

**Evaluation de l'exposition humaine au plomb par
ingestion et inhalation de PM10 et PM2, 5 émisés par
une usine de recyclage de batteries**

Gaëlle Uzu, Jean-Jacques Sauvain, Sébastien Denys, Karine Tack, Philippe
Pradere, Camille Dumat

► **To cite this version:**

Gaëlle Uzu, Jean-Jacques Sauvain, Sébastien Denys, Karine Tack, Philippe Pradere, et al.. Evaluation de l'exposition humaine au plomb par ingestion et inhalation de PM10 et PM2, 5 émisés par une usine de recyclage de batteries. 2. Rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués, Oct 2009, Paris, France. ADEME Editions. Angers, pp.NC, 2009. <ineris-00973371>

HAL Id: ineris-00973371

<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973371>

Submitted on 4 Apr 2014

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

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

Evaluation de l'exposition humaine au plomb par ingestion et inhalation de PM₁₀ et PM_{2,5} émises par une usine de recyclage de batteries

G. Uzu^{1,2}, JJ. Sauvain³, S. Denys⁴, K. Tack⁴, P. Pradere⁵ & C. Dumat^{1,2}

¹Université de Toulouse ; UPS, INP ; EcoLab (Laboratoire d'écologie fonctionnelle); ENSAT
Avenue de l'Agrobiopôle, F- 31326 Castanet-Tolosan
gaelle.uzu@ensat.fr & camille.dumat@ensat.fr

²CNRS ; EcoLab ; F- 31326 Castanet-Tolosan

³IST, Institut universitaire romand de santé au travail, 21 rue du bugnon, 1011 Lausanne, Suisse

⁴Ineris, parc Alata, BP 2 - F 60550 Verneuil-en-Halatte

⁵STCM, Société de traitements chimiques des métaux, 30 Avenue de Fondeyre – F 31200 Toulouse

Résumé

Contexte & Objectifs

Les usines de recyclage de batteries sont actuellement l'une des principales activités humaines à l'origine d'émissions de plomb dans l'environnement. Leurs salariés sont exposés aux particules de process concentrées en plomb et autres métaux par deux voies d'exposition : l'inhalation et l'ingestion. Dans le but de préserver au mieux la santé des travailleurs, il est donc important de caractériser l'exposition à ces particules ainsi que leur potentiel toxique. Les particules les plus fines (de diamètre inférieur à 10 µm) présentes dans l'ambiance des postes de travail contribuent particulièrement à l'exposition des travailleurs : elles représentent non seulement la fraction inhalable mais contribuent probablement à une fraction non négligeable des particules ingérées.

Pour l'ingestion des particules, outre la concentration totale des particules en plomb, il est important de connaître la fraction biodisponible du plomb. Cette dernière peut être approchée par la fraction bioaccessible (fraction du contaminant solubilisée dans le tractus gastro-intestinal). Cette dernière est considérée comme supérieure ou égale à la fraction biodisponible. C'est la première fois que la bioaccessibilité du plomb est mesurée sur des particules en milieu professionnel.

En ce qui concerne l'inhalation, le potentiel toxique d'une particule semble être fonction non seulement de propriétés physiques intrinsèques (taille et surface spécifique) mais aussi de propriétés chimiques. En particulier, il a récemment été avancé que le potentiel rédox des particules induit un stress oxydatif qui pourrait être à l'origine des effets biologiques observés suite à leur inhalation par la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS).

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la taille des particules sur la bioaccessibilité du plomb ingéré et sur leur potentiel rédox. Il contribue à l'application et à la validation de ces deux tests chimiques qui pourraient devenir des outils d'évaluation des risques sanitaires répondant en particulier à l'objectif du règlement européen Reach de réduire les tests de toxicité sur animaux.

Matériel & Méthodes

Les particules ont été échantillonnées à différents postes de travail (ambiance des fours et affinage, émissions canalisées) et ont été ségréguées par taille (PM₁₀ / 2,5 / 1) par impaction inertielle. Les caractéristiques physico-chimiques de ces particules ont été déterminées par Uzu et al. (2008).

1) Test de bioaccessibilité : Le test BARGE (norme ISO ISO/TS 17924) a été appliqué sur les particules de diamètres 2,5 µm et 10 µm. Ce protocole a pour objectif de caractériser la fraction de plomb digéré au niveau du tractus gastro-intestinal d'un enfant à jeun. Le protocole consiste en une extraction du plomb selon trois étapes qui correspondent à la mise en suspension des particules dans des fluides aux propriétés physico-chimiques comparables à celles de la salive, de l'estomac et de l'intestin.

2) Test d'activité rédox des particules : Le test DTT a été conduit sur trois classes granulométriques: PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁. Ce test mesure la consommation (disparition) du dithiothreitol (DTT) due à une oxydation par l'oxygène la génération concomitante d'anions superoxydes. Cette réaction peut être catalysée ou inhibée par les particules.

Résultats et Perspectives

1) Des bioaccessibilités différentes ont été observées selon les postes d'émissions (figure 1): les particules émises dans les ambiances de l'affinage sont plus bioaccessibles que celles émises dans les fours. De plus, pour un même poste de travail, la bioaccessibilité augmente lorsque la taille des particules diminue.

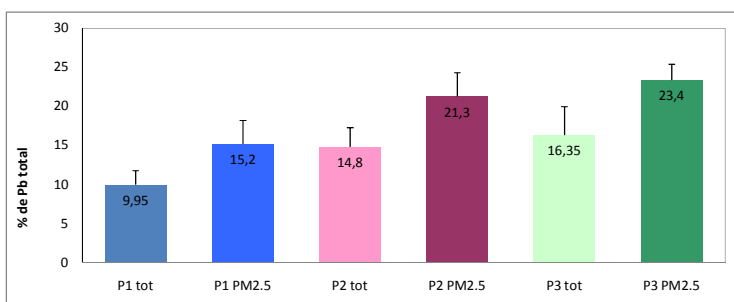


Fig 1: Bioaccessibilité gastrique du Pb dans les particules émises dans différents ateliers (P1: ambiance des fours, P2: émissions canalisées des fours, P3: ambiance de l'affinage) en fonction de leurs tailles: fraction totale (tot) ou fraction < 2,5µm (PM_{2.5}).

2). Le potentiel rédox des particules diffère selon le poste de travail (figure 2). Les valeurs négatives obtenues ici indiquent que la présence de particules de plomb inhibe l'oxydation du DTT par l'oxygène. Les particules provenant de l'affinage sont particulièrement inhibitrices. D'autres expériences sont en cours pour proposer un mécanisme d'action des particules.

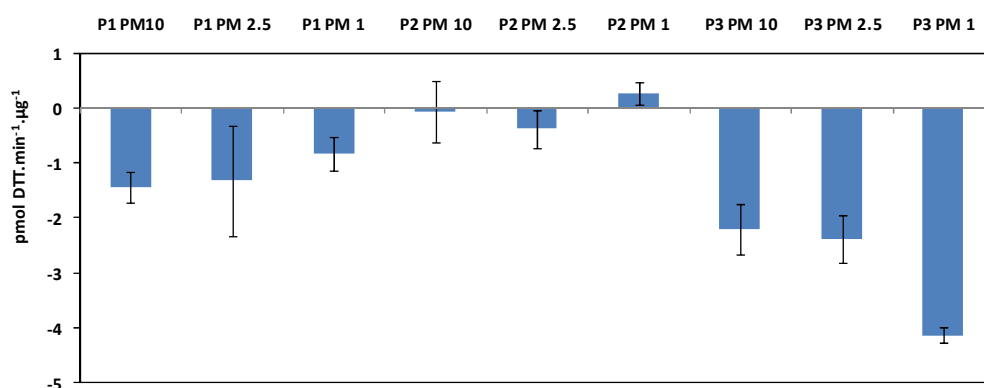


Fig 2 : Consommation du DTT en pmol DTT.min⁻¹.µg⁻¹ pour les particules des différents ateliers (P1: ambiance des fours, P2: émissions canalisées des fours et P3: ambiance de l'affinage) en suspension dans une solution de Tween 80® 0.6 mg/L en fonction de leurs tailles: PM_{10/2.5/1}.

Conclusions et Perspectives

Les PM_{2.5} apparaissent plus bioaccessibles. Les particules les plus fines sont aussi les plus inhibitrices de l'oxydation. Des expériences complémentaires in-vitro sont en cours pour mesurer la toxicité des particules vis-à-vis de l'inhalation. In fine, ces différences de réactivité selon les postes de travail permettront de hiérarchiser les expositions pour les salariés et riverains de l'usine.

1. CONTEXTE & OBJECTIFS

Les usines de recyclage de batteries sont actuellement l'une des principales activités humaines à l'origine d'émissions de plomb dans l'environnement. Leurs salariés sont également potentiellement exposés aux particules de process concentrées en plomb et autres métaux par deux voies d'exposition : l'inhalation et l'ingestion. Afin d'estimer les risques potentiels pour la santé des travailleurs, il est indispensable de déterminer l'exposition aux particules ainsi que leur potentiel toxique. Les particules les plus fines (de diamètre inférieur à 10 µm) présentes dans l'ambiance des postes de travail sont celles visées par les moyens de protection car elles sont les plus réactives en termes d'ingestion et inhalation.

Pour l'ingestion des particules, dans l'objectif d'évaluation des risques sanitaires, outre la concentration totale des particules en plomb, il est important de connaître la fraction biodisponible du plomb. Cette dernière peut être approchée par la fraction bioaccessible (fraction du contaminant solubilisée dans le tractus gastro-intestinal). Cette dernière est considérée comme supérieure ou égale à la fraction biodisponible. Ce travail présente pour la première fois la bioaccessibilité du plomb de particules prélevées en milieu professionnel.

En ce qui concerne l'inhalation, le potentiel toxique d'une particule semble être fonction non seulement de propriétés physiques intrinsèques (taille et surface spécifique) mais aussi de propriétés chimiques. En particulier, il a récemment été avancé que le stress oxydatif serait un des principaux mécanismes par lequel les particules et les fibres pourraient exercer leur action néfaste sur les poumons. Le stress oxydatif peut être défini par un excès non contrôlé de radicaux dérivés de l'oxygène (ROS) ou de l'azote pouvant endommager les cellules, induire une réponse inflammatoire et plus généralement bouleverser l'équilibre redox des cellules. Il va pouvoir s'exprimer si la production d'espèces oxydantes dépasse les mécanismes anti-oxydants censés limiter leur présence. Dans cette optique, la mesure des propriétés pro-oxydantes des particules est donc intéressante.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la taille des particules de process sur leur dangerosité potentielle, estimée par les deux indicateurs suivants :

- (1) bioaccessibilité du plomb ingéré,
- (2) potentiel pro-oxydant.

Ce travail contribue à l'application et à la validation de ces deux tests chimiques *in vitro* qui pourraient devenir des outils d'évaluation des risques sanitaires répondant en particulier à l'objectif du règlement européen REACH de réduire les tests de toxicité réalisés sur animaux.

2. MATERIELS & METHODES

2.1. Collecte

Les particules ont été échantillonnées à différents postes de travail (ambiances des fours et affinage) et émissions canalisées puis ont été ségréguées par taille (PM_{10/2.5/1}) par remise en suspension opérée par impaction inertielle [1]. Les caractéristiques physico-chimiques de ces particules ont été déterminées précédemment [2].

2.2. Test de bioaccessibilité :

Le test BARGE (norme ISO ISO/TS 17924) [3] a été appliqué sur les particules de diamètres 2,5 µm et 10 µm. Ce protocole a pour objectif de caractériser la fraction de plomb digéré au niveau du tractus gastro-intestinal d'un enfant à jeun. Le protocole consiste en une extraction du plomb selon trois étapes qui correspondent à la mise en suspension des particules dans des fluides aux propriétés physico-chimiques comparables à celles de la salive, de l'estomac et de l'intestin. L'ensemble des extraits générés aux différentes étapes du protocole est analysé par ICP/OES. On détermine alors la fraction bioaccessible comme le rapport de la concentration de l'élément solubilisé par l'extraction sur la concentration élémentaire en plomb dans les particules.

2.3. Test d'activité rédox des particules :

Le test DTT [4] a été conduit sur trois classes granulométriques : PM_{10} , $PM_{2.5}$ et PM_1 . Ce test mesure la consommation (disparition) d'un réducteur (le dithiothreitol -DTT) dans une suspension de tween 80 (tensioactif) due à une oxydation par l'oxygène et la génération concomitante d'anions superoxydes. Cette réaction peut être catalysée ou inhibée par les particules. La consommation du DTT est déterminée à différent pas de temps en faisant réagir le DTT restant avec du 5, 5'-dithiobis-(2-nitrobenzoic acid) (DTNB), conduisant à la formation d'acide 2-thio-5-nitrobenzéique que l'on détecte par colorimétrie.

3. RESULTATS

3.1. Bioaccessibilité

Des bioaccessibilités différentes ont été observées selon les postes d'émissions (figure 1) : les particules émises dans les ambiances de l'affinage sont significativement plus bioaccessibles que celles émises dans les fours. De plus, pour un même poste de travail, la bioaccessibilité augmente lorsque la taille des particules diminue.

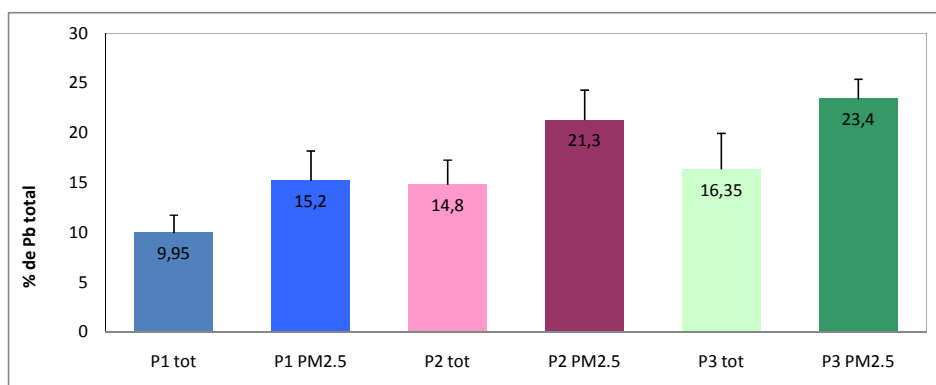


Figure 1: Bioaccessibilité gastrique du Pb dans les particules émises dans différents ateliers (P1: ambiance des fours, P2: émissions canalisées des fours, P3: ambiance de l'affinage) en fonction de leurs tailles: fraction totale (tot) ou fraction < $2,5\mu m$ ($PM_{2.5}$).

3.2. Activité redox

Le potentiel rédox des particules diffère selon le poste de travail (figure 2) mais il n'y a pas de différence significative par classe granulométrique.

Les valeurs négatives mesurées pour les particules des ambiances (four et affinage) indiquent que la consommation du DTT est moins importante en présence de particules de plomb que pour le témoin laissé à l'oxydation de l'air. Ce phénomène est plus important dans les ambiances de l'affinage que dans celles des fours.

Par contre les particules des émissions canalisées, présentent une réactivité très proche de 0.

Nous interprétons ces résultats en postulant que les particules des ambiances peuvent se solubiliser partiellement dans le mélange réactionnel et les ions Pb^{2+} ainsi libérés complexer le DTT. Cette complexation inhiberait la réaction d'oxydation.

Il est bien connu que la toxicité du plomb est due à sa capacité à se lier aux structures membranaires ou enzymatiques. Plusieurs études décrivent en outre *in vivo* des modifications d'activité ou de concentration pour des enzymes jouant un rôle d'antioxydant (glutathione, superoxyde dismutase,...). Dans notre cas, l'effet inhibiteur observé avec le DTT pourrait

correspondre à cet effet biologique. Selon notre hypothèse, les particules métalliques pourraient complexer directement les antioxydants qui ne seraient donc plus mobilisables pour détruire les futures ROS produites. Ce mécanisme d'action direct sur les antioxydants perturberait l'équilibre rédox de la cellule. D'autres expériences sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

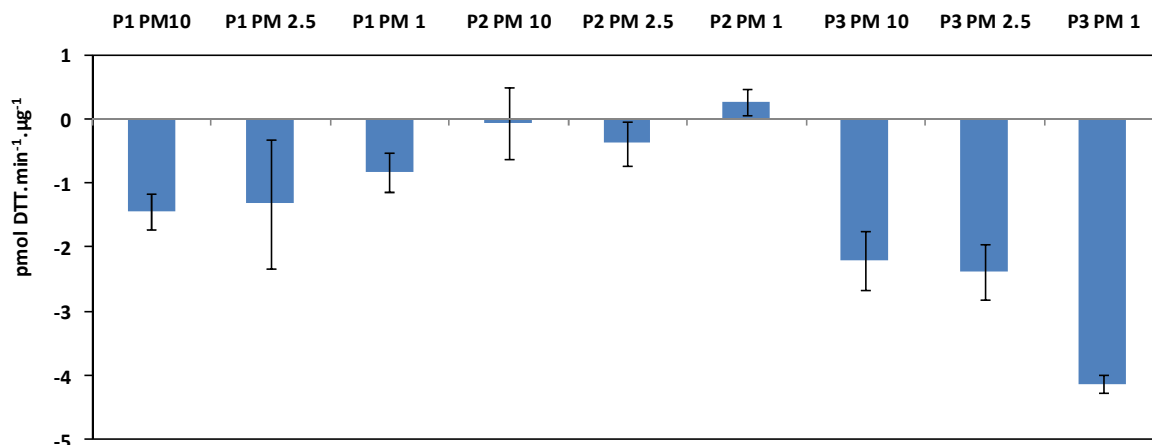


Figure 2 : Consommation du DTT en pmol DTT.min⁻¹.µg⁻¹ pour les particules des différents ateliers (P1: ambiance des fours, P2: émissions canalisées des fours et P3: ambiance de l'affinage) en suspension dans une solution de Tween 80® 0.6 mg/L en fonction de leurs tailles: PM_{10/2.5/1}.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les PM_{2.5} apparaissent plus bioaccessibles que les particules plus grossières. Les particules les plus fines sont aussi les plus inhibitrices de l'oxydation. Des expériences complémentaires *in vitro* sont en cours pour mesurer la toxicité des particules vis-à-vis de l'inhalation. In fine, ces différences de réactivité selon les postes de travail permettraient de hiérarchiser les dangers potentiels liés à l'exposition pour les salariés et riverains de l'usine.

REFERENCES

- [1] Y. Batonneau, C. Bremard, L. Gengembre, J. Laureyns, A. Le Maguer, D. Le Maguer, E. Perdrix, et S. Sobanska, "Speciation of PM10 Sources of Airborne Nonferrous Metals within the 3-km Zone of Lead/Zinc Smelters," *Environmental Science & Technology*, vol. 38, Oct. 2004, pp. 5281-5289.
- [2] G. Uzu, S. Sobanska, Y. Aliouane, P. Pradere, et C. Dumat, "Study of lead phytoavailability for atmospheric industrial micronic and sub-micronic particles in relation with lead speciation," *Environmental Pollution*, vol. 157, Avr. 2009, pp. 1178-1185.
- [3] "Norme ISO/TS 17924. Qualité du sol - Évaluation de l'exposition humaine par ingestion de sol et de matériaux du sol - Lignes directrices pour l'application et la sélection de méthodes d'extraction fondées sur le point de vue physiologique pour l'estimation de la bioaccessibilité/biodisponibilité pour l'être humain de métaux dans le sol." 2007.
- [4] J. Sauvain, S. Deslarzes, et M. Riediker, "Nanoparticle reactivity toward dithiothreitol," *Nanotoxicology*, vol. 2, 2008, p. 121.