM. (2006). ToxFAQs : CABSTM/Chemical Agent Briefing Sheet : Arsenic. Consulté le 30 octobre 2007, tiré de ASTDR/DTEM, http://www.atsdr.cdc.gov/cabs/arsenic/arsenic_cabs.pdf.
- ASTM. (2004). *D4972-95a ; D422-63 ; D2216-98 - Annual Book of ASTM Standards* (Vol. 04.08).
- 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.
- Basta, N. T., Foster, J. N., Dayton, E. A., Rodriguez, R. R., & Casteel, S. W. (2007). The effect of dosing vehicle on arsenic bioaccessibility in smelter-contaminated soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42(9), 1275 - 1281.
- Bauer, M., & Blodau, C. (2006). Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment*, 354(2-3), 179-190.
- Beak, D. G., Basta, N. T., Scheckel, K. G., & Traina, S. J. (2006). Bioaccessibility of arsenic bound to corundum using a simulated gastrointestinal system. *Environmental Chemistry*, 3(3), 208-214.
- Belluck, D. A., Benjamin, S. L., Baveye, P., Sampson, J., & Johnson, B. (2003). Widespread arsenic contamination of soils in residential areas and public spaces:

An emerging regulatory or medical crisis? *International Journal of Toxicology*, 22(2), 109-128.

Calabrese, E. J., Barnes, R., Stanek, E. J., Pastides, H., Gilbert, C. E., Veneman, P., *et al.* (1989). How Much Soil Do Young-Children Ingest - an Epidemiologic-Study. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 10(2), 123-137.

Calabrese, E. J., Stanek, E. J., James, R. C., & Roberts, S. M. (1999). Soil ingestion - A concern for acute toxicity in children (Reprinted from Environmental Health Perspectives, vol 105, Dec, 1997). *Journal of Environmental Health*, 61(6), 18-23.

Carter, M. R. (1993). *Soil sampling and methods of analysis*. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers.

Caussy, D. (2003). Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56(1), 164-173.

CEAEQ. (2006). *Détermination des métaux: méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon*. MA.200-Mét. 1.1. Québec, Qc, Canada: Ministère de l'Environnement du Québec.

Chao, T. T., & Zhou, L. (1983). Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils sediments. *Soil Science Society of America Journal*(47), 225-232.

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* (20th^e éd.). Washington, D.C.: American Public Health Association.
- Cohen, S. M., Arnold, L. L., Eldan, M., Lewis, A. S., & Beck, B. D. (2006). Methylated arsenicals: The implications of metabolism and carcinogenicity studies in rodents to human risk assessment. *Critical Reviews in Toxicology*, 36(2), 99-133.
- Cooper, P. A. (1994). *Leaching of CCA: Is it a problem?* Madison, WI: Forest Products Society.
- Dagan, R., Bitton, G., & Townsend, T. G. (2006). Metal transport and bioavailability in soil contaminated with CCA-treated wood leachates. *Soil & Sediment Contamination*, 15(1), 61-72.
- De Miguel, E., Iribarren, I., Chacon, E., Ordonez, A., & Charlesworth, S. (2007). Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere*, 66(3), 505-513.
- 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(1-3), 239-250.
- Dobran, S. V. (2004). *Influence de la matière organique sur la spéciation de l'arsenic dans les sols synthétiques contaminés par l'arséniate de cuivre chromaté (CCA)*. Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées en génie chimique, École Polytechnique de Montréal (Canada), Montréal (Canada).

- Driver, J. H., Konz, J. J., & Whitmyre, G. K. (1989). Soil Adherence to Human-Skin. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 43(6), 814-820.
- 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.
- Frankenberger, W. T. (2002). *Environmental chemistry of arsenic*. New York: Marcel Dekker.
- Gimenez, J., Martinez, M., de Pablo, J., Rovira, M., & Duro, L. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 575-580.
- Goh, K. H., & Lim, T. T. (2005). Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. *Applied Geochemistry*, 20(2), 229-239.
- Goldberg, S. (2002). Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2), 413-421.
- Gustafsson, J. P. (2006). *Visual MINTEQ Version 2.51*. Stockholm: Department of Land and Water Resources Engineering.
- Gustafsson, J. P., & Kleja, D. B. (2005). Modeling salt-dependent proton binding by organic soils with the NICA-Donnan and Stockholm Humic models. *Environmental Science & Technology*, 39(14), 5372-5377.

- Hamel, S. C., Ellickson, K. M., & Liroy, P. J. (1999). The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. *Science of the Total Environment*, 244, 273-283.
- Hemond, H. F., & Solo-Gabriele, H. M. (2004). Children's exposure to arsenic from CCA-treated wooden decks and playground structures. *Risk Analysis*, 24(1), 51-64.
- Homlgren, G. G. S. (1967). A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Science American Procedure*, 31, 210-211.
- Jain, A., & Loeppert, R. H. (2000). Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *Journal of Environmental Quality*, 29(5), 1422-1430.
- Jarup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, 167-182.
- Jiang, W., Zhang, S. Z., Shan, X. Q., Feng, M. H., Zhu, Y. G., & McLaren, R. G. (2005a). Adsorption of arsenate on soils. Part 1: Laboratory batch experiments using 16 Chinese soils with different physiochemical properties. *Environmental Pollution*, 138(2), 278-284.
- Jiang, W., Zhang, S. Z., Shan, X. Q., Feng, M. H., Zhu, Y. G., & McLaren, R. G. (2005b). Adsorption of arsenate on soils. Part 2: Modeling the relationship between adsorption capacity and soil physiochemical properties using 16 Chinese soils. *Environmental Pollution*, 138(2), 285-289.

- Jones, F. T. (2007). A broad view of arsenic. *Poultry Science*, 86(1), 2-14.
- Juhasz, A. L., Smith, E., Weber, J., Rees, M., Rofe, A., Kuchel, T., *et al.* (2007). In vitro assessment of arsenic bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils. *Chemosphere*, 69(1), 69-78.
- Kalbitz, K., & Wennrich, R. (1998). Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Science of the Total Environment*, 209(1), 27-39.
- Kelley, M. E., Brauning, S. E., Schoof, R. A., & Ruby, M. V. (2002). *Assessing oral bioavailability of metals in soil*. Columbus, Ohio, USA: Batelle Press.
- Khan, B. I., Solo-Gabriele, H. M., Dubey, B. K., Townsend, T. G., & Cai, Y. (2004). Arsenic speciation of solvent-extracted leachate from new and weathered CCA-treated wood. *Environmental Science & Technology*, 38(17), 4527-4534.
- Khan, B. I., Solo-Gabriele, H. M., Townsend, T. G., & Cai, Y. (2006). Release of arsenic to the environment from CCA-treated wood. 1. Leaching and speciation during service. *Environmental Science & Technology*, 40(3), 988-993.
- Kissel, J. C., Richter, K. Y., & Fenske, R. A. (1996). Factors affecting soil adherence to skin in hand-press trials. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 56(5), 722-728.
- Kwon, E., Zhang, H. Q., Wang, Z. W., Jhangri, G. S., Lu, X. F., Fok, N., *et al.* (2004). Arsenic on the hands of children after playing in playgrounds. *Environmental Health Perspectives*, 112(14), 1375-1380.

- Laird, B. D., VandeWiele, T. R., Corriveau, M. C., Jamieson, H. E., Parsons, M. B., Verstraete, W., *et al.* (2007). Gastrointestinal Microbes Increase Arsenic Bioaccessibility of Ingested Mine Tailings Using the Simulator of the Human Intestinal Microbial Ecosystem. *Environ. Sci. Technol.*, 41(15), 5542-5547.
- Lin, H. T., Wang, M. C., & Li, G. C. (2004). Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost. *Chemosphere*, 56(11), 1105-1112.
- Ljung, K., Oomen, A., Duits, M., Selinus, O., & Berglund, M. (2007). Bioaccessibility of metals in urban playground soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42(9), 1241 - 1250.
- Ljung, K., Selinus, O., & Otabbong, E. (2006a). Metals in soils of children's urban environments in the small northern European city of Uppsala. *Science of the Total Environment*, 366(2-3), 749-759.
- Ljung, K., Selinus, O., Otabbong, E., & Berglund, M. (2006b). Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children. *Applied Geochemistry*, 21(9), 1613-1624.
- Lumsdon, D. G., Meeussen, J. C. L., Paterson, E., Garden, L. M., & Anderson, P. (2001). Use of solid phase characterisation and chemical modelling for assessing the behaviour of arsenic in contaminated soils. *Applied Geochemistry*, 16(6), 571-581.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., Bostick, B., & Suarez, D. L. (2002). Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*, 36(5), 976-981.

- Manning, B. A., Fendorf, S. E., & Suarez, D. L. (2003). Arsenic(III) complexation and oxidation reactions on soil. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*, 835, 57-69.
- Manning, B. A., & Goldberg, S. (1997). Arsenic(III) and arsenic(V) absorption on three California soils. *Soil Science*, 162(12), 886-895.
- McKeague, J. A., & Day, J. H. (1966). Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46, 13-22.
- MDDEP. (2002). Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Consulté le 10 Mars 2008, tiré de Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec,
<http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/inter.htm> ;
http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_3.htm et
http://www.menv.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2_tableau_1.htm.
- Mohapatra, D., Mishra, D., Rout, M., & Chaudhury, G. R. (2007). Adsorption kinetics of natural dissolved organic matter and its impact on arsenic(V) leachability from arsenic-loaded ferrihydrite and Al-ferrihydrite. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 42(1), 81-88.
- National Toxicology Program. (2005). *11th ROC: Arsenic Compounds, Inorganic*. Research Triangle Park, NC.
- Oomen, A. G., Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Schoeters, G., *et al.* (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. M., Van de Kamp, E., Pereboom, D., De Zwart, L. L., & Sips, A. (2004). Effect of bile type on the bioaccessibility of soil contaminants in an in vitro digestion model. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 46(2), 183-188.
- Passavy, G. (2005). *Bioaccessibilité gastro-intestinale de l'arsenic en cas d'ingestion de sols contaminés: influence de la spéciation*. Rapport de stage de fin d'études, École Polytechnique de Montréal et École Centrale de Lyon
- Paustenbach, D. J. (2000). The practice of exposure assessment: A state-of-the-art review (Reprinted from Principles and Methods of Toxicology, 4th edition, 2001). *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part B-Critical Reviews*, 3(3), 179-291.
- Pouschat, P. (2006). *Bioaccessibilité de l'arsenic, du chrome et du cuivre dans des sols prélevés à proximité de poteaux traités à l'arséniate de cuivre chromaté (ACC)* Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées en 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. *Environmental Science & Technology*, 40(13), 4317-4323.
- 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.

- 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*, 12(3), 606-616.
- Rodriguez, R. R., Basta, N. T., Casteel, S. W., Armstrong, F. P., & Ward, D. C. (2003). Chemical extraction methods to assess bioavailable arsenic in soil and solid media. *Journal of Environmental Quality*, 32(3), 876-884.
- 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. (2004). Bioavailability of soil-borne chemicals: Abiotic assessment tools. *Human and Ecological Risk Assessment*, 10(4), 647-656.
- Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., *et al.* (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.
- Sadiq, M. (1997). Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air and Soil Pollution*, 93(1-4), 117-136.
- Sarkar, D., Makris, K. C., Parra-Noonan, M. T., & Datta, R. (2007). Effect of soil properties on arsenic fractionation and bioaccessibility in cattle and sheep dipping vat sites. *Environment International*, 33(2), 164-169.

- Sheppard, S. C., & Evenden, W. G. (1994). Contaminant Enrichment and Properties of Soil Adhering to Skin. *Journal of Environmental Quality*, 23(3), 604-613.
- Shibata, T., Solo-Gabriele, H. M., Fleming, L. E., Cai, Y., & Townsend, T. G. (2007). A mass balance approach for evaluating leachable arsenic and chromium from an in-service CCA-treated wood structure. *Science of the Total Environment*, 372(2-3), 624-635.
- Shuman, L. M. (1982). Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 1099-1102.
- Smith, E., Naidu, R., & Alston, A. M. (1998). Arsenic in the soil environment: A review. In *Advances in Agronomy, Vol 64* (64, pp. 149-195).
- Smith, E., Naidu, R., & Alston, A. M. (2002). Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *Journal of Environmental Quality*, 31(2), 557-563.
- StatSoft. (2004). *Statistica 7 : Data analysis software system*. Tulsa, OK, USA.
- Suzuki, K. T., Mandal, B. K., & Ogra, Y. (2002). Speciation of arsenic in body fluids. *Talanta*, 58(1), 111-119.
- Tang, X. Y., Zhu, Y. G., Shan, X. Q., McLaren, R., & Duan, J. (2007). The ageing effect on the bioaccessibility and fractionation of arsenic in soils from China. *Chemosphere*, 66(7), 1183-1190.

- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851.
- Ure, A. M., & Davidson, C. M. (2002). *Chemical Speciation in the Environment* (2nd^e éd.). Oxford: Blackwell Science Ltd.
- USEPA. (1997). *Exposure factors handbook . Volume I: General factors*. Washington, DC: Office of Research and Development.
- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006a). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*, 366(2-3), 701-721.
- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2008). Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *Environment International*, *In Press*, *Corrected Proof*.
- Wang, S. L., & Mulligan, C. N. (2006b). Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(3), 197-214.
- Wang, X. S., Qin, Y., & Chen, Y. K. (2007). Leaching characteristics of arsenic and heavy metals in urban roadside soils using a simple bioavailability extraction test. *Environmental Monitoring and Assessment*, 129(1-3), 221-226.
- WHO. (2001). *Environmental health criteria 224, arsenic and arsenic compound*. Geneva: Inter-organization programme for the sound management of chemicals.

- Williams, T. M., Rawlins, B. G., Smith, B., & Breward, N. (1998). In-vitro determination of arsenic bioavailability in contaminated soil and mineral beneficiation waste from Ron Phibun, southern Thailand: A basis for improved human risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 20(4), 169-177.
- Yang, J. K., Barnett, M. O., Jardine, P. M., Basta, N. T., & Casteel, S. W. (2002). Adsorption, sequestration, and bioaccessibility of As(V) in soils. *Environmental Science & Technology*, 36(21), 4562-4569.
- Yang, J. K., Barnett, M. O., Zhuang, J. L., Fendorf, S. E., & Jardine, P. M. (2005). Adsorption, oxidation, and bioaccessibility of As(III) in soils. *Environmental Science & Technology*, 39(18), 7102-7110.
- Zagury, G. J. (2007). Comments on "Effect of soil properties on arsenic fractionation and bioaccessibility in cattle and sheep dipping vat sites" by D. Sarkar et al. (2007) *Environment International* 33 (2007) 164-169. *Environment International*, 33(5), 712-713.
- Zagury, G. J., Dobran, S., Estrela, S., & Deschenes, L. (2008). Inorganic arsenic speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arsenate-treated wood poles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(4), 799-807.
- Zagury, G. J., Samson, R., & Deschenes, 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.

ANNEXES

Annexe 1 : Protocoles expérimentaux

Extraction des oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium contenus dans un sol par l'oxalate d'ammonium

 ÉCOLE POLYTECHNIQUE M O N T R É A L Département CGM		PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : EG-02		Nombre de pages : 4	
Version : Version 1/1		Date : 9 mars 2007	
Auteur(s): <u>Eric Girouard</u>			
Approuvé par :		Signatures :	Date :
<u>Manon Leduc</u>		☐	
<u>Gérald Zagury</u>		☐	
		☐	

Titre : Extraction des oxydes de fer, manganèse et aluminium contenus dans un sol par l'oxalate d'ammonium.
Mots clés : oxydes de fer, manganèse, aluminium, extraction, oxalate ammonium, sol, bioaccessibilité.

1. OBJECTIF ET JUSTIFICATION

Ce protocole vise à déterminer la quantité d'oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium amorphes contenus dans un échantillon de sol et extractible par l'oxalate d'ammonium. Depuis son introduction par Tamm en 1922, cette technique a été utilisée maintes fois pour dissoudre le fer « libre » dans les sols. Cette extraction est une indication de la biodisponibilité de l'arsenic dans le système digestif humain.

2. MATÉRIEL

Réactifs :

- 0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oxalate d'ammonium monohydrate (Anachemia 05888-300; Grade ACS) ;
- 0,2 M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acide oxalique dihydrate (Anachemia 65412-300 ; Grade ACS)
- Eau déionisée (résistivité > 18,2 M Ω .cm).

Matériel pour la préparation de la solution extractante :

- Balance analytique (0,0001 g) ;
- 2 coupelles en plastique ;
- 2 spatules en téflon ;
- 2 ballons jaugés de 1L ;
- 1 bouteille autoclavable de 500 ml avec bouchon;
- 1 sonde à pH Accumet (Fischer, n° 13-620-285);
- Solutions tampons standards (pH 2, pH 4, pH 7);
- 2 pipettes graduées 50 ml;

Matériel pour l'extraction (pour un sol en triplicata et un blanc) :

- Balance analytique (0,0001 g) ;

- 3 g (3 x 1 g) de sol ;
- 1 spatule en téflon ;
- 1 pipette pasteur 50 ml ;
- 4 bouteilles coniques à centrifugeuse en PPCO 50 ml avec bouchons ;
- Incubateur rotatif de marque Environmental Express, modèle LE1002;
- Centrifugeuse de marque IEC, modèle 21000R et rotor IEC 6555C ;
- 4 seringues 30 ml avec embout filtre Millex Durapore de 0,45 μm ;
- 4 tubes à analyses de 50 ml (Maxxam) ;

3. MÉTHODOLOGIE

3.1 Lavage du matériel

Avant de débiter l'expérience, s'assurer de bien laver toute la verrerie de même que le matériel en Téflon et en PPCO deux fois à l'acide nitrique (HNO_3) 10% (v/v) puis de la rincer trois fois à l'eau distillée. Laver également tout le matériel laissé en contact avec les divers éléments utilisés lors de l'essai. Pour ce faire, laver tout d'abord la vaisselle à l'aide d'un détergent doux et d'eau distillée puis rincer à l'eau déionisée. Une fois la vaisselle ainsi lavée, déposée (à l'aide de gants en nitrile) le matériel propre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour la nuit. Le lendemain, sortir la vaisselle du bac à l'aide des gants et d'un bac à vaisselle et rincer à l'eau déionisée au-dessus de l'évier. Une fois la vaisselle rincée à l'eau déionisée, remettre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour une heure. Au bout d'une heure, sortir le matériel et le rincer trois fois à l'eau distillée, puis à l'eau déionisée trois fois.

3.2 Préparation de 500 ml de solution extractante

La solution extractante est préparée avec les solutions (A-B) suivantes :

- Solution A : 0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28,4 g/L)
- Solution B : 0,2 M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25,2 g/L)

1. Peser à la balance 28,4 g de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans une coupelle de plastique et transférer dans un ballon jaugé de 1L.
2. Peser à la balance 25,2 g de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans une coupelle de plastique et transférer dans un deuxième ballon jaugé 1L.
3. Compléter avec l'eau déionisée jusqu'au trait de jauge pour les 2 ballons.
4. À l'aide d'une pipette graduée 50ml, transférer 140,0 ml de la solution A dans une bouteille autoclavable.
5. À l'aide d'une nouvelle pipette graduée 50ml, transférer 107,0 ml de la solution B dans la même bouteille autoclavable, ajouter le bouchon et agiter.
6. Ajuster le pH à 3,0 en ajoutant une ou l'autre des solutions.

3.3 Extraction

1. Peser précisément 3 fois 1 gramme de sol préparé selon le protocole PE-60C dans des bouteilles à centrifuger conique 50 ml.

À la noirceur :

2. Verser dans chaque bouteille à centrifuger 50 ml de la solution extractante à la pipette pasteur 50 ml.
3. Installer les bouteilles dans l'incubateur rotatif pendant 4 heures.
4. Centrifuger à 4000 g (4500 RPM) pendant 15 minutes.
5. Prélever 2 fois 30 ml de la solution à l'aide d'une seringue 30 ml, puis fixer l'embout filtre de 0,45 μm et filtrer directement dans les tubes à analyser 50 ml.
6. En conserver un dans le frigo et envoyer le second pour analyse d'As, Mn, Fe, Al, par ICP-MS. (Maxxam).

2. RÉFÉRENCE(S)

Carter, M. R., & Société canadienne de la science du sol. (1993). *Soil sampling and methods of analysis*. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers.

**Extraction des oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse contenus dans un sol
en utilisant le citrate dithionite**

 ÉCOLE POLYTECHNIQUE MONTREAL Département CGM		PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : EG-01		Nombre de pages : 3	
Version : Version 1/1		Date : 15 mars 2007	
Auteur(s): <u>Eric Girouard</u> _____ _____			
Approuvé par : <u>Manon Leduc</u> <u>Gérald Zagury</u> _____ _____		Signatures : Date : ☐ _____ ☐ _____ ☐ _____	

Titre : Extraction du fer, de l'aluminium et du manganèse contenus dans un sol contaminé en utilisant le citrate dithionite
Mots clés : oxydes fer, aluminium, manganèse, extraction, citrate dithionite, sol, bioaccessibilité, Fe _{CD}

1. OBJECTIF ET JUSTIFICATION

Ce protocole vise à déterminer la quantité de fer, manganèse et aluminium extractible par le citrate dithionite, contenu dans un échantillon de sol. Manning & Goldberg (1997) ont montré que l'adsorption de l'arsenic (As(V) et As(III)) dans le sol était hautement corrélée avec la quantité de fer extrait avec ce protocole. Ainsi, cette extraction donnera une indication de la biodisponibilité orale de l'arsenic.

2. MATÉRIEL

Réactifs :

- 0,57 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Citrate de sodium dihydrate (Anachemia 6132-04-3; Grade ACS) ;
- 0,1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Sodium hydrosulfite (Anachemia S1809-500; Grade Reagent);
- Eau déionisée (résistivité $> 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Matériel pour la préparation de 500 ml de la solution extractante :

- Balance analytique (0,0001 g) ;
- 2 coupelles en plastique ;
- 2 spatules en téflon ;
- 1 ballon jaugé de 250 ml ;
- 1 bouteille autoclavable de 500 ml avec bouchon.

Matériel pour l'extraction (pour un sol en triplicata et un blanc) :

- Balance analytique (0,0001 g) ;
- 3 g (3 x 1,0 g) de sol ;
- 1 spatule en téflon ;
- 1 pipette graduée 50 ml ;

- Incubateur rotatif de marque *Environmental Express*, modèle LE1002;
- Centrifugeuse de marque IEC, modèle 21000R et rotor IEC 6555C ;
- 4 bouteilles coniques à centrifugeuse en PPCO 50 ml avec bouchons ;
- 4 seringues 30 ml avec embout filtre « Millex durapore » de 0,45 μm ;
- 1 sonde à pH Accumet (Fischer, n° 13-620-285);
- Solutions tampons standard (pH 2, pH 4, pH 7)

3. MÉTHODOLOGIE

3.1 Lavage du matériel

Avant de débiter l'expérience, s'assurer de bien laver toute la verrerie de même que le matériel en Téflon et en PPCO deux fois à l'acide nitrique (HNO_3) 10% (v/v) puis de la rincer trois fois à l'eau distillée. Laver également tout le matériel laissé en contact avec les divers éléments utilisés lors de l'essai. Pour ce faire, laver tout d'abord la vaisselle à l'aide d'un détergent doux et d'eau distillée puis rincer à l'eau déionisée. Une fois la vaisselle ainsi lavée, déposer (à l'aide de gants en nitrile) le matériel propre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour la nuit. Le lendemain, sortir la vaisselle du bac à l'aide des gants et d'un bac à vaisselle et rincer à l'eau déionisée au-dessus de l'évier. Une fois la vaisselle rincée à l'eau déionisée, remettre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour une heure. Au bout d'une heure, sortir le matériel et le rincer trois fois à l'eau distillée, puis à l'eau déionisée trois fois.

3.2 Préparation de 250 ml de solution extractante

La solution extractante est composée comme suit :

- 0,57M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (167,6 g/L)
- 0,1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (17,4 g/L)

1. Peser à la balance 41.90 g de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans une coupelle de plastique et transférer quantitativement dans un ballon jaugé de 250 ml.
2. Peser à la balance 4,35 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ dans une coupelle de plastique et transférer quantitativement dans le même ballon jaugé 250 ml.
3. Compléter avec de l'eau déionisée jusqu'au trait de jauge, puis agiter pour homogénéiser.
4. Transférer le tout dans une bouteille 500 ml autoclavable.
5. Prendre une mesure du pH avant d'incorporer le sol.

3.3 Extraction

7. Peser précisément 3 fois 1 gramme de sol préparé selon le protocole PE-60C dans trois bouteilles à centrifuger de 50 ml (faire en sorte d'avoir maximum 2 g de Fe libre dans l'échantillon).
8. Verser dans chaque bouteille 50 ml de la solution extractante à la pipette jaugée 50 ml.
9. Agiter pendant 16 heures dans l'incubateur rotatif.
10. Centrifuger à 4000 g (4500 RPM) pendant 15 minutes.
11. Prélever 20 ml de la solution à l'aide d'une seringue 30 ml, puis fixer l'embout filtre de $0,45 \mu\text{m}$ et filtrer directement dans les tubes à analyser 50 ml.
12. Envoyer chez Maxxam pour l'analyse du Fe, As, Al, Mn par ICP-MS.

4. RÉFÉRENCE(S)

HOLMGREN, George G. S., 1967, *A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure*, Soil Science American Procedure, 31, 210-211.

MANNING, B.A., GOLDBERG, S., 1997, *Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils*, Soil Science, 162, 12, 886-895.

**Extraction de l'arsenic contenu dans un sol contaminé par le CCA-PA lié aux
oxydes de fer et de manganèse par hydrochlorure hydroxylamine**

		PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : PE-60E		Nombre de pages : 6	
Version : Version 2/2		Date : 4 mai 2005	
Auteur(s) : Priscilla Pouschat			
Approuvé par :		Signatures :	Date :
Manon Leduc		☐	
Gérald Zagury		☐	
		☐	

Titre : Extraction de l'arsenic contenu dans un sol contaminé par le CCA-PA et lié aux oxydes de fer et de manganèse par l'hydrochlorure hydroxylamine
Mots clés : sol, arsenic, extraction, bioaccessibilité

1. OBJECTIF & JUSTIFICATION

Ce protocole vise à déterminer la quantité d'arsenic contenu dans une matrice de sol lié aux oxydes de fer et manganèse. En effet, l'hydrochlorure hydroxylamine permet d'extraire non seulement l'arsenic complexé superficiellement mais aussi celui contenu dans la matrice minérale et adsorbé aux surfaces minérales (oxydes de Fe et Mn). Cette extraction permet ainsi une estimation de l'arsenic potentiellement biodisponible pour le système digestif humain.

2. MATÉRIEL

Réactifs :

- 19,14 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (Anachemia, n° 47334) ;
- 22,8 mL de HCl 12,1 M (Anachemia, n° 46396, grade environnemental) ;
- 1,87 mL de H_3PO_4 (Anachemia, n° 7438) ;
- Eau déionisée (résistivité > 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Matériel pour la préparation de la solution extractante :

- Balance analytique (0,0001 g) ;
- 2 coupelles en plastique ;
- 1 spatule en téflon ;
- 1 ballon jaugé de 1 000 mL ;
- 1 ballon jaugé de 100 mL ;
- 1 bécher de 100 mL (pour la solution d' HCl) ;
- 1 bécher de 50 mL (pour la solution d' H_3PO_4) ;
- 1 pipette graduée de 25 mL ;
- 2 pipettes graduées de 5 mL ;
- 1 pipette graduée de 1 mL ;
- 1 bouteille autoclavable de 2 L avec bouchon.

Matériel pour l'extraction (pour un sol en triplicata et un blanc) :

- Balance analytique (0,0001 g) ;
- 3 g de sol ;
- 1 spatule en téflon ;
- 1 bécher de 400 mL ;
- Incubateur avec mouvement orbital à 60°C ;
- Centrifugeuse de type BECKMAN modèle J2-21 et rotor JA-10 ;
- 4 bouteilles à centrifugeuse en PPCO de 500 mL et bouchons ;
- 4 seringues de 60 mL munies d'un embout filtre Millex Durapore de 0,45 µm ;
- 4 tubes à analyses de 50 mL.

3. Utilisation et contrôle des matières dangereuses

Cf. fiches signalétiques des acides chlorhydrique et phosphorique, et de l'hydrochlorure hydroxylamine en annexe.

4. MÉTHODOLOGIE

4.1 Lavage du matériel

Avant de débiter l'expérience, s'assurer de bien laver toute la verrerie de même que le matériel en Téflon et en PPCO deux fois à l'acide nitrique (HNO_3) 10% (v/v) puis de la rincer trois fois à l'eau déionisée. Laver également tout le matériel laissé en contact avec les divers éléments utilisés lors de l'essai.

Pour ce faire, laver tout d'abord la vaisselle à l'aide d'un détergent doux et d'eau distillée puis rincer à l'eau déionisée. Une fois la vaisselle ainsi lavée, déposer (à l'aide de gants en nitrile) le matériel propre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour la nuit. Le lendemain, sortir la vaisselle du bac à l'aide des gants et d'un bac à vaisselle et rincer à l'eau déionisée au-dessus de l'évier. Une fois la vaisselle rincée à

l'eau déionisée, remettre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour une heure. Au bout d'une heure, sortir le matériel et le rincer à l'eau déionisée trois fois.

4.2 Préparation d'un litre et cent millilitres (1,1 L) de solution extractante

La solution extractante est une solution d'hydrochlorure hydroxylamine composée comme suit :

- 0,25 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$;
 - 0,25 M HCl ;
 - 0,025 M H_3PO_4 .
1. Peser à la balance 17,4 g (pour la solution de 1 L) et 1,74 g (pour la solution de 100 mL) de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, dans deux coupelles en plastique, et les transférer séparément et quantitativement dans les ballons jaugés de capacités 1 L et 100 mL.
 2. Ajouter environ 500 mL pour la solution de 1 L et 50 mL pour la solution de 100 mL d'eau déionisée dans les ballons.
 3. Mesurer 20,7 mL (pour la solution de 1 L) et 2,1 mL (pour la solution de 100 mL) de HCl 12,1 M, puis 1,7 mL (pour la solution de 1 L) et 0,17 mL (pour la solution de 100 mL) de H_3PO_4 à l'aide des pipettes, et ajouter ces réactifs dans les ballons jaugés.
 4. Compléter avec de l'eau déionisée jusqu'aux traits de jauge, puis agiter pour homogénéiser.
 5. Transférer le tout dans une bouteille de 2 L autoclavable.

4.3 Extraction de l'arsenic contenu dans le sol

1. Peser précisément à la balance 3 fois 1 g de sol préparé selon le protocole PE-60C dans des bouteilles centrifuges en PPCO de 500 mL et noter le poids exact.

2. Verser dans chacune des bouteilles 250 mL de la solution d'hydrochlorure hydroxylamine en pesant à la balance 252,5 g. En effet, la densité de cette solution est de 1,01 (à vérifier à chaque utilisation). Verser à l'aide d'un bécher, et ajuster à la pipette pasteur pour avoir le poids exact.
3. Placer les bouteilles horizontalement dans l'incubateur à 55°C pendant 40 minutes sans agitation, afin de permettre la montée en température de la solution à l'intérieur des bouteilles.
4. Mettre en marche l'agitation à 150 rpm après les 40 minutes, diminuer la température à 52°C, et laisser agiter pendant 30 minutes.
5. Centrifuger les bouteilles pendant 10 minutes à 6 000 rpm (soit 6370 g maximum).
6. Prélever 50 mL du surnageant à l'aide d'une seringue de 60 mL puis fixer l'embout filtre de 0,45 µm et filtrer directement dans les tubes à analyses de 50 mL.
7. Envoyer pour analyse de l'arsenic total par ICP ou conserver à 4°C en attendant.

5. RÉFÉRENCE(S)

RODRIGUEZ, R.R., BASTA, N.T., CASTEEL, S.W., ARMSTRONG, F.P., WARD, D.C., 2003, *Chemical extraction methods to assess bioavailable arsenic in soil and solid media*, Journal of Environmental Quality, 32, 3, 876-884

Annexe 2 : Échantillonnage des sols contaminés à l'ACC**SITE 5 : CCA-2**

LIEU	Montée Ste-Marianne, Mirabel
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1988



Figure A-2.1 : Échantillonnage à la base au poteau du site 5

SITE 6 : CCA-3

LIEU	Montée Ste-Marianne, Mirabel
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1993, 1994



Figure A-2.2 : Échantillonnage à la base au poteau du site 6

SITE 7 : CCA-4

LIEU	Chemin Chambly, Chambly
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1991



Figure A-2.3 : Échantillonnage à la base au poteau du site 7

SITE 8 : CCA-5

LIEU	Rue Salaberry, Chambly
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1989



Figure A-2.4 : Échantillonnage à la base au poteau du site 8

SITE 9 : CCA-7

LIEU	Chemin Chambly, Chambly
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1991

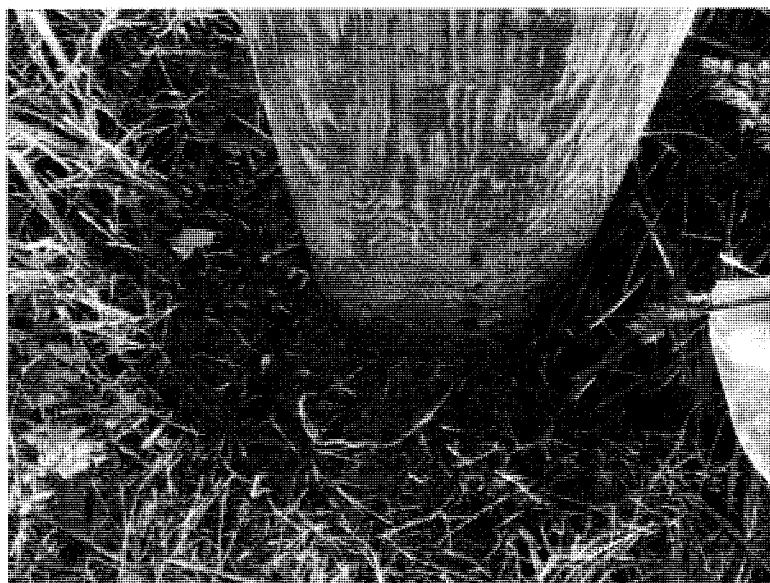


Figure A-2.5 : Échantillonnage à la base au poteau du site 9

SITE 10 : CCA-9

LIEU	Rang St-André, St-Rémi
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1992, 1992

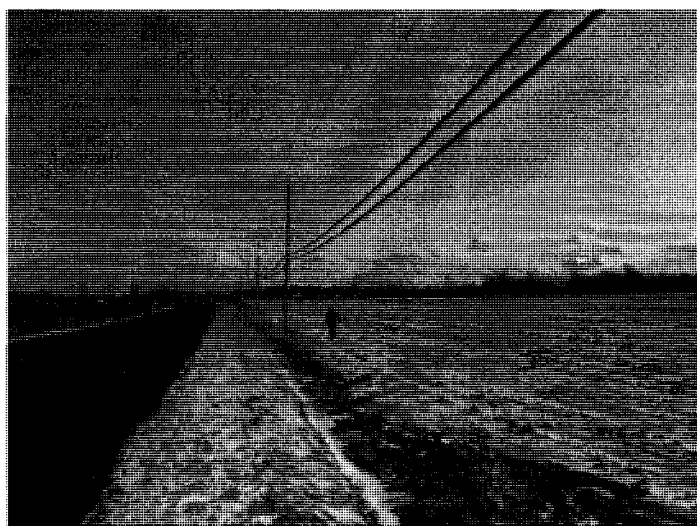


Figure A-2.6 : Échantillonnage à la base au poteau du site 10

SITE 11 : CCA-10

LIEU	Rue Principale, St-Michel
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG+
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1997, 1998



Figure A-2.7 : Échantillonnage à la base au poteau du site 11

SITE 12 : CCA-12

LIEU	Rang St-Paul, St-Rémy)
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1987, 1990



Figure A-2.8 : Échantillonnage à la base au poteau du site 12

CCA-1 :

LIEU	Rue Charles, Boisbriand
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Jack Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1983



Figure A-2.9 : Échantillonnage à la base au poteau (CCA-1)

CCA-6

LIEU	Chemin Chambly, Chambly
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Jack Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1991



Figure A-2.10 : Échantillonnage à la base au poteau (CCA-6)

CCA-8

LIEU	Rang St-Paul, St-Rémi
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG+
TYPE DE BOIS	Jack Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1998, 1999



Figure A-2.11 : Échantillonnage à la base au poteau (CCA-8)

Annexe 3 : Résultats expérimentaux

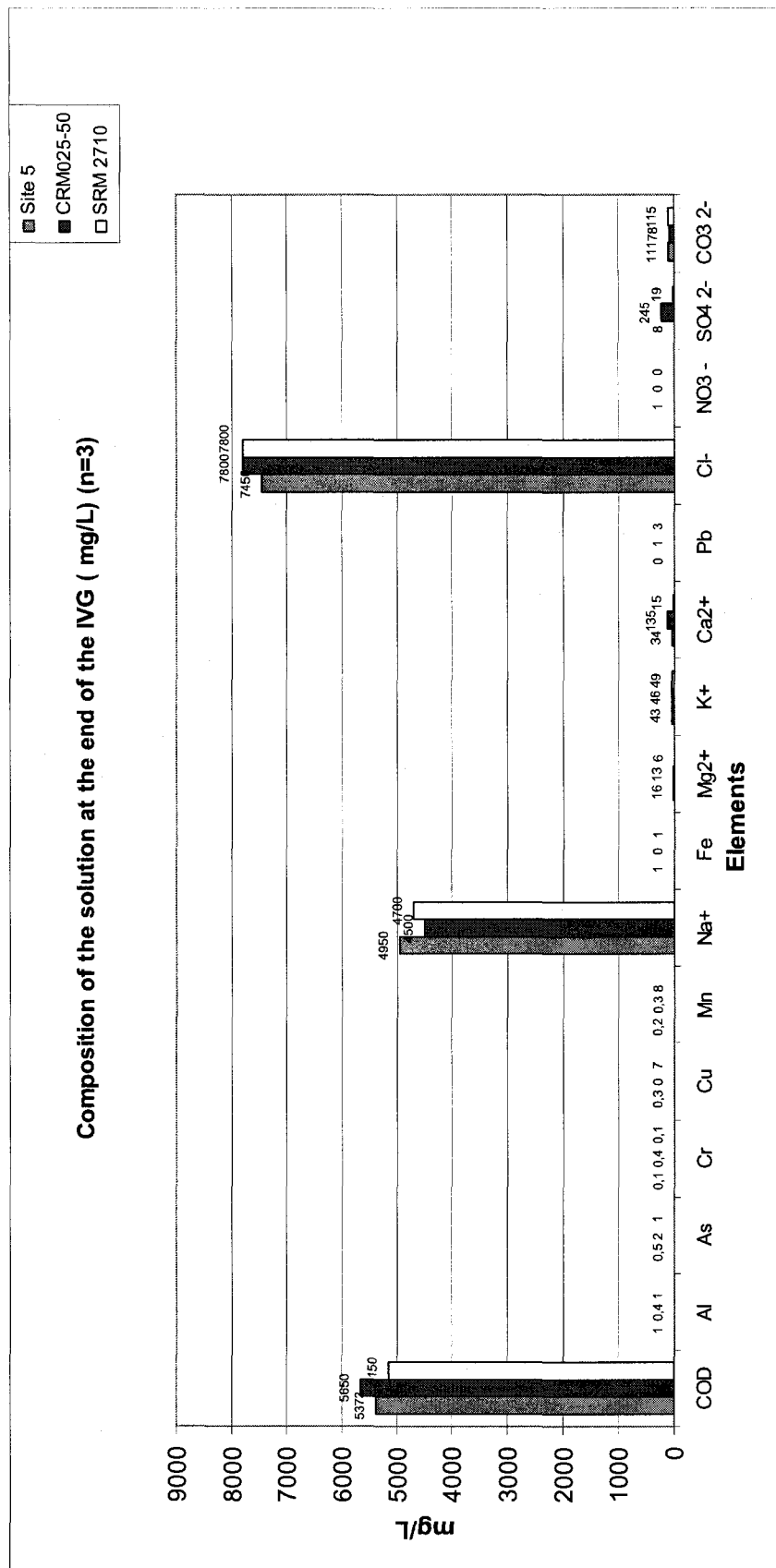
Résultat de l'analyse minéralogique des sols

Minerals	Chemical formula	% w/w						
		Site 5	Site 6	Site 7	Site 8	Site 9	CRM	SRM
Quartz	SiO ₂	32.43	28.76	30.14	18.35	24.29	40.61	20.45
Hornblende Roudrobin	(Ca,Na,K) ₂ (Mg,Fe ^{II} ,Fe ^{III} ,Al) ₅ [Si ₆ (Al,Si) ₂ O ₂₂](OH,F) ₂	6.50	6.35	3.48	1.99	3.36	1.94	2.53
Muscovite 2M1	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	4.09	5.16	10.88	10.20	14.18	6.03	7.76
Gypsum	Ca(SO ₄)·2(H ₂ O)	4.59	7.84	2.13	9.44	1.04	4.30	0.53
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	31.77	31.4	25.22	21.97	25.50	21.20	23.06
Microcline intermediate2	K[AlSi ₃ O ₈]	15.61	16.29	12.89	9.69	13.19	15.63	18.65
Calcite	CaCO ₃	0.53	0.38	0.78	19.78	1.69	2.3	1.78
Chlorite IIb	(Mg,Fe) ₁₀ Al ₂ (Si,Al) ₈ O ₂₀ (OH,F) ₁₆	2.50	1.81	5.81	4.03	9.10	3.9	12.98
Sphalerite	ZnFeS	0.08	< 0.01	0.06	< 0.01	0.02	0.02	0.09
Pyrite	FeS ₂	0.14	0.18	0.12	0.11	0.11	0.06	0.00
Hematite	Fe ₂ O ₃	0.01	0.22	0.29	< 0.01	0.23	0.21	0.25
Wustite	FeO	0.03	0.05	0.04	0.04	0.05	0.10	0.15
Magnetite	Fe ₂ FeO ₄	0.06	0.08	0.09	0.10	0.11	0.13	0.11

**Distribution des éléments présents dans la solution intestinale de la méthode IVG
simulée par VMINTEQ**

	Site 5		CRM025-50		SRM 2710	
	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l
AsV	100	0,45	100	1,55	100	0,9150
H ₂ AsO ₄ ⁻	92,32	0,4154	92,31	1,43	92,31	0,8446
HAsO ₄ ⁻²	7,64	0,0344	7,63	0,12	7,64	0,0699
H ₃ AsO ₄	0,05	0,0002	0,05	0,00	0,05	0,0004
AsIII	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,00	0,0000
Total	100,00	0,4500	99,99	1,55	99,99	0,9149
Fe³⁺	100,00	0,7950	100,00	0,00	100,00	1,0350
FA2-Fe(III)	99,65	0,7922	0,00	0,00	99,60	1,0308
FA1-Fe(III)	0,30	0,0024	0,00	0,00	0,35	0,0036
HA2- Fe(III)	0,05	0,0004	0,00	0,00	0,05	0,0005
Fe (II)	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,00	0,0000
Total	100,00	0,7950	0,00	0,00	100,00	1,0350
Al³⁺	100,00	0,8650	100,00	0,87	100,00	0,8700
FA2-Al	61,48	0,5318	61,91	0,54	61,12	0,5318
HA2-Al	33,51	0,2899	34,35	0,30	33,63	0,2926
HA1-Al	4,06	0,0351	3,06	0,03	4,24	0,0369
FA1-Al	0,94	0,0081	0,68	0,01	1,01	0,0088
Total	100,00	0,8650	100,00	0,8650	100,00	0,8700
Mn²⁺	100,00	0,2250	100,00	0,32	100,00	8,4500
HA1-Mn	53,73	0,1209	53,73	0,17	40,91	3,4572
FA1-Mn	32,57	0,0733	32,58	0,10	25,21	2,1304
Mn ^{-2D}	7,01	0,0158	7,39	0,02	22,33	1,8865
HA2-Mn	3,06	0,0069	2,92	0,01	1,08	0,0911
Mn ²⁺	2,25	0,0051	2,39	0,01	6,32	0,5344
Mn ^{-2D}	1,14	0,0026	1,26	0,00	3,48	0,2938
MnCl ⁺	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,41	0,0344
Mn ³⁺	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,00	0,0000
Total	99,76	0,2245	100,27	0,32	99,74	8,4279

Concentration (mg/l) des éléments mesurés dans la solution de la phase intestinale de la méthode IVG (n = 3)



Détermination de la prise d'arsenic journalière par un enfant

Sol	As total (< 250 µm) mg / kg	Bioaccessibilité gastro-intestinale %	As bioaccessible mg / kg	Dose As ingéré ^a µg As / j	Prise As ingéré ^b µg As / kg / j
5	141,1	46,9	66,1	3,31	0,19
6	133,6	30,9	41,3	2,07	0,12
7	309,7	17,0	52,8	2,64	0,15
8	177,9	23,5	41,8	2,09	0,12
9	125,3	18,2	22,8	1,14	0,06
10	193,4	31,6	61,0	3,05	0,17
11	103,0	45,0	46,3	2,32	0,13
12	195,3	30,6	59,7	2,99	0,17
Moyenne	172,4	30,5	49,0	2,45	0,14
É-Type	64,8	11,1	14,0	0,70	0,04
Min	103,0	17,0	22,8	1,14	0,06
Max	309,7	46,9	66,1	3,31	0,19
CRM025-50	319,0	30,6	97,5	4,88	0,27
SRM 2710	591,6	76,0	449,5	22,47	1,26

^a Calculée avec un taux d'ingestion de 100 mg / j, 182 j / an, ^b Calculée avec une masse corporelle de 17,8 kg