



Les radionucléides et le plomb émis par une usine de fertilisants au Liban : Etude de leurs mobilités dans les sols et les plantes pour une évaluation du risque sanitaire.

Dany Saba

► To cite this version:

Dany Saba. Les radionucléides et le plomb émis par une usine de fertilisants au Liban : Etude de leurs mobilités dans les sols et les plantes pour une évaluation du risque sanitaire.. Environnement et Société. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLA025 . tel-02435279

HAL Id: tel-02435279

<https://pastel.hal.science/tel-02435279>

Submitted on 10 Jan 2020

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.

**Les radionucléides et le plomb émis par une usine de
fertilisants au Liban : Etude de leurs mobilités dans les
sols et les plantes pour une évaluation du risque sanitaire.**

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
Préparée à AgroParisTech (l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et
de l'Environnement)

École doctorale n°581 Agriculture, alimentation, biologie, environnement et
santé - ABIES
Spécialité de doctorat : Sciences de l'Environnement

Thèse présentée et soutenue à Paris, le 4 Novembre 2019, par

Mme Dany SABA

Composition du Jury :

Mme Sophie Ayrault Chercheur, CEA	Présidente
M. Dominique Salameh Professeur associé, Université Saint Joseph	Rapporteur
Mme Camille Dumat Professeur, Toulouse INP-ENSAT	Rapporteur
M. Philippe Ciffroy Ingénieur, EDF (R&D)	Examineur
Mme Nastaran Manouchehri Ingénieur de recherche, AgroParisTech (UMR GENIAL)	Co-encadrante
M. Naim Ouaini Professeur, Université Saint-Esprit de Kaslik	Co-directeur de thèse
M. Philippe Cambier Directeur de recherche, INRA (UMR ECOSYS)	Directeur de thèse

« Je suis de ceux qui pensent que la science a une grande beauté. Un savant dans son laboratoire n'est pas seulement un technicien c'est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées ».

Marie Curie (1867-1934)

Remerciements

*Ce travail a été exécuté au sein du laboratoire d'agronomie et de physico-chimie en géoscience à l'Université Saint-Esprit de Kaslik (Liban), au laboratoire de la Commission Libanaise pour l'Energie Atomique (CLEA) – CNRS (Liban), en codirection avec le laboratoire de chimie analytique à AgroParisTech (France), sous la direction du Prof. **Naim Ouaini**, et Dr. **Philippe Cambier**, à qui j'adresse mes vifs remerciements et ma gratitude pour leurs conseils scientifiques et leurs encouragements.*

Merci du fond du cœur pour m'avoir dirigée tout au long de cette thèse, votre soutien et surtout votre confiance en moi.

*Ma reconnaissance respectueuse au **CNRS-Liban** pour le soutien financier à la réalisation de ce doctorat.*

*Je tiens à remercier avant tout développement du projet, dans un premier temps l'Ecole Doctorale ABIES et son directeur Dr **Alexandre Perry** qui m'a donné l'opportunité de faire ces études supérieures.*

*Mes remerciements s'adressent aux membres du jury Dr. **Sophie Ayrault**, Dr. **Camille Dumat**, Dr. **Philippe Ciffroy**, Dr. **Dominique Salameh** pour avoir usé de leur temps à la critique et l'amélioration de mon travail et avoir accepté de juger ma soutenance de thèse.*

Je n'oublie pas mon Comité de thèse qui m'a accompagné durant tout le travail.

*Egalement, mes vifs remerciements à Dr. **Nastaran Manouchehri** pour avoir assisté à la réalisation de ce travail et pour avoir accepté d'être examinateur de cette soutenance. J'ai eu la chance de vous avoir comme co-encadrante. Je vous remercie d'avoir toujours été présente pour m'aider, et répondre à mes questions, ainsi que pour tous les conseils et encouragements que vous m'aviez donnés durant ces années.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance au Prof. **Omar El Samad** pour m'avoir accueilli au Laboratoire de la CLEA, pour m'avoir transmis ses connaissances au niveau de la radioactivité me permettant ainsi d'avoir une meilleure compréhension du sujet.*

Vous m'avez transmis votre passion pour cette science et une curiosité non limitée dans ce domaine. Vous avez été pour moi une grande inspiration dans mon travail, ce dont je vous serais toujours reconnaissante. Merci pour votre patience, soutien et surtout votre confiance en moi.

*Je souhaite également remercier Dr. **Rola Bou Khozam** pour sa grande collaboration, ses remarques constructives et ses regards d'experts sur mes travaux. Votre honorable assistance et encouragements m'ont été une aide considérable.*

*Un grand merci à Dr. **Lina Nafeh Kassir** pour m'avoir partagé vos connaissances et vos expériences sur les éléments traces métalliques. Je n'oublierai pas votre soutien et nos longues discussions de travail.*

Mes remerciements vont également à Dr. **Amine Kassouf** pour m'avoir apporté ses connaissances dans les études statistiques et sur le logiciel SPSS pour l'affichage des résultats d'une façon professionnelle.

J'adresse mes remerciements aussi au Prof. **Hanna Chebib** pour ses conseils précieux concernant la chimie analytique.

Je remercie vivement Dr. **Rana Baydoun**, qui m'a aidé à acquérir de nouvelles connaissances sur la radioactivité et la spectrométrie gamma, pour sa collaboration efficace, enthousiaste et amicale. Merci Chère Dr. pour votre aide lors de la rédaction de mon premier article.

Je tiens à remercier également tous les membres et les assistants des laboratoires pour leur participation dans la réalisation du travail, plus particulièrement M. **Stephane Besançon**, mon compagnon de bureau, pour son assistance et son aide technique dans la pratique du dosage et de l'analyse des éléments traces métalliques effectués sur la spectrométrie d'absorption atomique. Ta présence a été déterminante et a rendu la SAA beaucoup plus facile dans la manipulation.

Un grand merci à la grande famille d'AgroParisTech de l'unité UMR GENIAL, Prof. **Douglas Rutledge, Luc Eveleigh, Delphine Bouveresse, Roberto Garcia, Yann Padellec, Camille Cassin, Hervé This, Mathieu Cladière, Christophe Cordella, Nathalie Locquet, Valérie Camel** et à tous mes camarades qui ont permis à ces années de thèse de devenir plus simples et intéressantes. Merci **Stéphanie, Paola, Grégoire, Miguel, Fred, Béninia, Sarah, Linda, Jérôme, Fransesc, Antoine, Alberto, Emma, Lilhou, Bastien, Marie-Charlotte, James, Tom, Andrea, Omar, Anne, Narimène, Léa, Brieuc et Asma**. Je n'oublierai jamais les bons moments qu'on a passé ensemble.

Je souhaite vivement remercier ma meilleure amie **Pielly** pour sa précieuse aide dans la réalisation des schémas des articles et de la thèse et surtout pour son support moral !

Toute mon affection à ma famille, **Papa, Maman et mon Frère** qui m'ont toujours soutenue, toutes ces années, spécialement pendant l'échantillonnage et le broyage des kilos de sols, indispensables à la réalisation des manipes. J'espère que vous resterez toujours en bonne santé et que vous serez surtout fiers de moi. C'est grâce à vous que j'ai trouvé la force d'affronter tous les obstacles et d'arriver jusque-là.
Je vous aime beaucoup tous les trois !

Que dire de **ma belle-famille** qui m'a tellement soutenue pendant les périodes difficiles de ma thèse et leur aide durant le prélèvement des échantillons. Je vous en suis vivement reconnaissante !

Je réserve une mention particulière à **mon fiancé**, facteur important de mon équilibre et ma raison, par sa présence près de moi pendant les moments les plus difficiles de cette thèse, pour ton soutien moral inconditionnel même à distance, pour ton amour et tes encouragements. Il n'y en a pas deux comme toi !

Avec ma respectueuse gratitude

Table des Matières

LISTE DES ABREVIATIONS	9
LISTE DES SYMBOLES	11
LISTE DES FIGURES	12
LISTE DES TABLEAUX	13
INTRODUCTION GENERALE	14
CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	18
1. INDUSTRIE DES ENGRAIS CHIMIQUES	18
1.1. Procédures de fabrication des engrais chimiques phosphatés	18
1.2. Le Phosphogypse (PG).....	19
1.3. Effet sur l'environnement	20
2. LES RADIONUCLEIDES	21
2.1. Généralités	21
2.2. Radioactivité.....	22
2.3. Rayonnements ionisants et désintégrations radioactives.....	23
2.3.1. Radioactivité alpha	23
2.3.2. Radioactivité beta	23
2.3.3. Ondes électromagnétiques (rayon X et gamma)	23
2.4. Période radioactive	24
2.5. Sources d'émission.....	24
2.5.1. Radionucléides Naturels	24
2.5.2. Radionucléides Artificiels	25
2.6. Applications	25
2.7. Toxicité	25
2.8. Analyse des radionucléides.....	26
3. LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES (ETM)	26
3.1. Définitions et généralités	26
3.2. Les sources	27
3.2.1. Fond géochimique	27
3.2.2. Sources anthropiques	28
3.3. Toxicité	29
3.4. Analyse des ETM	30
4. LE SOL	31
4.1. Organisation.....	31
4.2. Constituants	32
4.3. Classification.....	33
4.3.1. Niveau élevé	33
4.3.2. Niveau inférieur	33
5. DEVENIR DES ETM DANS LE SOL	34
5.1. Rétention.....	34
5.1.1. Adsorption ou complexation de surface.....	34
5.1.2. Précipitation, co-précipitation et dissolution.....	36
5.1.3. Substitution et inclusion	36
5.2. Mobilité.....	37
5.2.1. Définition.....	37
5.2.3. Evaluation de la mobilité	37
5.2.4. Paramètres physico-chimiques du sol influençant la mobilité	38
5.2.4.1. pH du sol	39
5.2.4.2. Matières organiques	39
5.2.4.3. Substances anioniques	40
5.2.4.4. Oxydes de Fe, Mn et Al.....	40
5.2.4.5. Potentiel Redox	41
5.2.4.6. Capacité d'échange cationique	41

5.2.5. Microorganismes	41
6. DEVENIR DES RADIONUCLÉIDES DANS LE SOL	42
6.1. <i>Rétention</i>	42
6.1.1. Echange ionique	42
6.1.2. Physisorption	42
6.1.3. Chimisorption	43
6.2. <i>Mobilité</i>	43
6.2.1. L'Uranium	43
6.2.2. Le Thorium	43
6.2.3. Le Radium	43
6.2.4. Le Plomb	44
7. BIODISPONIBILITE	44
8. BIOACCESSIBILITE.....	45
9. RISQUES POUR LA SANTE HUMAINE	47
9.1. <i>Paramètres radiologiques</i>	47
9.1.1. Débit de Dose Absorbée	47
9.1.2. Dose Efficace Annuelle	48
9.1.3. Indice de risque externe	48
9.1.4. L'activité de Radium équivalent	48
9.2. <i>Evaluation quantitative du risque sanitaire du Pb</i>	49
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES	50
1. ECHANTILLONNAGE	50
1.1. <i>Localisation de la zone d'étude</i>	50
1.2. <i>Prélèvement des échantillons de sol</i>	53
1.3. <i>Prélèvement des échantillons de plantes</i>	53
2. PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SOL	54
3. PREPARATION DES ECHANTILLONS DE PLANTES.....	54
4. PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SOLS ET DE PLANTES POUR LA MESURE DE LA RADIOACTIVITE	55
5. MESURE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DU SOL.....	55
5.1. <i>Mesure du pH</i>	55
5.2. <i>Teneur en matières organiques</i>	55
5.3. <i>Teneur en carbonates</i>	56
5.4. <i>Humidité</i>	57
5.5. <i>Granulométrie et teneur en argile</i>	57
5.6. <i>Le potentiel Redox (Eh)</i>	58
5.7. <i>Capacité d'échange cationiques</i>	59
5.8. <i>Conductivité Electrique</i>	59
6. ANALYSE DES RADIONUCLÉIDES.....	59
6.1. <i>Spectrométrie gamma</i>	59
6.1.1. Principe.....	59
6.1.2. Activité des radionucléides.....	62
6.1.3. Détection	62
6.2. <i>Identification des radionucléides dans les échantillons</i>	63
6.3. <i>Calibration de la chaîne de mesure</i>	65
6.3.1. Etalonnage en énergie.....	65
6.3.2. Etalonnage en efficacité.....	66
6.4. <i>Mesure du bruit de fond</i>	66
6.5. <i>Test de Control Qualité</i>	66
6.6. <i>Test de performance</i>	68
7. ANALYSE DU PLOMB.....	69
7.1. <i>Minéralisation des échantillons de sols, de plantes et des matériaux de référence certifiés</i>	69
7.2. <i>Extraction par EDTA</i>	70
7.3. <i>PBET</i>	70
7.4. <i>Spectrométrie d'absorption atomique</i>	71
7.4.1. Principe.....	71
7.4.2. Absorbance	74
7.4.3. Limite de détection	74
7.5. <i>Dosage du Pb</i>	75

8. DOSAGE DU FE ET MN	77
9. ESTIMATION DES QUOTIENTS DE DANGER (HQ) DE Pb PAR L'APPROCHE EQRS	77
CHAPITRE 3 : IMPACT RADIOLOGIQUE SUR LES SOLS NON CULTIVES ET SUR LES PLANTES <i>DITTRICHIA VISCOSA</i> AUTOUR D'UNE INDUSTRIE D'ENGRAIS SUR LA COTE LIBANAISE.....	80
CHAPITRE 4 : BIOACCESSIBILITE ET DISTRIBUTION DES RADIO-ISOTOPES DU Pb DANS LES SOLS AUTOUR D'UNE USINE DE FERTILISANTS AU LIBAN.....	98
CHAPITRE 5 : BIOACCESSIBILITE DU Pb DANS <i>DITTRICHIA VISCOSA</i> ET EVALUATION QUANTITATIVE DES RISQUES SANITAIRES ASSOCIES A L'EXPOSITION DES HABITANTS..	115
CHAPITRE 6 : DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION.....	127
1. RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS DE L'ETUDE	127
1.1. <i>Impact radiologique sur les sols non cultivés et sur les plantes <i>Dittrichia viscosa</i>.....</i>	127
1.2. <i>Bioaccessibilité et distribution des radio-isotopes du Pb dans les sols.....</i>	128
1.3. <i>Bioaccessibilité du Pb dans <i>Dittrichia viscosa</i> et évaluation quantitative des risques sanitaires associés à l'exposition des habitants.....</i>	129
2. DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS	132
2.1. <i>Caractérisation de la contamination diffuse par les radionucléides et le Pb.....</i>	132
2.2 <i>Bioaccessibilité et évaluation des risques sanitaires.....</i>	132
PERSPECTIVES	135
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	136
ANNEXE 1.....	153

Liste des Abréviations

ADC	Analog to Digital Converter
AMD	Activité Minimale Détectable
ASP	Ammonium Sulfate Phosphate
AT	Durée d'exposition moyenne
BA	Bioaccessibilité
BARGE	Bioaccessibility Research Group of Europe
BCR	Bureau Commun de Reference
BHQ	Bioaccessible Hazard-Quotient
BW	Body weight
CCD	Détecteur à barrette
CE	Conductivité Electrique
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CEC	Capacité d'échange cationique
CLEA	Commission Libanaise de l'Energie Atomique
DAP	Di-Ammonium Phosphate
DTPA	Diéthylènetriamine penta-acétate
ED	Durée d'exposition
EDI	Ingestion journalière estimée
EDTA	Ethylènediamine tetra-acétate
EF	Fréquence d'exposition
EN	Européenne
EQRS	Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires
ER	Eau Régale
ET	Eléments Traces
ETM	Eléments Traces Métalliques
FWHM	Full Width at Half Maximum
GPS	Système de positionnement global
HF	Acide Fluorhydrique
HPGe	High Purity Germanium
HQ	Hazard-Quotient
HR-CS	High-Resolution Continuum Source
HSCP	Haut Conseils de la Santé Publique
HTA	Hypertension artérielle
IAEA	International Atomic Energy Agency
IARC	International Agency for Research on Cancer
ICP-AES	Spectrométrie d'Émission Atomique à Plasma Inductif Couplé
ICP-MS	Spectrométrie de Masse à Plasma Inductif Couplé
IEC	International Electrotechnical Commission
IRA	Insuffisance Rénale Aigue
IRSN	Institut de Radioprotection et de sureté nucléaire
ISAS	Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy
ISO	International Organization for Standardization
IVG	In Vitro Gastro-intestinal
LAL	Lower Acceptable Level
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification

LWL	Lower Warning Level
MAP	Mono-Ammonium Phosphate
MCA	Analyseur multicanaux
MO	Matière Organique
MOD	Matière Organique Dissoute
MOH	Matière Organique Humifiée
MOS	Matière Organique du Sol
MTES	Ministry of Ecological and Solidarity Transition
NF	Norme Française
NORM	Naturally Occurring Radioactive Materials
PAL	Phosphatase alcaline
PBET	Physiologically Based Extraction Test
PC	Poids Corporel
PG	Phosphogypse
PVDF	PolyVinylidene Fluoride
RBALP	Relative Bioaccessibility Leaching Procedure
SAA	Spectrométrie d’Absorption Atomique
SBET	Simplified Bioaccessibility Extraction Test
SBRC	Solubility/Bioavailability Research Consortium
SD	Seuil de Détection
SI	Système International
SNO	Syndrome néphrotique
SSP	Simple Superphosphate
TCD	Détecteur à conductivité thermique
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TDI	Tolerable Daily Intake
TENORM	Technically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials
TF	Transfer Factor
TSP	Triple Super Phosphate
UAL	Upper Acceptable Level
UNEP/MAP	United Nations Environment Program, Mediterranean Action Plan
UNSCEAR	United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation
USEK	Université Saint-Esprit de Kaslik
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultra-Violet
UWL	Upper Warning Level
WRB	World Reference Base for Soil Information
XRF	Spectrométrie d’absorption à rayons X

Liste des Symboles

Bq	Becquerel
Bq kg ⁻¹	Becquerel par kilogramme
Kd	Coefficient de distribution
Ci	Curie
°C	Degré Celsius
Ps	Étude préliminaire
e	Électron
eV	Électron volt
Gy	Grey
h	Heure
K	Kelvin
keV	Kilo électron volt
MeV	Mega électron volt
M	Molaire (mol L ⁻¹)
mol ⁺	mole de charges positives
μL	Microlitre
μm	Micromètre
mg kg ⁻¹	Milligramme par kilogramme
min	Minutes
mL	Millilitre
mV	Millivolt
nm	Nanomètre
N	Nombre de neutrons
Z	Nombre de protons
pm	Picomètre
pH	Potentiel d'hydrogène
Eh	Potentiel redox
Ks	Produit de solubilité
Sv	Sievert
tr min ⁻¹	Tours par minute
u	Unité de masse
W	Watt

Liste des Figures

FIGURE 1. ETAPES DE FABRICATION DES ENGRAIS PHOSPHATES A PARTIR DE LA ROCHE PHOSPHATE (D'APRES PNTTA, 2000).....	19
FIGURE 2. CHAINES DE DESINTEGRATIONS DE L' ^{238}U , ^{235}U ET DU ^{232}Th (TAN, 2016).....	22
FIGURE 3. LES DIFFERENTES SOURCES D'EMISSION ET DE TRANSFERT DES ETM.	27
FIGURE 4. EXEMPLE D'UN PROFIL DU SOL (BAIZE, 1997).....	31
FIGURE 5. TRIANGLE DES TEXTURES D' AISNE N.2 (15CLASSES) (RICHER DE FORGES ET AL. 2008).	32
FIGURE 6. DISTRIBUTION DES ETM DANS LE SOL (D'APRES JUSTE, 1995).	35
FIGURE 7. LOCALISATION ET MOBILITE DES ETM DANS LE SOL (SIRVEN, 2006).....	37
FIGURE 8. NOTION DE BIODISPONIBILITE ET BIOACCESSIBILITE (DABIN ET AL. 2012)	46
FIGURE 9. ZONE D'ETUDE ET SITES D'ECHANTILLONNAGES	51
FIGURE 10. CALCIMETRE DE BERNARD	56
FIGURE 11. CHAINE ELECTRONIQUE ET TRAITEMENT DU SIGNAL PAR LA SPECTROMETRIE GAMMA	61
FIGURE 12. INTERVALLES DE DETECTION (CURRIE, 1968).....	63
FIGURE 13. SPECTROMETRIE GAMMA COUPLEE A UN DETECTEUR GERMANIUM AU CLEA.....	64
FIGURE 14. SPECTRE D'UN ECHANTILLON ANALYSE.....	65
FIGURE 15. RESULTAT DU TEST DE CONTROLE QUALITE D'UN MATERIEL DE REFERENCE CERTIFIE DE VEGETAL POUR LE ^{137}Cs	67
FIGURE 16. RESULTAT DU TEST DE CONTROLE QUALITE D'UN MATERIEL DE REFERENCE CERTIFIE DE SOL POUR LE ^{60}Co	67
FIGURE 17. CONTROLE DE L'EFFICACITE	68
FIGURE 18. CONTROLE DE LA RESOLUTION.....	69
FIGURE 19. PRINCIPE DE MESURE PAR LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	71
FIGURE 20. ABSORPTION D'UN PIC SOURCE PLUS LARGE QUE LE PIC SPECTRAL ; LA TRANSMITTANCE MESUREE A PARTIR DES SURFACES DES PICS DE I_0 ET I EST TRES SUPERIEURE A LA TRANSMITTANCE REELLE A Λ_0	73
FIGURE 21. ABSORPTION D'UN PIC SOURCE PLUS FIN QUE LE PIC SPECTRAL ; LA TRANSMITTANCE MESUREE A PARTIR DES SURFACES DES PICS DE I_0 ET I EST EGALE A LA TRANSMITTANCE REELLE A Λ_0	73
FIGURE 22. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE A HAUTE RESOLUTION ET SOURCE CONTINUE (HR-CS AAS) (WELZ, 2005).....	75
FIGURE 23. RESUME GRAPHIQUE.....	131

Liste des Tableaux

TABLEAU 1: TOXICITE DE QUELQUES ETM (MC BRIDE, 1994).	29
TABLEAU 2 : SITES D'ECHANTILLONNAGES ET EMPLACEMENTS PAR RAPPORT A L'USINE DE FERTILISANTS.	52
TABLEAU 3 : PROGRAMME DU FOUR DE LA SAA	76

Introduction Générale

Les éléments traces métalliques (ETM) et les radionucléides naturels existent naturellement dans l'environnement mais à l'état de traces. Certains sont toxiques, même à de faibles concentrations, d'autres sont bénéfiques à des concentrations minimales nécessaires à une bonne croissance des plantes et des animaux, mais deviennent potentiellement toxiques à des concentrations plus élevées (Carvalho, 2006). Plusieurs activités anthropiques, reliées à des activités industrielles, urbaines et agricoles, en diffusent une grande quantité, entraînant l'augmentation des teneurs en ETM et radionucléides dans le milieu et pouvant contaminer les sols et les plantes (Baize, 1997). Parmi les différentes sources de contaminations, la roche phosphate utilisée dans le processus de fabrication des engrais chimiques phosphatés, est considérée riche en ETM (Cd, Pb, Zn et Cu...) et radionucléides (série ^{238}U , série ^{232}Th et ^{40}K) (Aydin et al. 2010; El Samad et al. 2014). Il existe plusieurs types de roches phosphates distinguées en fonction de leurs origines géologiques : sédimentaires, biologiques et volcaniques. Ces roches phosphates contiennent différents ETM dont certains possèdent des isotopes radioactifs naturels (Brigden et al. 2002). Un sous-produit résultant de la fabrication des engrais, le Phosphogypse (PG), est soit rejeté dans la mer soit déposé en amas au voisinage de l'usine. Il contient une grande quantité d'impuretés, tels que certains ETM et radionucléides, provenant des phosphates naturels utilisés. Ce déchet solide contient les mêmes impuretés que la matière première dont il est issu. En conséquence, la fabrication des engrais phosphatés chimiques et la poussière émise par le stockage du PG, constituent des sources de pollution diffuse radioactive et chimique. Parmi les radionucléides toxiques présents dans les roches phosphates, on trouve ^{238}U et ^{232}Th ainsi que leurs produits de désintégration à des concentrations d'activités très élevées, plus spécifiquement dans les roches sédimentaires (Azouazi et al. 2001). La radioactivité et l'accumulation de certains ETM présents dans les engrais produits ainsi que dans la matière première, peuvent poser un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire (Sterckeman et al. 2000). Parmi les ETM toxiques transférés depuis la matière première vers les produits, le plomb (Pb), dont des isotopes sont en outre des produits de désintégration des deux séries naturelles de l' ^{238}U et du ^{232}Th , peut constituer un risque sanitaire important, notamment pour les enfants, même à de faibles

concentrations (Lin et al. 2013; Schnur et Jhon, 2014; USEPA 2014; Joo et al. 2018; Freire et al. 2018).

L'impact potentiel des ETM et des radionucléides sur l'environnement et la santé humaine dépend fortement de leurs concentrations mais essentiellement de leur spéciation (leurs différentes formes physico-chimiques), leur mobilité et leur biodisponibilité dans les sols (Hettiarachchi et Pierzynski, 2004). La mobilité d'un élément dans le sol est définie par son aptitude à migrer d'un compartiment, où il est maintenu avec une certaine énergie, vers un autre où il est retenu avec moins d'énergie, avant d'être absorbé par les êtres vivants en étant qualifié de biodisponible (Juste, 1988; McLaughlin et al. 2000; Dabin et al. 2012). Lorsqu'un élément est absorbé par des espèces végétales, on parle de phytodisponibilité. La mobilité est elle-même conditionnée par différents facteurs physico-chimiques tel que le pH, le potentiel redox et la matière organique (MO) (Cambier et Charlatchka, 2000; Van Oort et al. 2007; Manouchehri et Bermond, 2011). Des extractions chimiques simples ou séquentielles (Manouchehri et al. 2006; Hooda, 2010; Voyslavov et al. 2013; Unver et al. 2013; Qasim et Motelica-Heino, 2014; Matong et al. 2016; Waterlot et al. 2017), fournissent des informations sur la mobilité et la phytodisponibilité potentielles de ces éléments du sol vers les plantes, et par conséquent, les risques potentiels pour l'environnement et la santé humaine via la chaîne alimentaire.

Il existe plusieurs voies d'exposition humaine aux contaminants de sol. Les principales voies sont l'ingestion des végétaux cultivés sur un sol contaminé et l'ingestion de sols et de poussières. Certaines études montrent que dans le cas des ETM à faible mobilité, tel que le Pb, l'ingestion accidentelle de poussières de sols peut être la principale source d'exposition (Pelfrène et al. 2012; Kan et al. 2017; Barbillon et al. 2019). Dans la plupart des études, seule la concentration totale en Pb dans le sol est utilisée dans les évaluations quantitatives du risque sanitaire (EQRS), alors que seulement une fraction de la concentration totale atteint la circulation systémique au travers de la paroi intestinale, appelée fraction bioaccessible. Quand cette fraction atteint les organes cibles avec une éventuelle toxicité, elle est qualifiée de biodisponible (Oomen et al. 2002; Dabin et al. 2012).

Au Liban, une usine d'engrais chimiques, située au Nord sur la côte méditerranéenne et près de zones résidentielles, utilise la roche phosphate importée de Syrie pour la fabrication d'engrais (Nakhlé, 2003; Abboud-Abi Saab et al. 2012). Cette roche contient de grandes concentrations en ETM et radionucléides qui se retrouvent en partie largués dans l'environnement suite aux rejets des déchets de PG, les procédés de fabrications d'engrais par l'industrie et le transport de

la matière première (Kassir et al. 2011; El Samad et al. 2014; Aoun et al. 2015). Plusieurs études faites dans la région, sur des échantillons de sols, de biote, d'eau de mer et des sédiments, ont montré que la région est affectée par des radionucléides naturels et des ETM (Kassir et al. 2011, 2012; El Samad et al. 2014 ; Aoun et al. 2015). Les habitants de la région sont, par conséquent, exposés de façon directe (poussière de sol pollués, transport de camions et retombées atmosphériques) et indirecte (ingestion de plantes contaminés et d'animaux) à la pollution de cette usine. Il devient nécessaire d'évaluer les risques relatifs à l'exposition humaine au Pb et aux radionucléides à proximité de cette usine, d'où l'intérêt de la présente étude pour appréhender la problématique de la pollution diffuse des radionucléides et du Pb dans cette région et son impact sanitaire.

Objectifs de l'étude

Les principaux objectifs du présent projet de recherche sont :

- (1) Caractériser la contamination diffuse en radionucléides émetteurs gamma, dans les sols non-agricoles et les plantes, due à l'activité d'une usine de fertilisants au Liban et au transport des matériaux traités et évaluer le risque radiologique dans la zone d'étude.
- (2) Caractériser la mobilité du Pb dans les sols et son transfert vers les plantes en prenant en compte différents paramètres physico-chimiques du sol. Le transfert sol-plante est évalué pour l'espèce sauvage indicatrice de pollution « *Dittrichia viscosa* », plante qui est consommée par les habitants de la région.
- (3) Quantifier le risque sanitaire lié à l'exposition des habitants de la zone à proximité de l'usine via l'ingestion de *Dittrichia viscosa* et de poussières de sol, en intégrant la bioaccessibilité du Pb présent dans les sols et plantes.

Structure de l'étude

Le travail réalisé est présenté dans le manuscrit en 6 Chapitres. Une introduction générale et des perspectives sont présentés respectivement au début et à la fin du manuscrit.

Le **Chapitre 1** comprend une revue bibliographique permettant de comprendre les impacts environnementaux des industries d'engrais chimiques phosphatés et le devenir des radionucléides et des ETM qui peuvent poser des risques majeurs pour les écosystèmes et la santé publique.

Le **Chapitre 2** présente les sites d'échantillonnage, les protocoles de prélèvements et de préparation des échantillons de sols et de plantes ainsi que les différentes techniques d'analyses.

Le **Chapitre 3**¹ porte sur l'évaluation de l'impact de la radioactivité provenant de l'industrie d'engrais phosphatés et du transport de la matière première sur les sols et les plantes « *Dittrichia viscosa* ». Les résultats d'analyse des radionucléides émetteurs gamma ²³⁸U, et ²³²Th, de leurs produits de désintégration, et de l'élément naturel radioactif ⁴⁰K dans les échantillons de sol et de plantes, sont présentés dans ce chapitre. Les risques radiologiques pour la santé humaine ont également été évalués.

Le **Chapitre 4**² expose les résultats des fractions mobiles et bioaccessibles du Pb ainsi que ceux de la distribution de ses trois radio-isotopes, ²¹⁴Pb, ²¹²Pb et ²¹⁰Pb, dans les échantillons de sols collectés autour de l'usine. Différents paramètres physico-chimiques du sol ont également été mesurés afin d'étudier leurs influences sur la mobilité et la bioaccessibilité du Pb.

Le **Chapitre 5**³ présente les mesures de la bioaccessibilité du Pb dans les échantillons de plantes. Afin d'étudier le risque associé à l'exposition au Pb, une évaluation quantitative du risque sanitaire (EQRS) lié aux deux voies d'exposition, consommation de la plante et ingestion accidentelle de sol, a été appliquée à deux scénarios maximalistes réalistes, où les populations exposées sont des enfants et des adultes habitants de la région.

Le **Chapitre 6** expose un rappel des principaux résultats et une discussion générale autour des principales questions scientifiques abordées.

Les Chapitres 3, 4 et 5 sont présentés sous forme de publications. Les trois publications ont été acceptées (deux publiées et une en cours de publication) dans des revues scientifiques internationales.

¹ Saba D, El Samad O, Baydoun R, Bou Khozam R, Manouchehri N, Nafeh Kassir L, Kassouf A, Chebib H, Cambier P, Ouaini N (2019). Radiological impact on uncultivated soil and on *Dittrichia viscosa* plants around a Lebanese coastal fertilizer industry. Environmental Earth Science. (IF: 1,77) En cours de publication.

² Saba D, Manouchehri N, Besançon S, El Samad O, Baydoun R, Bou Khozam R, Nafeh Kassir L, Kassouf A, Chebib H, Ouaini N, Cambier P (2019). Bioaccessibility and radioisotopes of lead in soils around a fertilizer industry in Lebanon. Environmental Geochemistry and Health, 41(6):2749-2762. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00320-8> (IF: 3,25)

³ Saba D, Manouchehri N, Besançon S, El Samad O, Bou Khozam R, Nafeh Kassir L, Kassouf A, Chebib H, Ouaini N, Cambier P (2019). Bioaccessibility of lead in *Dittrichia viscosa* plants and risk assessment of human exposure around a fertilizer industry in Lebanon. Journal of Environmental Management. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109537> (IF: 4,87)

Chapitre 1 : Revue Bibliographique

Ce chapitre commence par une étude bibliographique concernant les industries d'engrais chimiques et les problèmes de contamination environnementale qu'elles peuvent générer, du fait de la présence des ETM et des radionucléides, contenus dans la matière première et le sous-produit le PG. Ces polluants peuvent atteindre les sols, les végétaux et les êtres vivants et porter atteinte à leurs santé. Un état général de connaissances concernant les différents constituants des sols et le comportement des ETM est dressé. Les notions de mobilité, biodisponibilité et bioaccessibilité permettent de mieux comprendre et mieux évaluer les risques sanitaires liés à l'exposition à ces polluants.

1. Industrie des engrais chimiques

1.1. Procédures de fabrication des engrais chimiques phosphatés

Les industries d'engrais chimiques utilisent la roche phosphate, contenant notamment la fluorapatite ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$), comme matière première, pour le processus de fabrication des engrais chimiques phosphatés. Le superphosphate simple (SSP) et le triple superphosphate (TSP) sont obtenus lors de la solubilisation de la roche phosphate, sous l'action respective de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et de l'acide phosphorique (H_3PO_4) (Saueia et Mazzilli, 2006; Sahu et al. 2014). La roche phosphate est également attaquée par l'acide sulfurique par la réaction « humide », pour former l'acide phosphorique et en parallèle des sous-produits : le PG (sulfate de calcium hydraté $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et l'acide fluorhydrique (HF). Trois tonnes de PG sont produites pour une tonne d'acide phosphorique. Par action de l'ammoniac (NH_3) dans un rapport stœchiométrique différent, l'acide phosphorique produit le mono-ammonium phosphate (MAP), le di-ammonium phosphate (DAP) et l'ammonium sulfate phosphate (ASP) (Da Conceição et Bonotto, 2006). Ces différentes étapes de la fabrication des engrais chimiques phosphatés sont

présentées dans la **Figure 1**.

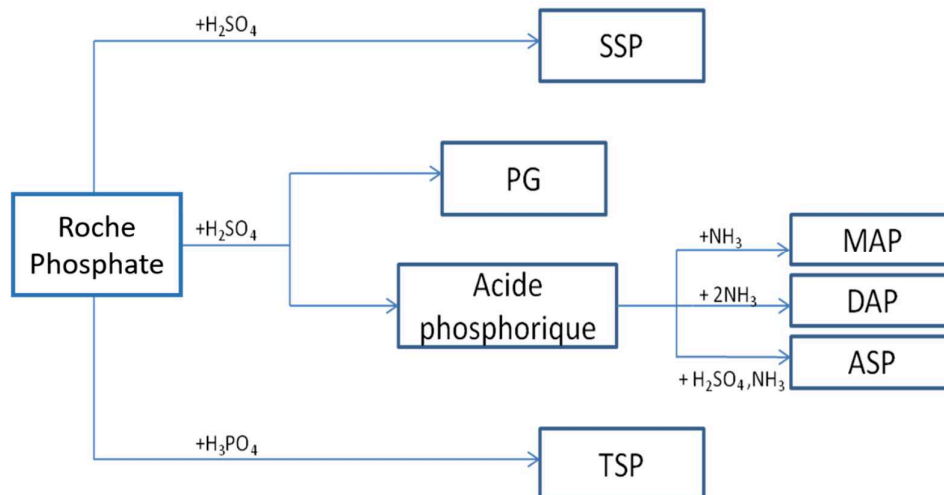


Figure 1. Etapes de fabrication des engrais phosphatés à partir de la roche phosphate (d'après PNTTA, 2000).

1.2. Le Phosphogypse (PG)

Les roches phosphates d'origines sédimentaires, utilisées pour la fabrication des engrais phosphatés, contiennent des quantités élevées en impuretés telles que les radionucléides et les ETM par rapport à d'autres types de roches (Chauhan et al. 2013; Ajmal et al. 2014; Bayrak et al. 2018). Le PG est le principal déchet solide des usines d'engrais chimiques qui utilisent la roche phosphate comme matière première. Le PG est stocké, filtré et pompé sous forme de boue dans des étangs à proximité, où il reste pendant un temps suffisant pour permettre le dépôt complet. Ces déchets sont ensuite transportés vers des zones de stockage, dits « piles de PG » (Saueia et Mazzilli, 2006). Ce sous-produit, résultant des processus de fabrication des engrais, est composé essentiellement de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et contient des niveaux élevés d'impuretés telles que les fluorures (F^-), les ETM et des matières radioactives naturelles pouvant causer ainsi un risque majeur pour l'environnement (Othman et Al-Masri, 2007; El Afifi et al. 2009; Sahu et al. 2014). Au cours de la production d'acide phosphorique et des engrais phosphatés, environ 90 à 100% de radionucléides tels que le ^{226}Ra , le ^{210}Pb et le ^{210}Po et les ETM comme le Pb présents dans la matière première, sont transférés vers les produits et le PG mais dans des proportions différentes de celles présentes dans la roche phosphate (Yamaguchi et al. 2009; Renteria-Villalobos et al. 2010; Bayrak et al. 2018). Environ 85% de l'uranium, présent dans la roche de phosphate, passe dans l'acide phosphorique résultant, tandis qu'environ 90% des ^{226}Ra

restent dans les déchets PG (Abril et al. 2008). Parmi ces impuretés, les radionucléides des séries de désintégration d' ^{238}U et du ^{232}Th , sont les plus préoccupants en raison de leurs radiotoxicités (Santos et al. 2006; Ajmal et al. 2014). Les radionucléides de la chaîne de désintégration de ^{232}Th ont généralement des concentrations d'activités nettement inférieures à celles de la chaîne de désintégration de ^{238}U . Les concentrations de ces radionucléides dépendent de l'origine des sources de phosphate naturel, du type et de l'efficacité du procédé par voie humide utilisé (Abril et al. 2008). Leur radioactivité produit des problèmes de santé dus aux rayonnements ionisants au niveau des procédés industriels pour la préparation d'engrais ainsi que par les engrais eux-mêmes qui peuvent être à l'origine de la dispersion de la radioactivité dans les géo-et biosphères. D'autre part, le lessivage des minéraux et des déchets est une autre source de diffusion et de transfert vers les eaux et finalement vers les organismes vivants (Azouazi et al. 2001). Malgré sa grande toxicité, le PG peut être néanmoins utilisé pour l'amélioration du rendement des cultures, comme amendement des sols, dans la production du ciment et de l'asphalte, dans les industries de papiers et plein d'autres utilisations, s'il est traité et purifié (Nour Khalifa et al. 2005; Abril et al. 2008).

1.3. Effet sur l'environnement

Le processus de fabrication des engrais phosphatés, la roche phosphate et le PG, peuvent présenter de grandes concentrations en impuretés (ETM et radionucléides) et produire un effet nocif sur l'environnement (Bridgen et al 2002; Ghosh et al. 2008). Ces impuretés peuvent être déposées sur le sol et ensuite absorbées par les plantes et par conséquent nuire à la santé humaine et animale via la chaîne alimentaire (Bayrak et al. 2018).

L'usine d'engrais chimique, faisant l'objet de ce projet est située sur la côte méditerranéenne dans la région de Selaata au Nord et utilise à peu près 840 Tonnes par an de roches d'origine sédimentaire importée de la Syrie (Nakhlé, 2003; Abboud-Abi Saab et al. 2012). Elle produit respectivement 230000 et 31000 Tonnes de SSP et de TSP par an (Bridgen et al. 2002; Nakhlé, 2003; Abboud-Abi Saab et al. 2012). Le sous-produit PG, rejeté sur les sols ou dans la mer méditerranéenne, peut engendrer un risque primordial pour l'environnement maritime et continental (faune et flore), pour les organismes vivants de ces milieux et enfin pour l'homme, vu sa grande quantité en ETM et radionucléides (Kassir et al. 2011; El Samad et al. 2014; Aoun et al. 2015). Plusieurs études faites dans la région, sur des échantillons de sols, de biote, d'eau de mer et des sédiments, ont montré que la région est potentiellement affectée (Kassir et al. 2011, 2012; El Samad et al. 2014; Aoun et al. 2015). De nombreux pays de la zone côtière méditerranéenne, comme la Syrie, le Maroc, la Tunisie et l'Algérie, sont aussi affectés par ces

dépôts semblables (Azouazi et al. 2001) responsables de l'entrée de plus de 1300 tonnes par an de Pb dans la mer méditerranéenne (UNEP/MAP 2008). Au Golfe de Gabes, en Tunisie, la conséquence de la production d'engrais par une usine de fertilisants engendrant la production d'une grande quantité du sous-produit PG, a généré une sévère contamination en ETM dans l'eau de mer et les sédiments (El Kateb et al. 2018). Des usines de fertilisants en Grèce et en Jordanie, ont été responsables d'une élévation des teneurs en ^{238}U dans les sols au voisinage (Saleh et Abu Shayeb, 2014; Kioupi et al. 2015). En Iran (Téhéran) et en Turquie (Edirne), des usines de fertilisants ont été responsables d'une élévation des teneurs en ^{232}Th dans le sol (Asgharizadeh et al. 2013; Zaim et Atlas, 2016). En Syrie, une nette concentration en radionucléides naturels, tels que ^{238}U , ^{226}Ra et ^{210}Po , a été observée dans des échantillons de sols prélevés dans des sites proches de l'usine (Othman and Al-Masri, 2007). Des études faites au voisinage de cette usine (Kassir et al. 2012; El Samad et al. 2014; Aoun et al. 2015) ont montré des concentrations élevées en ETM (Pb, Zn, Cu et Cd) et radionucléides (^{238}U) dans le sol, les sédiments, les plantes et l'eau marine dues au dépôt du PG et aux différents processus de fabrication des engrais chimiques (Kabir et al. 2009; Thabayneh et Jazzar, 2012).

2. Les Radionucléides

2.1. Généralités

Les atomes sont bâtis sur un noyau, présentant un certain nombre de protons et de neutrons, autour duquel gravitent des électrons en nombre égal à celui des protons (à l'état atomique, non ionisé). Ce nombre (Z) caractérise un élément chimique, tandis que le nombre de neutrons peut varier pour un même élément, caractérisant ses différents isotopes. La plupart des isotopes sont stables mais certains présentent une instabilité nucléaire et sont radioactifs : les radionucléides. Il existe deux types de radionucléides : ceux qui sont naturellement présents dans l'environnement, les radionucléides naturels, et ceux qui peuvent être engendrés suite à des interventions humaines tels que les accidents nucléaires ou les essais d'armes nucléaires ; les radionucléides artificiels. La radioactivité naturelle est issue des séries de désintégrations naturelles de trois radionucléides : ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th (**Figure 2**) et de la désintégration du ^{40}K (UNSCEAR, 2000; Tan, 2016).

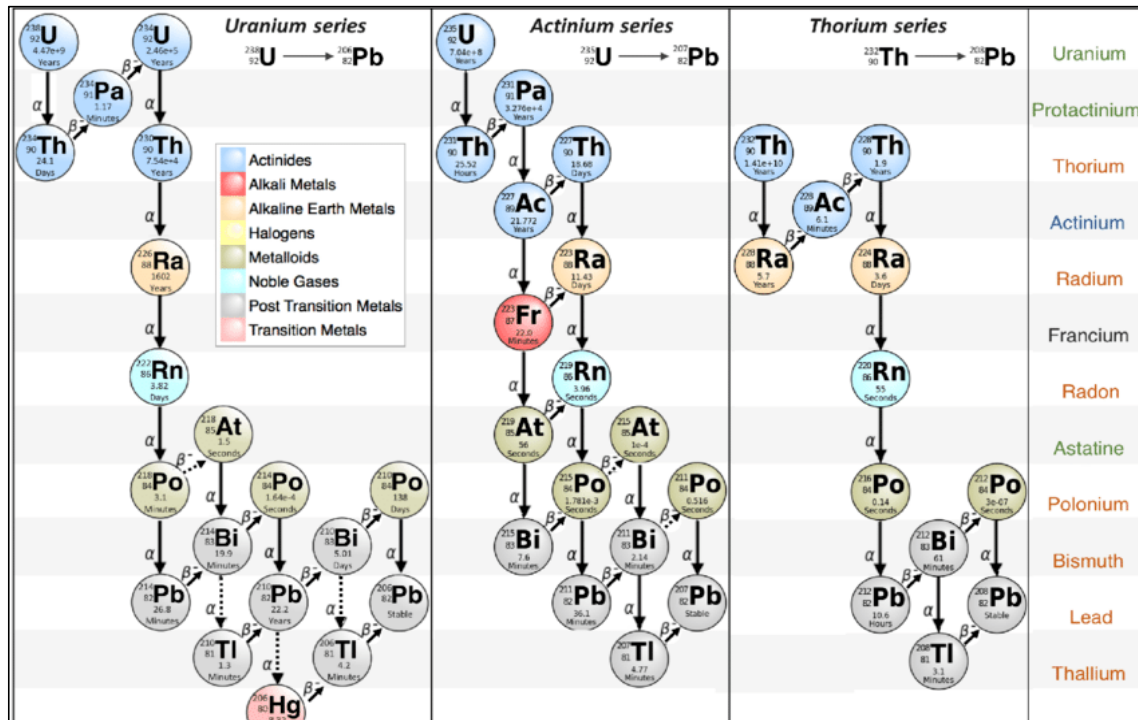


Figure 2. Chaines de désintégrations de l' ^{238}U , ^{235}U et du ^{232}Th (Tan, 2016)

Afin d'acquérir une meilleure stabilité de leurs noyaux atomiques, ils sont amenés à expulser une partie de leur matière (nucléons) et leur énergie sous forme de rayonnements ionisants (radiations radioactives) et à se transformer spontanément en d'autres éléments chimiques dont les noyaux atomiques sont plus stables, et donc non radioactifs. Certains éléments possèdent à la fois des isotopes stables et instables (^{12}C stable et ^{14}C radioactif), alors que d'autres n'existent que sous forme d'isotopes radioactifs (Uranium, Radium et Plutonium). Le mécanisme correspond à une série de désintégrations ou filiations radioactives, simples ou en chaîne, émettant différents types de rayonnements et dégageant différentes quantités d'énergie à chaque fois, ce qui définit le phénomène de la radioactivité. Celle-ci fut découverte par « Henri Becquerel » en 1896 (Radvanyi, 2010).

2.2. Radioactivité

La radioactivité est la quantité d'atomes père radioactifs instables qui se désintègrent dans une période de temps donnée en un élément fils en émettant de l'énergie sous forme de rayonnement. L'activité d'un matériau radioactif peut être mesurée en Becquerel (Bq), où un Becquerel vaut une désintégration atomique par une seconde. Elle peut également être mesurée en Curie (Ci), où un Curie vaut 37.10^9 billion Becquerels, *i.e.* 37 milliards de désintégrations atomiques par seconde (Radvanyi 2010).

2.3. Rayonnements ionisants et désintégrations radioactives

Trois sous-types de rayonnements ionisants se présentent et sont classés suivant leurs capacités de pénétration : les rayonnements électromagnétiques comme les rayons gamma et rayons X, les rayonnements alpha et les rayonnements beta (Gaafar et al. 2016; IRSN, 2017).

2.3.1. Radioactivité alpha

Les rayonnements alpha « α » sont composés d'un flux de noyaux d'Hélium, ayant deux protons et deux neutrons. Ces rayonnements sont positivement chargés, et par conséquent, subissent la déflexion électrique et magnétique. Ils sont peu pénétrants et arrêtés par quelques centimètres dans l'air ou par une simple feuille de papier. Ces rayonnements très ionisants sont caractéristiques des noyaux lourds ayant une masse atomique > 200 u, capables d'effectuer des réactions atomiques à l'intérieur de la matrice ou du corps humain et par conséquent sont très dangereux. Cette réaction de désintégration alpha peut s'accompagner également d'un rayonnement γ si le noyau fils obtenu est excité.

2.3.2. Radioactivité beta

Les particules beta « β » sont des électrons de symbole ${}^0_{-1}\text{e}$. Ils sont chargés négativement, et par conséquent, subissent la déflexion électrique et magnétique. Ces rayonnements ionisants sont cent fois plus pénétrants que les rayonnements alpha et sont arrêtés par quelques mètres dans l'air ou par une feuille d'Aluminium. Ces rayonnements sont caractéristiques des noyaux riches en neutrons ($N > Z$). Un neutron dans le noyau se transforme en un proton et un électron (particule β^-). Cette réaction de désintégration beta peut s'accompagner également d'un rayonnement γ si le noyau fils obtenu est excité.

2.3.3. Ondes électromagnétiques (rayon X et gamma)

Les rayons X et rayons gamma « γ » sont des ondes électromagnétiques de la même nature que la lumière. De fortes épaisseurs en Pb et béton permettent de les arrêter car elles possèdent un pouvoir de pénétration élevé. Les rayonnements gamma, peu ionisants, très énergétiques, possèdent une fréquence supérieure à celle des rayons X et sont émis par les atomes radioactifs lors du processus de désintégration. Ils sont formés de photons et ne sont pas chargés électriquement, par conséquent, ne dévient ni vers la plaque négative, ni vers celle positive du condensateur chargé. Une désintégration α ou β peut être accompagnée de rayon γ , quand le noyau fils obtenu est excité, il se désexcite en libérant son excès d'énergie sous forme de

rayonnement γ pour devenir stable.

2.4. Période radioactive

La période radioactive permet d'estimer la rapidité de la désintégration ou le temps de demi-vie du noyau radioactif. Elle correspond à la durée au bout de laquelle la radioactivité (en Becquerel dans le SI) perd la moitié de sa valeur, indépendamment de l'instant de mesure et est caractéristique du radionucléide. Elle fut découverte par Rutherford en 1903 et définie par « la loi de décroissance radioactive exponentielle » (Radvanyi, 2010; Omale et al. 2014). Cette valeur peut varier de quelques secondes à plusieurs milliards d'années suivant le type de radionucléide correspondant. La variation du nombre de noyaux radioactifs est donnée par l'équation (E₁) suivante :

$$(E_1) \quad \frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau} = -\lambda N$$

Avec : τ : période, λ : constante de décroissance et λN : nombre de décroissances par seconde ou activité en Becquerel.

L'équation différentielle du premier ordre donne la relation (E₂) suivante :

$$(E_2) \quad N(t) = N(0)e^{-t/\tau} = N(0)2^{-t/T_{1/2}}$$

Avec ; $T_{1/2}$: demi-vie du radionucléide = $\tau \ln(2)$

L'activité du radionucléide est donnée par la relation (E₃) suivante :

$$(E_3) \quad A(t) = -\frac{dN}{dt} = \frac{N(t)}{\tau}$$

2.5. Sources d'émission

2.5.1. Radionucléides Naturels

Les radionucléides, faisant partie de l'Univers et sans aucune intervention humaine, sont appelés NORM ou « Naturally Occurring Radioactive Materials » (Gaafar et al. 2016; Zaim et Atlas, 2016). Ils subsistent naturellement dans l'environnement sous formes de traces et sont, par conséquent, de faible toxicité (UNSCEAR, 2000). Les radionucléides naturels ou NORM sont les séries de l'²³⁸U, ²³⁵U et ²³²Th, ainsi que leurs produits de désintégration et le radioélément ⁴⁰K (UNSCEAR, 2000; IRSN, 2009; Gaafar et al. 2016; Zaim et Atlas, 2016). Ils ont subsisté depuis la formation de la terre et de notre système solaire et sont considérés comme étant les principaux radionucléides sources d'irradiation externe au corps humain (Mehra et Bala, 2014). Les rayonnements émis par ces radionucléides correspondent aux rayonnements telluriques

naturellement présents dans la croûte terrestre et l'atmosphère (Omale et al. 2014; Lehto et Hou, 2010). Lorsque l'activité humaine conduit à des concentrations élevées en radionucléides naturels, ils sont alors définis comme anthropogéniques ou TENORM « Technologically Enhanced Naturally Occuring Radioactive Materials » selon l'Agence de Protection de l'Environnement des Nations Unies (USEPA) (Kall et al. 2015). Selon le rapport du Comité Scientifique des Nations Unies pour l'étude des effets des rayonnements ionisants (UNSCEAR, 2000), la contribution des sources naturelles en dose est d'environ 85%, supérieure à l'exposition provenant des sources artificielles au niveau mondial (El Samad et al. 2013). Les activités humaines dans différents secteurs non nucléaires, comme la production des engrais chimiques, représentent une source majeure de rayonnements ionisants dans l'environnement et sont capables de générer des effets nocifs pour les sols, la végétation et en conséquence pour la santé humaine (Mourad et al. 2009; Kassir et al. 2012; Jankovic et al. 2013; Sahu et al. 2014; El Samad et al. 2014; Aoun et al. 2015).

2.5.2. Radionucléides Artificiels

Les radionucléides artificiels sont les éléments radioactifs qui n'existaient pas sur terre et qui ont été créés artificiellement. Les radionucléides d'origines artificielles, principalement les isotopes du Césium ^{137}Cs et ^{134}Cs , ^{241}Am , et ^{90}Sr , peuvent provenir des retombées des essais d'armes nucléaires qui ont eu lieu en 1950 et 1960, ou des accidents nucléaires, comme lors de la catastrophe nucléaire de Tchernobyl en 1986 et l'accident nucléaire de Fukushima en 2011 (UNSCEAR, 2000; IRSN, 2009).

2.6. Applications

Les radionucléides sont utiles dans notre vie quotidienne et sont présents dans différents domaines : médical, scientifique et industriel (Jadiyappa, 2018). Dans le domaine de la médecine, ils sont utilisés comme des produits de contrastes pour les imageries, en radiothérapie, comme thérapie contre les cellules cancéreuses malignes, et en sciences, plus généralement comme des marqueurs de fonctionnement des réactions (ex. les réactions de photosynthèses) et pour la datation en archéologie. En outre, dans le domaine industriel, ils sont utilisés dans la production pétrolière, fabrication de ciment, d'engrais, de pâte à papier (Chelet 2006; CEA, 2018).

2.7. Toxicité

La plupart des recherches scientifiques considèrent que toute exposition aux radiations atomiques constitue un risque pour la santé (Mir et Rather, 2015). L'homme peut s'exposer aux

radionucléides de manière externe quand la source de rayonnements n'est pas en contact direct avec le corps ou de manière interne quand les contaminants atteignent l'organisme par des voies d'exposition tel que l'ingestion, l'inhalation ou le contact cutané (Craft et al. 2004). Lors de la désintégration de l'Uranium en d'autres éléments qui se désintègrent à leurs tours, une certaine radiation est émise capable de pénétrer les cellules et modifier les molécules nécessaires à un fonctionnement normal. Ces rayonnements ionisants se répandent dans les tissus de l'organisme et provoquent une excitation suivie par une ionisation des atomes et ruptures des liaisons chimiques qui endommagent les structures et les fonctions biologiques (CLEFS-CEA, 2003a, b).

2.8. Analyse des radionucléides

Plusieurs techniques d'analyses des radionucléides existent. Parmi ces techniques, on distingue la spectrométrie alpha utilisée pour identifier et quantifier les radionucléides émetteurs alpha, la spectrométrie beta pour les radionucléides émetteurs beta et la spectrométrie gamma pour les radionucléides émetteurs gamma.

La spectrométrie gamma est une technique de mesure nucléaire non destructive utilisée pour identifier les différents radionucléides via l'énergie des rayonnements gamma émis et quantifier leurs concentrations d'activité. Elle permet de capter les rayonnements nucléaires et de construire un histogramme de photons détectés, émis d'un échantillon étudié, en fonction de leurs énergies pendant une période donnée (Khandaker, 2011). A partir du spectre enregistré, les différents radionucléides pourront être identifiés dans l'échantillon étudié (analyse qualitative), ainsi que leurs différentes concentrations (analyse quantitative). Les principes de cette technique sont présentés dans le Chapitre 2.

3. Les Eléments Traces métalliques (ETM)

3.1. Définitions et généralités

Les éléments traces (ET) sont des éléments chimiques présents dans la croûte terrestre continentale en concentration individuelle inférieure à 0,1% (Baize 2009). Ces 80 éléments présents naturellement à l'état de trace dans le sol représentent moins de 0,6 % environ de la masse totale de la croûte terrestre, alors que les éléments majeurs au nombre de 12 (Ca, Mg, Fe, Si, Na, P, Ti, O, H, Mn, Al, K) représentent à peu près 99,4% de cette masse (Baize, 1997, 2006). Quand ces ET sont des métaux tels que : Cd, Pb, Ni, Cu, Cr, Zn et Hg, ils sont nommés ETM ou métaux lourds. Les métaux lourds sont un ensemble d'éléments chimiques de la table périodique, ayant une densité atomique relativement élevée, de plus de 5 g cm⁻³ (Lemière et al.

2001). Le terme de « métaux lourds » est substitué préférentiellement par la notion d' « Éléments Traces Métalliques » (ETM), puisque le concept des métaux lourds tend à associer des métaux toxiques (Zn, Cd, Cr, Cu et Pb) à des métalloïdes ou des éléments traces toxiques qui ne sont pas des métaux (*e.g.* de métalloïdes lourds : Se et As) (Gouzy et Ducos 2008).

3.2. Les sources

Plusieurs sources sont à l'origine de la présence d'ETM dans le sol, et peuvent être regroupées en deux classes : les sources naturelles, notamment le fond géochimique, et les sources anthropiques (**Figure 3**).

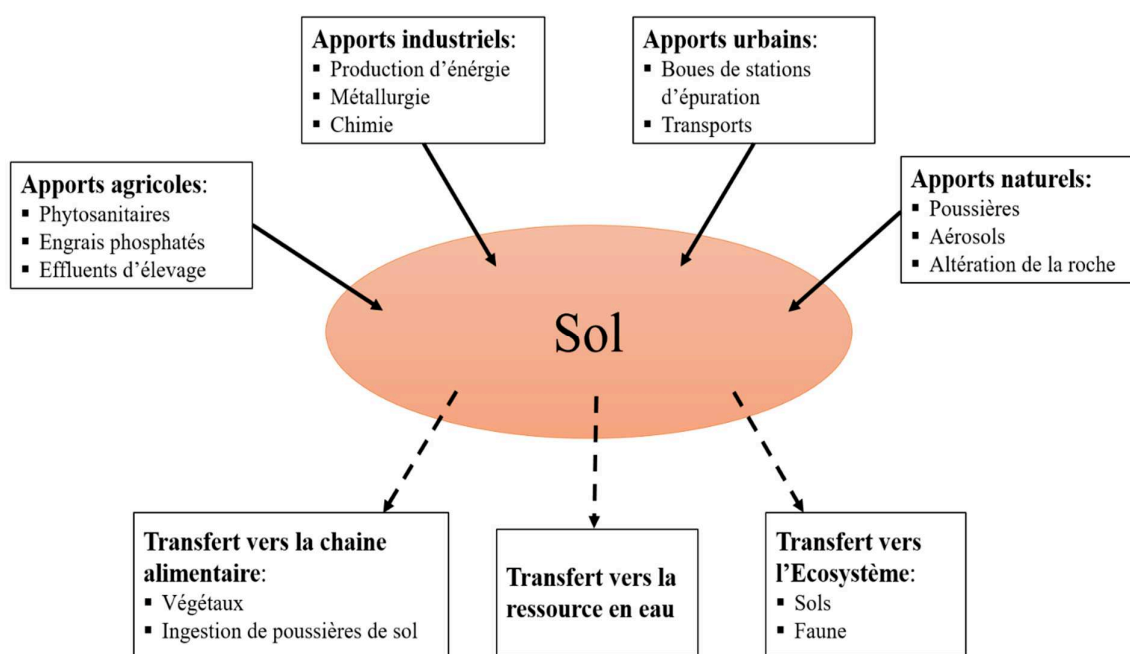


Figure 3. Les différentes sources d'émission et de transfert des ETM.

3.2.1 Fond géochimique

Les ETM se trouvent naturellement dans l'environnement à des concentrations variables en raison de la nature de la roche mère, son âge et sa localisation. Chaque type de roche mère, autre que les silicates, présente des teneurs bien marquées en ETM avec des variations plus ou moins prononcées pour chaque type. Les roches sédimentaires, par exemple, contiennent des quantités plus élevées en ETM, comme le Pb et le Cd, que d'autres roches comme les roches ignées magmatiques (Mar et Okazaki, 2012; Chauhan et al. 2013). Leur présence et leur distribution dans le sol résulte des phénomènes d'altération biogéochimique de la roche-mère et de processus pédologiques comme la formation des horizons, c'est ce qu'on appelle le fond

pédo-géochimique (Baize, 1997).

3.2.2. Sources anthropiques

L'origine anthropique présente une source majeure d'ETM menant à une pollution irréversible (Juste, 2000). La déposition des ETM et leur dispersion dans l'environnement via l'activité humaine, sont liées à plusieurs facteurs. Deux types de pollutions peuvent être distinguées, celles qui sont locales à proximité d'une usine (particules lourdes), et celles qui sont diffuses et concernent des zones plus éloignées de la source d'émission (particules fines).

Il s'agit des apports exogènes liés à des interventions humaines et provenant des industries (les industries métallurgiques), de l'urbanisme (décharge publique, lixiviats, transports, chauffages), de l'agriculture (épandage des boues de station d'épuration, fertilisants et certains traitements phytosanitaires des cultures) et des transports routiers (Zhang et Pu, 2011; Jiao et al. 2012; Defo et al. 2015). Une directive Européenne 98/70/CE du 13 octobre 1998 a imposé l'arrêt de la commercialisation du supercarburant plombé en Europe. Toutefois, les carburants plombés existent toujours au Liban, si bien qu'ils représentent la principale source de pollution par le Pb près des axes routiers avec les industries chimiques et métallurgiques (Sleiman, 2000).

La contamination des sols est une problématique environnementale majeure dans plusieurs pays. En Europe (Nziguheba et Smolders, 2008), dans plusieurs pays comme l'Angleterre, le Pays des Galles (Nicholson et al. 2003) et la France (Belon et al. 2012), on constate l'augmentation des teneurs en ETM dans les sols suite à l'application d'engrais, de boues d'épuration ou en raison de dépôts atmosphériques. Les deux dernières causes représentaient la source principale de la plupart des ETM, en particulier Zn, Cu et Pb, sur l'ensemble des terres agricoles en Angleterre et au Pays de Galles (Nicholson et al. 2003). Aussi, une étude effectuée dans 12 différents pays Européen a montré que l'apport en ETM via les engrais phosphatés était plus important que via le dépôt atmosphérique dans les sols agricoles européens pour Cd, As et Cr, contrairement au Zn, Ni et Pb qui proviennent majoritairement des dépôts atmosphériques (Nziguheba et Smolders, 2008).

La direction et la vitesse du vent jouent un rôle fondamental dans l'entraînement et la dispersion des ETM et radionucléides contenus dans la poussière. Au Liban, selon la rose des vents, la direction des vents dominants est vers le Nord-Est durant la majorité de l'année (Afif et al. 2008). Les particules rejetées par les automobiles et les camions de transports de matière première et peuvent être transportées par le vent et retomber en d'autres zones loin de la zone d'émission (El Samad et al. 2014). A proximité d'une usine d'engrais, la manipulation de la

matière première et le stockage de PG entraîne l'émission d'une poussière chargée en ETM qui sera déposée sur les sols (déposition sèche). En plus, les particules chargées d'ETM (Zn, Pb, Cd, Cu), provenant des industries métallurgiques, poussières de PG et autres, peuvent être déposées sur les végétations et le sol suite aux précipitations (déposition humide). Ces impuretés une fois accumulées dans le sol, peuvent être absorbées par les plantes et transférées dans la chaîne alimentaire.

3.3. Toxicité

Certains ETM sont nutritifs en faible quantité, essentiels pour l'écosystème et indispensables aux fonctions physiologiques et processus biologiques humains ; il s'agit des oligo-éléments (Mo, Co, Cu, et Zn) (Baize, 1997). Cependant, ces éléments peuvent devenir toxiques à des concentrations élevées, d'autres sont dangereux même à de très faibles doses (Cd, Ni, As, Pb et Hg) (Baize, 2009; Kassir et al. 2012). Les ETM, en fonction de leur forme chimique, de la durée d'exposition et de leur concentration, peuvent causer un effet nocif chez l'homme à différents degrés. Ils peuvent être accumulés dans les sols, absorbés par les plantes pour rentrer dans la chaîne alimentaire, bio-accumulés dans les organismes et enfin générer un risque majeur pour la santé humaine (Carvalho, 2006) et induire de graves pathologies (Mc Bride, 1994; Rajaie et al. 2006; Grant et al. 2010) (**Tableau 1**). La toxicité des ETM ne dépend pas uniquement de leurs concentrations dans l'écosystème, mais également de leur spéciation, qui est définie comme les formes physico-chimiques des ETM.

Tableau 1: Toxicité de quelques ETM (Mc Bride, 1994).

Métal	Cd	As	Hg	Pb
Demi-vie dans le corps humain	10-30 ans	10 jours	60 jours	30 jours
Dose Létale (mg kg ⁻¹)	60	120-200 (adulte) 2 (enfant)	10-60	11
Intoxication aiguë	Pneumonie Gastro-entérite	Hypotension Insuffisance Rénale	>10-42 mg kg ⁻¹ SNO, IRA, HTA	>60- 80 µg dl ⁻¹ Atteinte de fonction tubulaire rénale
Intoxication chronique	Anémie Elévation des SGOT, SGPT, γGT, PAL.	Diabète Cancer de peau et de poumons	>180 nmol L ⁻¹ Insomnie Amnésie	>40µg dl ⁻¹ Anémie HTA

L'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (International Agency for Research on Cancer ou IARC) a classé le Cd comme étant un élément cancérigène et génotoxique à des concentrations élevées dans le corps (IARC, 1993). Le Haut Conseil de la Santé Publique (HSCP, 2014) recommande une exposition au plus bas niveau possible pour éviter les effets

nocifs du Pb. Ces autorités de santé ont établi des seuils de vigilance en France pour les sols. Pour des teneurs en Pb dans les sols, supérieures à 100 mg kg⁻¹, une évaluation des risques sanitaires est nécessaire, alors que pour 300 mg kg⁻¹ et plus, un dépistage de l'intoxication chez les enfants est recommandé.

L'intoxication humaine peut se faire par plusieurs voies, principalement par l'ingestion des végétaux provenant des terrains fortement contaminés et l'ingestion accidentelle des sols et de poussières (Pelfrène et al. 2012; Augustsson et al. 2015; Barbillon et al. 2019). Les voies d'inhalation de la poussière dans l'air de la zone souillée par ces éléments ou l'absorption cutanée sont aussi considérées comme des voies possibles d'expositions (Sipter et al. 2008; Pelfrène et al. 2013; Warming et al. 2015). Lorsqu'un élément toxique est ingéré, la contamination des organes cibles se fait par le passage du tube digestif vers le sang. Ce passage est variable, dépendant de la forme chimique et du régime nutritionnel de l'intoxiqué (Hu, 2012). Une fois absorbés, la cinétique des différents polluants dépend de la capacité de diffusion, de la biotransformation, du degré de liaison aux protéines et aux ligands intracellulaires. Certains éléments comme le Cd et le Pb peuvent être filtrés par le glomérule et réabsorbés dans le tube contourné proximal, permettant leur accumulation dans le corps humain. Le mercure peut se fixer aux groupes sulfhydriles entraînant une modification de plusieurs systèmes enzymatiques (Hu, 2012). L'exposition chronique des organes mène à différents symptômes dépendants du métal absorbé. Certains organes ont la capacité de séquestrer et d'accumuler une concentration très importante d'ETM comme le rein, le foie et les os pour aboutir à des effets extrêmement graves pour la santé (Mc Bride, 1994; Hu, 2012).

3.4. Analyse des ETM

Différentes méthodes instrumentales peuvent être utilisées pour l'analyse des ETM, telles que la spectrométrie de masse à plasma inductif couplé (ICP-MS), la spectrométrie d'absorption atomique en flamme ou en four de graphite (SAA), la spectrométrie d'absorption à rayons X (XRF) et la spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif couplé (ICP-AES). La SAA est une technique d'analyse élémentaire souvent utilisée pour quantifier les ETM. Elle permet de qualifier par la longueur d'onde et quantifier les ETM à partir de l'absorbance. Le principe repose sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique UV-visible issu d'une lampe à une longueur d'onde déterminée, par les éléments à l'état atomique, les faisant quitter l'état fondamental vers un état excité. La concentration de l'élément d'intérêt est directement liée à

l'énergie lumineuse absorbée, quantifiée sous forme d'absorbance (A). Les principes de cette technique sont détaillés dans le Chapitre 2.

4. Le sol

4.1. Organisation

La « pédologie » est la science qui étudie la particularité, la formation et l'évolution du sol. Selon Baize (1997), le sol est la couche supérieure de la surface terrestre, représenté par le profil de sol ou « SOLUM », composé de plusieurs couches superposées de différentes caractéristiques, nommées « horizons » (**Figure 4**).

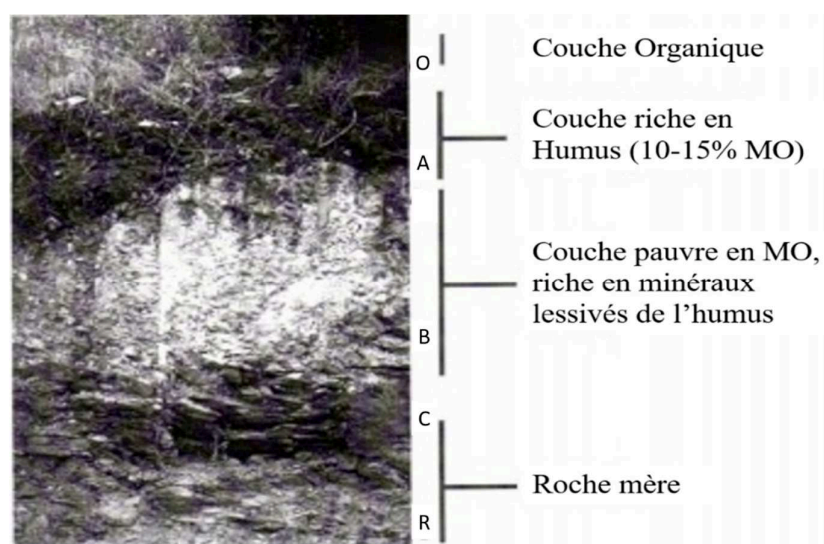


Figure 4. Exemple d'un Profil du sol (Baize, 1997)

Les horizons sont le résultat des processus de formation du sol à partir de la roche mère et sont désignés par O, A, B, C et R. Ils se différencient par leur taille, leur couleur, leur organisation, leur solidité et leur acidité. L'horizon O, « Humus » ou « Horizon de surface », contenant de la végétation, présente une couleur foncée due à son enrichissement en MO telles que les feuilles mortes et les organismes de surface. L'horizon A est généralement composé de sable, de limon et d'argile et d'une grande quantité de MO (10 à 15%). L'horizon B est formé sous les horizons O et A et est relativement enrichi en minéraux : aluminosilicates, carbonates, argile, sels et oxydes variés notamment de fer et d'aluminium. L'horizon C, dit « saprolite », est principalement constitué de substrat rocheux et de MO. L'horizon R est la couche de roche mère non altérée (Balasubramanian, 2017).

4.2. Constituants

Le sol est généralement constitué d'une phase gazeuse, d'une phase liquide et d'une phase solide dans laquelle on distingue une fraction organique et une fraction minérale (Baize, 1997). La phase gazeuse ou l'atmosphère du sol est composée d'air et d'autres gaz émis par l'activité du sol. La phase liquide ou solution du sol contient des substances solubles dissoutes dans l'eau comme les ions, colloïdes organiques (comme la matière organique dissoute MOD) et inorganiques. Ces substances proviennent de l'humification des matières organiques, de l'altération des roches et des apports humains. La phase solide du sol est constituée de la matière minérale et organique qui se divise en composants principaux résultant de la désagrégation de la roche mère (carbonates et silicates) et en composants secondaires néoformés (minéraux argileux, oxydes, hydroxydes...) provenant de l'altération de la roche mère par l'air, l'eau et l'activité biologique. La composition du sol en argile, limon et sable est définie à partir de la séparation en particules qui diffèrent par leur diamètre et également leur composition chimique ou leur minéralogie. Leur proportion détermine la texture du sol (**Figure 5**) représentée par le « triangle textural ».

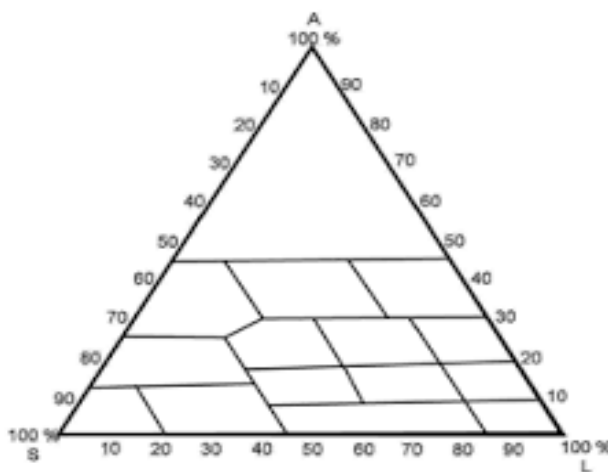


Figure 5. Triangle des textures d'Aisne n.2 (15classes) (Richer de Forges et al. 2008).

A côté de la matière minérale dans la phase solide du sol, on trouve la matière organique du sol (MOS⁴) (métabolisme du sol) qui provient des organismes vivants ou morts du sol et des résidus des animaux et v 130g 130taux (litière) qui vivent à la surface du sol. L'Humus est le principal

⁴ MOS : Matière organique du sol, en majeure partie solide (insoluble) par opposition à MOD, matière organique dissoute (dans la solution du sol).

composant de la matière organique du sol et peut être séparé en acides fulviques et humiques, les seconds étant de masse moléculaire plus élevée et pratiquement insolubles. Il contient des éléments principaux (O, N, H, C), des éléments secondaires (K, S, Ca, P, Mg et les oligoéléments) et provient de la transformation des matières animales et végétales par les microorganismes. Les constituants de la phase solide présentent des propriétés de surface, en particulier des charges, qui permettent une bonne capacité de rétention des ETM (Baize 1997).

4.3. Classification

Il existe différents critères de nominations pour les natures des sols. Le système de classification « World Reference Base for Soil Information – WRB » est celui suivi dans cette étude. Les sols sont classés en deux catégories différenciées par des suffixes (-ols) et (-ic) indiquant respectivement un niveau élevé et un autre inférieur, chaque catégorie comprenant des sols de différentes caractéristiques (Darwish et al. 2006).

4.3.1. Niveau élevé

Les sols de nature « Leptosols » sont superficiels, peu profonds (couche inférieure à 50 cm), présentent une teneur en gravier supérieure à 80 %. Les « Luvisols » sont formés lors du drainage de l'eau, suffisant à assurer une migration de l'argile de la couche superficielle pour s'accumuler dans une couche plus profonde comme l'horizon B. Ce type est bien riche en argile. Les « Fluvisols » sont constitués de différents éléments répartis d'une manière inégale : argile, gravier, MO. On dit « Anthrosols », quand l'origine du sol est d'une source humaine (*e.g.* utilisation prolongée des matériaux organiques). Les « Cambisols » sont des sols avec peu ou pas de différenciation de profil.

4.3.2. Niveau inférieur

La catégorie « Eutric » ne présente pas dans sa composition du calcaire. Cette nature est fertile et saturée en cations. Celle « Rendzic » présente 40 % de calcaire (CaCO_3) et n'est pas très sèche. Les sols « Lithic » ont une profondeur inférieure à 10 cm (*i.e.* c'est la partie inférieure de cette couche). Les sols « Hortic » sont à l'origine d'une source humaine. Les « Epigleyic » sont formés lors du drainage de l'eau en profondeur empêchant l'arrivée de l'air et formant des taches de différentes couleurs (hydromorphisme). Les « Calcic » sont les sols qui contiennent des teneurs en carbonate et calcium.

5. Devenir des ETM dans le sol

5.1. Rétention

Les ETM présents dans le sol arrivent à la surface, ou dans l'horizon de travail du sol, où ils ont tendance à s'accumuler, mais une fraction mobile peut aussi migrer avec la solution du sol, et une fraction phytodisponible peut être absorbée par les plantes. La rétention des ETM implique généralement le passage d'un ion métallique de la phase aqueuse à la phase solide. Elle peut se présenter sous trois formes de processus : l'adsorption, la précipitation et l'inclusion. Tous les mécanismes de rétention dépendent des affinités de liaisons entre l'élément et les constituants du sol, et des conditions physico-chimiques du milieu (Martinez et Motto, 2000). Leur devenir dans l'environnement est spécifique et largement variable pour chaque élément.

5.1.1. Adsorption ou complexation de surface

L'adsorption peut se définir comme l'ensemble des phénomènes réversibles de fixation d'un élément de la phase aqueuse à la surface de la phase solide (Bradl, 2004). La désorption est le phénomène opposé, où les éléments adsorbés se détachent du substrat pour rentrer dans la solution du sol. Ce phénomène est favorisé par la diminution de la concentration de ces éléments dans la solution du sol suite à leur passage dans les plantes (Huguet, 2009).

La phase solide, où les ETM présentent une forte fixation, correspond à différents constituants du sol, inorganiques comme les oxydes et hydroxydes d'aluminium et de fer, les carbonates, les phosphates, les minéraux argileux (Bradl, 2004) et la MOS. Tous ces composés présentent en effet une grande surface spécifique et/ou une forte densité de sites réactifs (Ge et al. 2000; Sposito, 2008). Les constituants de type oxydes et les substances humiques de la MOS possèdent des groupements de surface hydroxyles dont les protons peuvent être échangés avec d'autres cations. Les métaux ainsi que les adsorbants présentent des propriétés qui varient selon le couple métal-adsorbant dans lequel ils sont engagés. Ainsi, les oxydes de Mn et de Fe jouent un rôle important dans l'adsorption du Pb dans les sols par rapport à d'autres ETM (Co, Cu, Mn, Ni et Zn), mais cette adsorption est 40 fois supérieure avec les oxydes de Mn comparés aux oxydes de Fe (Hettiarachchi et Pierzynski, 2002). La MO joue également un rôle primordial dans le contrôle de la mobilité du Pb, elle peut l'immobiliser comme elle peut augmenter sa solubilité dans le milieu grâce à sa fraction dissoute (MOD) (Adriano, 2001). L'immobilisation du Pb par la MO se fait via des réactions d'adsorption spécifique ou de complexation par les groupements carboxyles. La **figure 6** distingue les différentes formes d'ETM.

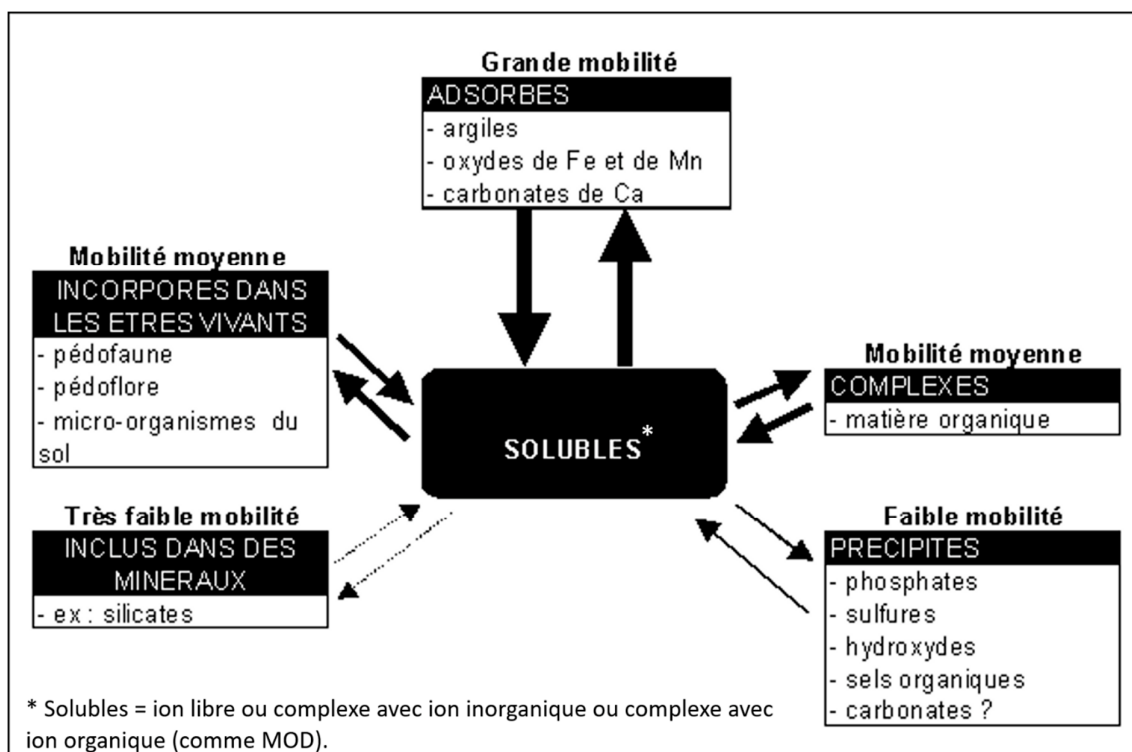


Figure 6. Distribution des ETM dans le sol (d'après Juste, 1995).

Du fait de la gamme de potentiel d'oxydoréduction courante dans l'environnement, les ETM se trouvent généralement sous forme de cations chargés positivement. Ils peuvent donc se lier à la surface de tout constituant, organique ou minéral, chargé négativement dans le sol. Lorsque cette liaison électrostatique agit seule, elle est aisément réversible et non spécifique, les ETM sont alors sous forme de cations « échangeables ». Au niveau moléculaire, ces cations sont entourés par une sphère de molécules d'eau, les molécules d'eau enrobant aussi les particules de sol, l'ETM forme un complexe de sphère externe avec la surface (Manceau et al. 2002). Des travaux ont montré que le Pb est soluble en milieu acide, alors que sa fraction échangeable est négligeable dans la plupart des sols. Le Pb est donc spécifiquement adsorbé sur les constituants du sol ou présent dans la phase aqueuse en fonction des conditions physico-chimiques (Dumat et al. 2001; Shahid et al. 2012).

On parle de chimisorption, plus communément d'adsorption spécifique, lorsque la liaison est plus puissante et moins réversible que la seule attraction électrostatique, impliquant des liaisons covalentes spécifiques ou de coordinations entre deux éléments de configuration électronique adéquate. Le métal forme un complexe avec un groupement de surface ayant le rôle de ligand, appelé complexe de sphère interne car les molécules d'eau ne séparent plus cation et ligand mais entourent l'ensemble (Manceau et al. 2002; Bradl, 2004). Les complexes se forment par

une liaison de coordination entre un atome « donneur », possédant au moins une paire d'électrons libres, et un atome ou ion métallique « accepteur », ayant au moins une orbitale vide. Certains groupements de surface inorganique, au contact de la phase aqueuse du milieu, jouent un rôle de ligand permettant la fixation des cations métalliques, comme par exemple les sites de surface des oxydes de fer ($>Fe-OH$). Comme on l'a évoqué précédemment, le Pb en particulier, peut s'associer spécifiquement aux oxydes de Fe et Mn (Hettiarachchi et Pierzynski, 2002). Le Pb présente aussi une grande affinité avec la MO, ce qui explique sa faible mobilité et sa fixation préférentielle sur l'horizon O riche en MO. Une étude sur la spéciation du Pb dans l'horizon de surface d'un sol de jardin, situé près d'une usine de production de Pb, a montré que le Pb était complexé par des groupements fonctionnels de MOS de type salicylate et catéchol (Manceau et al. 1996). Une synthèse axée sur les sols tropicaux, en général relativement pauvres en MO mais riches en oxydes, a conclu que les mécanismes de rétention dominants semblent être l'adsorption via un complexe de sphère externe pour les ETM Cd et Zn et l'adsorption par complexe de sphère interne pour le Cu et le Pb, notamment aux pH les plus élevés (Rieuwerts, 2007).

5.1.2. Précipitation, co-précipitation et dissolution

La précipitation est définie par le passage à l'état solide de solutés d'une solution. La co-précipitation est la précipitation simultanée d'un élément chimique et d'autres éléments formant des oxydes de fer, de manganèse, des carbonates de calcium, des phosphates, des sulfures, des minéraux argileux (Sposito, 2008). Les ETM précipitent sous forme de phosphates, carbonates, hydroxydes ou sulfures, lorsque le produit des activités des solutés dépasse dans la solution (Huguet, 2009). La précipitation est généralement favorisée par un pH basique car la concentration en solution des ions hydroxyde et carbonate, etc. augmente avec le pH. Ainsi avec l'augmentation du pH, la formation d'orthophosphate de Pb, d'hydroxypyromorphite de Pb, de phosphate de tétraplumbite et des carbonates de Pb dans les sols calcaires est possible, diminuant ainsi sa solubilité dans le milieu (Bradl, 2004). La précipitation a lieu quand les sites d'adsorption spécifique du sol sont saturés (Sposito, 2008). Le Pb présente une forte réactivité avec les oxydes de Fe, de Mn et la MO, mais est aussi susceptible de précipiter avec les phosphates (Hettiarachchi et Pierzynski, 2002). La dissolution est le phénomène inverse de la précipitation.

5.1.3. Substitution et inclusion

La substitution est un phénomène où un ion métallique vient substituer un ion de même charge

et même taille dans un réseau cristallin lors de sa formation (Huguet, 2009).

L'inclusion se définit comme un phénomène de piégeage mécanique lors duquel un ETM, sous sa forme solide ou dissoute est inclus dans les pores du sol. Dans une étude sur les sols contaminés par les poussières d'une fonderie pyro-métallurgique de Pb, la majorité des particules de Pb ont été piégée dans le sol en raison de leurs faibles diamètres, inférieurs à 5 μm . (Huguet, 2009).

5.2. Mobilité

5.2.1. Définition

On désigne généralement par « mobilité » d'un élément dans le sol sa capacité à migrer d'un compartiment, où il est maintenu avec une certaine énergie (phase solide) vers un autre où il est retenu avec moins d'énergie (en particulier la phase aqueuse ou solution du sol), avant d'être absorbé par les êtres vivants (Juste, 1988; McLaughlin et al. 2000). Plus un élément est capable de se déplacer dans le sol, plus il est susceptible d'être biodisponible, c'est-à-dire d'être absorbé par un organisme vivant et éventuellement être toxique (Smical et al. 2008). La mobilité des éléments chimiques dépend des propriétés du sol, de la nature de l'élément mais également des interactions entre l'élément et les différents compartiments du sol (**Figure 7**) (Baize, 1997; Sirven, 2006).

Localisation	Mobilité		
	Immuable	Peu mobile	Très mobile
Solution			Dissous
Minéraux argileux		Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexes à sphère externe)
Oxydes et hydroxydes de Fe, Al, Mn	Métaux à l'intérieur des réseaux cristallins	Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexes à sphère externe)
Carbonates	Métaux à l'intérieur des réseaux cristallins	Métaux à la surface des réseaux cristallins	
Substances humiques		Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexes à sphère externe)

Figure 7. Localisation et mobilité des ETM dans le sol (Sirven, 2006)

5.2.3. Evaluation de la mobilité

Une première approche pour caractériser la mobilité d'un ETM consiste à prélever et analyser

la solution du sol, ce qui est parfois possible in situ, ou à défaut, dans des dispositifs de type colonnes (Giesler et al. 1996). Mais lorsqu'on veut caractériser la mobilité en partant d'un échantillon solide prélevé, et qu'on vise plusieurs compartiments, on a recours à des prélèvements d'échantillons de sols à différentes profondeurs, suivis d'analyses totales ou d'extractions chimiques à l'aide des réactifs chimiques.

Il existe deux types d'approches extractives chimiques pour évaluer la ou les fractions mobiles des ETM : les extractions simples sélectives (Manouchehri et al. 2006; Madrid et al. 2007; Hooda, 2010; Voyslavov et al. 2013; Unver et al. 2013; Waterlot et al. 2017) et les extractions séquentielles (Kassir et al. 2012; Qasim et Motelica-Heino, 2014; Matong et al. 2016). Les protocoles d'extractions simples consistent à utiliser un seul réactif, tel qu'un agent complexant organique (EDTA ou acide éthylène-diamine-tétra-acétique (Manouchehri et al. 2006), DTPA ou acide diéthylène-triamine-penta-acétique), ou un acide dilué (acide acétique ou acide chlorhydrique), ou enfin une solution saline non tamponnée (BaCl_2 , CaCl_2 , NaNO_3 , NH_4NO_3) (Zhu et al. 2012; Omaka et al. 2015). Les extractions simples avec l'EDTA sont les plus utilisées en raison de la puissance de l'agent chélateur, c'est-à-dire sa capacité à former des complexes stables avec les ETM (Omaka et al. 2015). Certaines études ont montré qu'il existe des corrélations entre les quantités de métaux, tel que Cu et Pb extraites par EDTA du sol et celles présentes dans les végétaux (Meers et al. 2007). D'autres tendent à montrer que les teneurs en ETM tels que Cd, Zn et Ni extraites par EDTA ne sont pas corrélées avec celles phytodisponibles en raison de la demande insuffisante de la plante pour déplacer tous les ETM potentiellement biodisponibles du sol vers sa solution (Sterckeman et al. 2006; Meers et al. 2007). Les extractions séquentielles telles que définies dans le protocole BCR (Bureau Commun de Reference) (Sungur et al. 2014; Manouchehri et al. 2014) ou dans celui de Tessier (Tessier et al. 1979; Jena et al. 2013) consistent à soumettre successivement un échantillon à des réactifs de plus en plus agressifs. Ainsi, la méthode de Tessier divise les concentrations totales d'ETM en cinq fractions : échangeables, liés aux carbonates, liés aux oxydes, liés à la MO et résiduelle.

5.2.4. Paramètres physico-chimiques du sol influençant la mobilité

Chaque élément présente une particularité de distribution et de mobilité dans le sol suivant les conditions du milieu. La mobilité des ETM dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques du sol, parmi lesquels : le pH, le potentiel redox, la teneur en MO, en argile, en oxydes et en phosphates (Osakwe et Okolie, 2016; Olayinka et al. 2017).

5.2.4.1. pH du sol

Le potentiel Hydrogène ou l'acidité du sol est un facteur essentiel impactant la mobilité et la biodisponibilité potentielle des ETM. L'équation (E₄) exprime le pH en fonction de l'activité du proton H⁺ dans le milieu, généralement aqueux :

$$(E_4) \quad \text{pH} = -\log [H^+]$$

Le comportement des éléments chimiquement stables sous forme de cations tels que Cd, Pb, Cu, Ni et Zn est fortement dépendant du pH, avec une solubilité qui augmente quand le pH diminue. Une réduction du pH de la solution du sol accroît la concentration en protons (H⁺), qui permettent la dissolution des minéraux (carbonates, phosphates et oxydes) et entrent en compétition avec les cations métalliques adsorbés sur les sites fixateurs de la phase solide du sol (MOS, argile). Ces deux actions provoquent la libération des ETM dans la phase aqueuse (désorption). Par ailleurs, certains éléments comme Pb demeurent moins mobiles par rapport à d'autres comme Zn et Cd (Deneux-Mustin et al. 2003; Wragg et al. 2011). Cu et Pb sont des ETM qui ont une très forte affinité pour les MOS, où ils forment des complexes de sphère interne (Basta et al. 2005). Ces auteurs ajoutent que cette adsorption par les MOS diminue à pH acide moins nettement que l'adsorption sur les oxydes.

Un pH basique favorise la précipitation ou co-précipitation d'oxy-hydroxydes métalliques, mais aussi des ions carbonates et phosphates avec des ETM comme le Pb, diminuant ainsi leurs mobilités. Quand la solubilité des ETM cationiques diminue aux pH élevés, ils peuvent s'adsorber sur des surfaces d'argiles ou d'oxydes du fait de leurs sites à charge variable (Bradl et al. 2004). Un pH élevé favorise également la formation de complexes Pb-MOS (substances humiques) (Manceau et al. 1996). Un pH élevé permet aussi l'adsorption des cations libres et leur complexation les rendant moins mobiles dans le milieu. Inversement, les éléments-traces stables dans le sol sous formes d'oxy-anions, tels que l'As et le Se, seront plus mobiles dans des conditions de pH basique (Deneux-Mustin et al. 2003, Marseille et Denot, 2007; Violante, 2013). Une augmentation du pH permet en effet d'accroître le nombre d'hydroxydes, qui entrent en compétition avec les oxy-anions et provoquent leur libération dans la phase aqueuse.

5.2.4.2. Matières organiques

Les sols les plus riches en argiles, en carbonates, en oxydes et en MO, retiennent davantage les ETM que les sols pauvres en ces constituants (Bradl, 2004). Des études spectroscopiques infrarouges montrent l'adsorption de certains ETM sur la MOS, grâce aux groupements carboxyles, phénoliques et thiol (-COOH, -C₆H₅OH, -SH), qui mène à leur complexation et

entraîne leur rétention et leur accumulation dans le sol. Les métaux acides mous (Cd^{2+} et Hg^{2+}) préfèrent des ligands de bases molle (thiol), les métaux acides durs (Fe^{3+} et Mn^{2+}) préfèrent les ligands de bases dures (OH et COO), les autres acides limites (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+}) forment des complexes avec une base faible ou forte (Essington, 2004). Leur rétention sera réduite ou supprimée lors de la transformation de la MO en MOD (MO dissoute) qui les remet en solution. La complexation des ETM par la MOS augmente avec le pH car les ETM se lient préférentiellement aux groupes fonctionnels ionisés formés à pH basique (Basta et al. 2005). Le Pb et le Cu sont considérés comme étant des métaux peu mobiles, par rapport à d'autres ETM, en raison de leur grande affinité pour la MOS et de la formation de complexes de surface avec les oxydes métalliques en sphère interne. La formation de ces complexes réduit ainsi leur solubilité et mobilité dans le sol, ce qui explique leur concentration relativement faible dans les solutions des horizons supérieurs des sols, riches en MO (Badawy et al. 2002; Basta et al. 2005; Jaradat et al. 2006; Nasreddine et al. 2010). Cependant, leur mobilité peut croître avec le pH en raison de leur aptitude à former des complexes Cu ou Pb-MOD en solution dans les horizons générant cette MOD (Basta et al. 2005; Ashworth et Alloway, 2008).

5.2.4.3. Substances anioniques

Les substances anioniques telles que les phosphates, les carbonates et les sulfites ont une capacité de précipiter avec les ETM cationiques. Cette rétention est d'autant plus importante avec l'augmentation du pH. Le Pb présente une forte réactivité avec les oxydes de Fe, de Mn et la MO mais est aussi susceptible de précipiter avec les phosphates plus particulièrement les pyromorphites (Hettiarachchi et Pierzynski, 2002; Li et al. 2014). Pourtant, des études ont montré que des teneurs importantes en MO dans des sols de jardin et des sols contaminés réduisaient la fraction extractible du Pb, mais les fortes concentrations en phosphate n'ont pas eu cet effet malgré la formation de phosphates de Pb insolubles (Mc Bride, 2016). D'autres ont trouvé qu'avec l'augmentation du pH, une formation d'orthophosphate de Pb, d'hydroxypyromorphite de Pb, de phosphate de tétraplumbite et des carbonates de Pb dans les sols calcaires est possible, diminuant ainsi la solubilité du Pb dans le milieu (Bradl, 2004).

5.2.4.4. Oxydes de Fe, Mn et Al

Les oxydes de Fe, Mn et Al sont des constituants puissants de rétention des ETM dans le sol (Scheckel et Ryan, 2004; Basta et al. 2005). Cette adsorption d'ETM sur la surface des oxydes est pH dépendante. Des travaux ont montré que les oxydes de Fe et Mn avaient une capacité d'adsorption plus importante que celle des oxydes d'Al et d'autres minéraux comme l'argile (Brown et Parks, 2010). Des analyses faites sur la spectrométrie à rayons X, ont montré la forte

liaison de Pb, Cu, Co, Cr, Mn, Ni et Zn sur la surface de ces oxydes en formant des complexes de surface à sphère interne et des précipités en surface de ces hydroxydes (Brown et Parks, 2010; Sparks, 2001).

5.2.4.5. Potentiel Redox

Le potentiel redox (Eh) est une grandeur thermodynamique qui mesure le pouvoir oxydant ou réducteur d'un milieu. En ces conditions oxydantes, la mobilité des ETM est réduite par complexation de surface avec les oxy-hydroxydes de Fe et Mn (Deneux-Mustin et al. 2003). Inversement, la diminution du potentiel entraîne une dissolution de ceux-ci en conditions réductrices avec libération d'ETM associés (Cambier et Charlatchka, 2000).

5.2.4.6. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est la concentration en charges négatives présentes dans le sol et susceptibles d'adsorber des cations. Certains constituants minéraux comme les phyllosilicates possèdent une charge négative sur leur surface permettant aux métaux cationiques d'être adsorbés (Kabata-Pendias, 1993). A pH basique, la CEC « permanente », due aux charges dans le réseau des argiles, ne change pas. Alors que, la part de CEC « variable » augmente quand le pH augmente. Cette CEC « variable » est due aux sites de type Fe-OH ou Al-OH, qui deviennent davantage négatifs à pH basique ((Fe-O)⁻ ou (Al-O)⁻). Par conséquent, les ions H⁺ ne sont plus en compétition avec les cations métalliques adsorbés, tel que le Pb²⁺, d'où une diminution de la mobilité (Chaignon, 2001).

5.2.5. Microorganismes

Les microorganismes jouent un rôle dans le transport des métaux vers la phase liquide du sol et donc favorisent leur disponibilité (Schlieker et al. 2001). Dans la rhizosphère, les activités microbiologiques et biochimiques sont intenses au niveau des racines de plantes, considérées comme l'interface des interactions microorganisme-sol-plante (Hartmann et al. 2008; Duquette, 2010). Ces racines sont capables de sécréter des acides et extraire les métaux du sol vers les plantes (Chaignon, 2001). Les bactéries peuvent ainsi sécréter des composés acides, tels que les acides carboxyliques, phénoliques, sulfuriques et nitriques, qui vont acidifier le sol et par la suite augmenter la mobilité des métaux. Certaines bactéries chimiolithotrophes, comme les *Thiobacillus* et *Galionella*, peuvent dissoudre les silicates, les oxydes, les sulfures et les phosphates, libérant ainsi les ETM.

6. Devenir des Radionucléides dans le sol

Le devenir des radionucléides dépend de leur nature et de leur forme initiale, qui varie elle-même en fonction de la source, des conditions d'émission, et généralement des propriétés des phases porteuses des radionucléides. Les vecteurs de grande taille se déposent à proximité du lieu d'émission tandis que ceux de petite taille peuvent être transportés sur de longues distances par le vent et finissent par se déposer et s'accumuler dans le sol, constituant une source de radioactive diffuse. Des études de Von Gunten et Benes (1995), ont conclu que la mobilité des radionucléides dépend fortement des charges.

6.1. Rétention

La concentration en argile, en MO et en MOD, ainsi que la CEC, le potentiel redox et le pH jouent un rôle important dans l'immobilisation des radionucléides dans le sol (Iurian et al. 2015, 2016; Saint-Fort, 2018). La charge électrostatique générée par la radioactivité contribue aux interactions de surface entre les particules et les surfaces environnementales (Runde, 2002). La rétention des radionucléides se produit sous forme d'adsorption physique (physisorption) ou chimique (chimisorption). Elle est basée sur la force d'attraction entre les molécules, atomes ou ions de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Bassot et al. 2001; Saxena et al. 2006). Les différents mécanismes de rétentions sont : l'échange ionique par l'attraction électrostatique, la physisorption par d'autres forces telles que les forces de van der Waals, chimisorption ou adsorption spécifique mettant en jeu des complexes de coordination (Saint-Fort, 2006).

6.1.1. Echange ionique

L'échange ionique est généré par la force d'attraction qui maintient la neutralité. Les radionucléides possèdent des charges électriques qui interagissent avec les surfaces de charge opposée permettant leur rétention (Walker et al. 2010; Kim et al. 2015). Lors de ce mécanisme, les radionucléides ioniques se font concurrence pour les sites d'échange : un ion précédemment adsorbé avec une affinité relativement faible pour le site peut être déplacé par un ion libre de charge supérieure ou affinité plus forte (Dyer et al. 2000). Ce processus est réversible en réponse aux changements de pH et en concentrations des contaminants (Chen et al. 1997). Les minéraux comme la calcite et la dolomite ont été démontrés comme des substances de forte rétention par échange ionique avec le thorium indépendamment des variations du pH (Choppin et Morse, 1987).

6.1.2. Physisorption

Ce type d'interaction électrostatique est effectué par des forces physiques de type liaisons de

van der Waals entre deux molécules. Ce type de rétention est un instantané et réversible.

6.1.3. Chimisorption

La chimisorption est la formation directe d'interaction chimique d'un radionucléide avec un adsorbant. Elle peut se produire même à des concentrations faibles en adsorbats.

6.2. Mobilité

6.2.1. L'Uranium

L'Uranium est un métal lourd radioactif présent dans la nature à l'état naturel. Il est présent dans les différentes roches de l'écorce terrestre et les sols, plus précisément dans les phosphates, certains granites et certaines roches ignées (Bonin et Blanc, 2001). Les formes majoritairement présentes dans l'environnement sont caractérisées par les états d'oxydations U(IV) et U(VI), qui sont étroitement liés aux conditions d'oxydo-réduction du milieu. En conditions réductrices, il est peu soluble et en milieu oxydant, il se trouve essentiellement sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} qui est sa forme la plus stable et la plus mobile (Yanagisawa et al. 2000). Sous cette forme il se complexe très facilement avec la MO des sols, ou s'adsorbe sur les surfaces minérales des sulfates, phosphates, oxy-hydroxydes de fer et carbonates (Gascoyne, 1992; Colle et al. 2001). En conséquence, il se retrouve plus accumulé dans les horizons de surface riches en matières organiques (IRSN, 2001; Payne et Edis, 2012).

6.2.2. Le Thorium

La mobilité du thorium dans les sols peut être favorisée par la formation de complexes avec les fluorures, les phosphates et les hydroxydes (Anderson et al. 1982; Lin et al. 1996). Il peut s'adsorber avec une forte affinité sur les acides humiques et fulviques (Olofsson et Allard, 1983; IAEA, 2010). La complexation du thorium avec la MO, les argiles et les oxydes, limite la mobilité et la biodisponibilité de celui-ci. A pH acide, le Thorium forme un complexe fort avec les oxydes de fer, les acides fulviques et humiques.

6.2.3. Le Radium

Le radium est un métal alcalino-terreux peu mobile dans les sols en raison de sa forte affinité pour la phase solide du sol. Il a tendance à se fixer sur la MO et sur les minéraux argileux. La formation de complexes de radium avec l'ion chlorure le rend très mobile sous cette forme. Au contraire, les ions sulfates inhibent son transport en raison de la co-précipitation de sulfate de radium conjointement à celle du sulfate de Baryum. Le radium se trouve également dans les sites interstitiels des cristaux ou incorporé dans les carbonates (Ku, 1972). Des études,

effectuées sur les sols aux environs de la rivière de Cauvery en Inde, ont montré que les minéraux argileux comme la kaolinite étaient corrélés avec la concentration d'activité des radionucléides comme le ^{232}Th , ^{226}Ra et le ^{40}K (Kaliprasad et al. 2018).

6.2.4. Le Plomb

Etant un descendant du radon gazeux, le plomb se trouve en quantités importantes fixé aux particules atmosphériques, qui retombent à la surface des sols par dépôts humides ou secs (Saby et al. 2006). Sa concentration décroît avec la profondeur des sols (Gaffney et Marley, 2007). Les isotopes de Pb permettent d'identifier les sources naturelles ou anthropogéniques du Pb dans les différents compartiments de l'environnement (Goix et al. 2015).

7. Biodisponibilité

Selon la norme EN ISO 17402 (2011), la biodisponibilité est « *le degré auquel des substances chimiques présentes dans le sol peuvent être absorbées ou métabolisées par un récepteur humain ou écologique, ou être disponibles pour une interaction avec les systèmes biologiques* » (Dabin et al. 2012). Selon la norme EN ISO 17402 (2008), elle peut comporter 3 phases :

- La disponibilité environnementale qui se définit par la fraction du contaminant potentiellement disponible pour des organismes résultant des processus physico-chimiques de désorption.
- La biodisponibilité environnementale où l'aptitude des substances chimiques présentes dans le sol à passer vers un organisme vivant végétal, animal ou bactérie.
- La biodisponibilité toxicologique est la fraction de la dose ingérée capable d'atteindre les organes cibles avec un effet toxique.

Lorsque les éléments présents dans le sol sont absorbés par les plantes, ils sont qualifiés de phytodisponibles. Les ETM peuvent être absorbés par la plante via deux mécanismes : transfert racinaire et absorption foliaire. Pour évaluer le facteur de transfert « sol-plante », il faut considérer qu'au moins une fraction de l'ETM présent dans le sol peut être disponible pour la plante (Denaix, 2007). La quantité absorbée par les racines dépend de la concentration, de la mobilité et de la spéciation de l'ETM dans la solution du sol (Patra et al. 2004). Comme évoqué auparavant, plusieurs paramètres physico-chimiques du sol peuvent influencer ce facteur et par la suite influencer la biodisponibilité potentielle des ETM (Uwah et al. 2011). Ce facteur de transfert est donné par l'équation suivante (E_5) (Durand et al. 2015) :

$$(E_5) \quad \text{TF} = C(\text{végétaux}) / C(\text{sol})$$

Avec : TF : le facteur de transfert du sol vers la plante

C (végétaux) : concentrations des ETM dans les feuilles ou les racines (poids sec)

C (sol) : concentrations des ETM dans le sol

Une norme internationale NF EN ISO 17402 (2011) (Dabin et al. 2012) donne des lignes directrices pour la sélection et l'application des méthodes permettant de simuler le mécanisme du transfert sol/plante et prédire la biodisponibilité environnementale dans les sols et les sédiments à l'aide des extractions chimiques simples ou séquentielles déjà évoquées dans le paragraphe 5.2.3.

8. Bioaccessibilité

Les évaluations de risques sanitaires considèrent généralement que la concentration totale d'une substance dans le sol, ingérée par un individu, atteint ses organes cibles et génère des effets toxiques. Cependant, des études *in vivo* montrent que seule une fraction, appelée fraction bioaccessible, parvient à atteindre le sang (Ruby et al. 1996). La fraction bioaccessible est la dose maximale d'une substance ingérée dissoute dans le tractus gastro-intestinal et donc susceptible d'être biodisponible et d'engendrer un effet toxique (Dabin et al. 2012). D'après la norme ISO/TS 17924 et EN ISO 17402, la bioaccessibilité est directement liée à l'évaluation de l'exposition humaine et associée à la disponibilité environnementale. La **figure 8** montre les différentes étapes du parcours d'une substance chimique, initialement présente dans le sol, pouvant être solubilisée dans le tractus gastro-intestinal après ingestion (fraction bioaccessible), capable ensuite d'entrer dans la circulation sanguine et d'atteindre enfin les organes cibles et d'exercer potentiellement un effet toxique (fraction biodisponible).

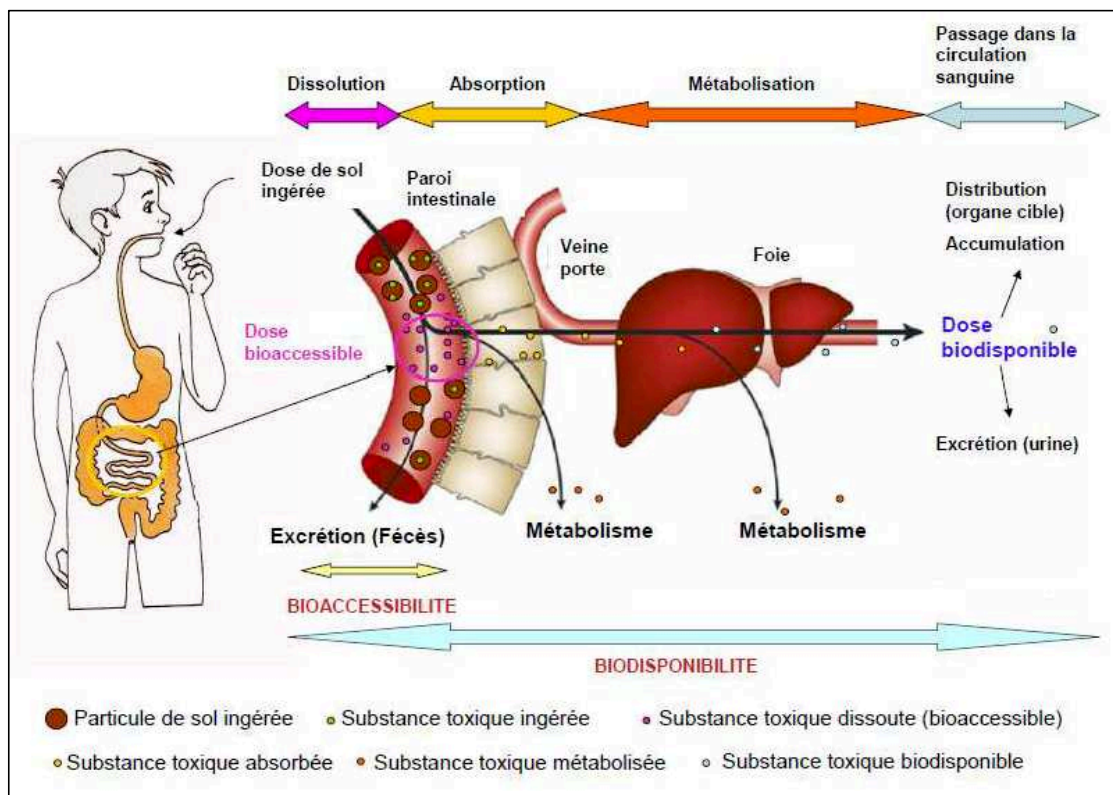


Figure 8. Notion de biodisponibilité et bioaccessibilité (Dabin et al. 2012)

Il existe différents tests *in vitro* pour la mesure de la bioaccessibilité : les tests chimiques simples, les tests physiologiques simples et les tests physiologiques avec analogues gastro-intestinaux. Les tests chimiques simples, comme le test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), sont appliqués sur la phase gastrique en utilisant des réactifs chimiques inorganiques tel que l'acide chlorhydrique sans aucune mise en condition physiologique (Yu et al. 2014). Les tests physiologiques simples, comme RBALP (Relative Bioaccessibility Leaching Procedure) (Minca et al. 2013) ou SBET (Simplified Bioaccessibility Extraction Test) (Yu et al. 2014), sont également constitués d'une seule phase (la phase gastrique) en utilisant des réactifs chimiques tels que la glycine, les phosphates et l'acide chlorhydrique, mais une seule condition physiologique est appliquée, celle de la température corporelle (37°C). Les tests physiologiques avec analogues gastro-intestinaux, sont constitués de plusieurs phases (salivaire, gastrique et/ou intestinale) et utilisent différents réactifs complexes correspondant à des analogues gastriques (acides) et intestinaux (enzymes et sels biliaires). Parmi ces méthodes on trouve la méthode BARGE (Bioaccessibility Research Group of Europe) (Waterlot et al. 2017), PBET (Physiologically Based Extracted Test) (Ruby et al. 1996), SBRC (Solubility / Bioavailability Research Consortium) (Li et al. 2015), IVG (In Vitro Gastro-intestinal) (Li et al. 2014), qui sont mises en place pour estimer la fraction bioaccessible

des polluants pouvant être solubilisés dans le tractus gastro-intestinal et pouvant induire un effet toxique par leur biodisponibilité (Oomen et al. 2002). La détermination de la bioaccessibilité (BA) gastrique et intestinale est calculée par l'équation suivante (E₆) :

$$(E_6) \quad BA (\%) = \text{Concentration } in \text{ vitro } (mg \text{ kg}^{-1}) / \text{Concentration totale } (mg \text{ kg}^{-1}) \times 100$$

Dans cette étude, la technique PBET, simulant les deux phases du système gastrique et intestinal, a été choisie pour l'estimation de la bioaccessibilité du Pb dans les échantillons de sols et de plantes (Drexler et Brattin, 2007). Cette technique a été considérée comme un bon indicateur de la bioaccessibilité orale du Pb, après la confirmation par des tests *in vivo* (Ruby et al. 1996). Des études faites par Bruce et al. (2007) ont montré une corrélation significative entre les valeurs de bioaccessibilité pour l'As et le Pb par la méthode PBET et les valeurs biodisponibles pour les rats et les bovins, montrant que ce test pourrait être utilisé en alternative aux modèles *in vivo* pour l'évaluation de la bioaccessibilité. Un autre avantage de cette technique correspond à la simplicité du protocole comparée à d'autres approches *in vitro*.

9. Risques pour la santé humaine

9.1. Paramètres radiologiques

Pour évaluer les risques sanitaires relatifs à la présence des radionucléides dans l'environnement, il est fréquent de mesurer plusieurs paramètres de risque radiologique, tels que : le débit de dose absorbée, la dose efficace annuelle, l'indice de risque externe et l'activité de Radium équivalent.

9.1.1. Débit de Dose Absorbée

Le débit de dose absorbée (D), exprimé en nGy h⁻¹, est défini comme la quantité d'énergie émise par les rayonnements ionisants et déposée dans la matière et absorbée par unité de masse. Il est estimé à 1 mètre au-dessus du sol à partir de la concentration d'activité des radionucléides émetteurs gamma dans le sol (UNSCEAR, 1993, 2000; Ravisankar et al. 2015). Le débit de dose absorbé total est calculé suivant l'équation suivante (E₇) :

$$(E_7) \quad D = 0,427 A_{Ra} + 0.604 A_{Th} + 0,0417 A_K + 0,03 A_{Cs}$$

Avec : A_{Ra}, A_{Th}, A_K et A_{Cs} : les concentrations des activités du ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K et ¹³⁷Cs, respectivement dans les échantillons de sol (Bq kg⁻¹).

Environ 99% de la dose totale calculée provient du rayonnement des radionucléides naturels.

9.1.2. Dose Efficace Annuelle

La dose efficace annuelle (E) reçue par la population, exprimé en $\mu\text{Sv an}^{-1}$, est donné par l'équation suivante (E₈) (UNSCEAR, 2000, Jibiri et Adewuyi, 2008) :

$$(E_8) \quad E = T.f.Q.D.\varepsilon$$

Avec : T : le temps en secondes (8760 sec an^{-1})

f : le facteur de pondération ou d'occupation qui implique 20% du temps moyen passé à l'extérieur sur les sites (0,2).

Q : le quotient de la dose efficace et du débit de dose absorbée dans l'air (0.7 Sv Gy^{-1}).

D : le débit de dose absorbée dans l'air (nGy h^{-1}).

ε : le facteur de conversion du nano (10^{-9}) en micro (10^{-6}).

9.1.3. Indice de risque externe

Afin d'estimer les risques sanitaires de la radioactivité terrestre des radionucléides (^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K), on évalue leur activité par une seule quantité qui est l'indice de risque. L'objectif principal est de limiter la dose de rayonnement ionisant à la dose maximale autorisée, 1 mSv an^{-1} , pour que le risque soit négligeable (UNSCEAR, 2000). L'indice de risque externe, en mSv an^{-1} , est calculé suivant UNSCEAR (2000) (E₉):

$$(E_9) \quad H_{\text{ex}} = A_{\text{Ra}}/370 + A_{\text{Th}}/259 + A_{\text{K}}/4810$$

Avec : H_{ex} : l'indice de risque externe (mSv an^{-1}).

A_{Ra} , A_{Th} et A_{K} : les concentrations des activités du ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K , respectivement dans les échantillons de sol (Bq kg^{-1}).

9.1.4. L'activité de Radium équivalent

Sachant que la distribution des radionucléides naturels dans le sol n'est pas uniforme, l'homogénéisation de l'exposition au rayonnement est définie par l'activité de Radium équivalent. L'équivalent en Radium définit généralement l'exposition due au rayonnement gamma en Bq kg^{-1} (UNSCEAR, 2000) et est calculé par l'équation suivante (E₁₀) :

$$(E_{10}) \quad R_{\text{aeq}} = A_{\text{Ra}} + 1,43 A_{\text{Th}} + 0.077 A_{\text{K}}$$

Avec : R_{aeq} : L'activité du Radium équivalent (Bq kg^{-1}).

A_{Ra} , A_{Th} et A_K : les concentrations des activités du ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K , respectivement dans les échantillons de sol ($Bq\ kg^{-1}$).

9.2. Evaluation quantitative du risque sanitaire du Pb

L'exposition des humains aux différents types de polluants se fait par plusieurs voies, telles que l'ingestion, l'inhalation et l'absorption cutanée. Dans cette étude, les deux voies d'inhalation et d'absorption cutanée sont considérées négligeables et les évaluations ne concernent que la voie d'ingestion de sol et de plante (Warming et al. 2015; Pelfrène et al. 2013; Sipter et al. 2008). La méthode d'évaluation des risques basée sur des calculs du quotient de danger (HQ) est une des méthodes d'estimation du risque sanitaire lorsque l'exposition par ingestion est considérée (USEPA, 2007). Il s'agit de l'approche de référence utilisée dans la méthodologie nationale des sites et sols pollués en France (MTES, 2017) pour quantifier le risque sanitaire lié à l'ingestion de sol et des produits cultivés sur des sols contaminés. Un HQ qui est le ratio entre la dose journalière ingérée sur la valeur toxicologique de référence sera calculé pour les deux voies d'ingestion de sol et de *Dittrichia viscosa*. La somme des deux quotients de danger donne une estimation de risque pour un scénario d'exposition donné. Deux scénarios maximalistes sont construits à partir des données de terrain. Pour chaque scénario deux quotients de danger (HQ) et (BHQ) seront calculés chacun correspondant à l'ingestion de la concentration totale du Pb et à l'ingestion de sa fraction bioaccessible estimée dans des conditions *in vitro*. Des études menées dans les banlieues d'Ile-de-France fortement contaminées en Pb (Barbillon et al. 2019) et d'autres proches d'une ancienne fonderie Metaleurop (Pelfrène et al. 2013) montrent que les enfants jardiniers sont plus touchés par la pollution que les adultes et que cette contribution est principalement liée à l'ingestion de sol et non pas à la consommation de plantes.

Chapitre 2 : Matériel et Méthodes

La planification de la stratégie d'échantillonnage ainsi que la préparation des échantillons de sols et de plantes, essentiels dans le développement du plan de travail, sont présentées dans ce chapitre. Afin de comprendre le comportement des radionucléides et du Pb dans le sol, les paramètres physico-chimiques sont mesurés. Les techniques d'analyses des différents éléments sont également présentées dans ce chapitre.

1. Echantillonnage

1.1. Localisation de la zone d'étude

La zone d'échantillonnage se situe à Selaata, près de la côte méditerranéenne dans la province Nord du Liban, à proximité des zones résidentielles et agricoles et autour d'une usine d'engrais chimiques, considérée comme étant une source importante en impuretés telles que des ETM et plusieurs radionucléides (Kassir et al. 2012; El Samad et al. 2014). D'autres industries sont également présentes dans la région, telles que l'industrie pétrolière et cimentière. Cette zone d'étude est caractérisée par des sols de types « Eutric Leptosols » et « Eutric Fluvisols » selon le système de classification WRB (Darwish et al. 2006). Les sites d'échantillonnage qui ont été choisis sont loin des routes adjacentes de manière à ne recevoir que le dépôt aérien issus de l'usine, ne présentent pas d'activité agricoles et sont sans aucune application d'engrais connus. Ceci nous permet de faire l'hypothèse qu'une seule source de contamination en ETM et radionucléides en provenance de l'usine affecte les sols et les plantes. Ces sites sont souvent fréquentés par les habitants de la région pour la collecte des plantes sauvages.

La **Figure 9** montre l'emplacement de ces sites périurbains, ainsi que la direction des vents dominants, du Sud vers le Nord ou Nord-Est. La Rose des vents⁵ de la région de Beyrouth indique que les vents dominants sont dans la direction Nord-Est (Afif et al. 2008). Ce vent peut apporter des masses de poussières et disperser les particules contaminées provenant de l'usine de fertilisants vers les terrains voisins, dont la zone d'échantillonnage étudiée dans ce travail.

⁵ La rose des vents est une figure montrant les différents points cardinaux et indiquant la source directionnelle des vents sur un graphe

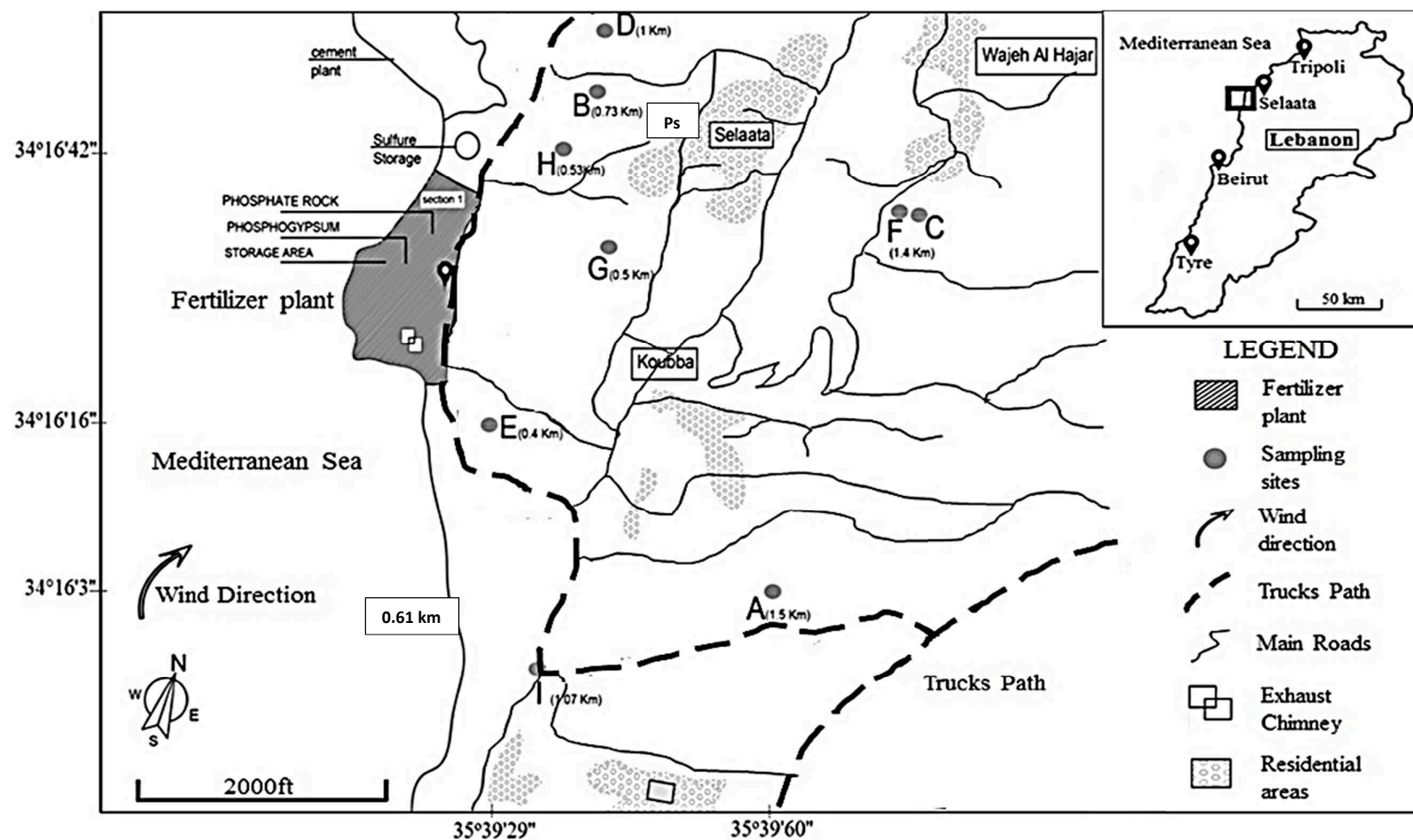


Figure 9. Zone d'étude et sites d'échantillonnages

Deux campagnes d'échantillonnages ont eu lieu en 2016 et 2017. La sélection des sites était basée sur des études antérieures menées dans la même région (Kassir et al. 2012; El Samad et al. 2014; Aoun et al. 2015). La plupart des sites ont été choisis vers le Nord ou Nord-Est de cette usine, dans la même direction du vent, d'autres dans des terres parallèles ou adjacentes à la trajectoire des camions transportant la matière première. Les sites d'échantillonnage ont été désignés par (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H) et (I). Le site (A) a été choisi comme site témoin, possédant les mêmes caractéristiques géologiques que la zone étudiée (Darwish et al. 2006), loin des routes adjacentes, situé à 1.5 km au Sud-Est de l'industrie dans le sens contraire du vent et ne pouvant pas être affecté par la pollution. Le site (E) choisi également à l'opposé des vents dominants est situé à 0.4 km au Sud de l'usine (Afif et al. 2008 ; El Samad et al. 2014). Les sites (I) au Sud, (B) et (D) au Nord de l'usine, présentent la particularité d'être proches de la trajectoire des camions transportant la matière première. Les autres sites (C), (F), (G) et (H) sont situés au Nord ou Nord-Est dans le sens du vent apportant des particules de contaminants provenant de l'usine et soumis à des dépôts humides et secs.

Les coordonnées géographiques des sites d'échantillonnage, relevées par le système de positionnement global (GPS) lors de l'échantillonnage, la distance par rapport à l'usine, la nature des sols et les dates d'échantillonnage sont répertoriées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Sites d'échantillonnages et emplacements par rapport à l'usine de fertilisants.

Site	Distance (km)	Direction	Nature du sol (Darwish et al. 2006)	Coordonnées Géographiques	Région	Date de collecte
A	1.5	Sud Est	Eutric fluvisols	N 34°16'3" E 35°39'60"	Koubba	27 Juillet 2016
B	0.73	Nord	Eutric fluvisols	N 34°16'3" E 35°39'60"	Selaata	30 Aout 2016
C	1.4	Nord Est	Eutric leptosols	N 34°16'37" E 35°40'15"	Wajeh el Hajar	28 Octobre 2016
D	1	Nord	Eutric cambisols	N 34°16'55" E 35°39'35"	Selaata	14 Novembre 2016
E	0.4	Sud	Eutric fluvisols	N 34°16'16" E 35°39'29"	Selaata	20 Decembre 2016
F	1.4	Nord Est	Eutric leptosols	N 34°16'37" E 35°40'14"	Wajeh el Hajar	7 Septembre 2017
G	0.5	Nord Est	Eutric fluvisols	N 34°16'33" E 35°39'39"	Selaata	15 Septembre 2017
H	0.53	Nord	Eutric cambisols	N 34°16'42" E 35°39'32"	Selaata	20 Septembre 2017
I	1.07	Sud	Eutric fluvisols	N 34°15'56" E 35°39'39"	Koubba	25 Septembre 2017

1.2. Prélèvement des échantillons de sol

Le prélèvement des échantillons de sol a été réalisé en 2016 et 2017 selon une méthode recommandée par la Commission Libanaise de l'Energie Atomique (CLEA). Une étude préliminaire dans un site nommé (Ps) a été effectuée, comparant deux profils de profondeur de sol pour étudier la présence des radionucléides dans le site : (0-5 cm / 6-20 cm et 0-10 cm / 11-20 cm). Cette étude a montré des distributions différentes de radionucléides dans les sols (**Annexe 1**). Normalement, sans aucun apport exogène, la concentration d'activité des radionucléides naturels ne varie pas en fonction de la profondeur. Les résultats de l'étude préliminaire ont montré que les concentrations d'activité des radionucléides sont distribués de façon non homogène dans le profil du sol et cette variation est plus grande lorsque l'intervalle de profondeurs est beaucoup plus petit, ce qui correspond au premier profil. Une parcelle plane de chaque terrain (25 cm × 30 cm), a été délimitée pour la collecte des échantillons de sols. Trois intervalles de profondeurs de chaque parcelle ont été bien définis pour l'ensemble de l'étude : 0-5, 6-15 et 16-25 cm afin d'étudier la contamination de la couche superficielle et celle des couches impliquées dans le transfert sol-plante. Les gros cailloux ont été éliminés. Un total de 27 échantillons de sols, d'environ 5 kg chacun, bien représentatifs de chaque site a été prélevé pour être analysé. Les échantillons de sol ont été conservés dans des sacs de polyéthylène, bien fermés, exempt d'air, étiquetés et transportés au laboratoire de l'Université Saint-Esprit de Kaslik (USEK) pour la préparation avant l'analyse.

1.3. Prélèvement des échantillons de plantes

Une seule espèce de plante annuelle sauvage, « *Dittrichia viscosa* » ou Inule Visqueuse de la famille des Astéracées, présente dans les 9 sites autour de l'usine d'engrais chimiques, a été retenue pour ce travail. Cette plante est considérée comme un indicateur de pollution diffuse et potentielle en raison de ses feuilles collantes qui capturent les retombées atmosphériques (Melendo et al. 2002; Nogales et Benítez, 2006; Parolin et al. 2014). Ses feuilles sont consommées sous forme de tisanes par les habitants de la région. Le prélèvement des échantillons de plantes a été réalisé en 2016 et 2017 par une méthode recommandée par la CLEA. Plusieurs plantes ont été prises aléatoirement d'une parcelle définie à l'écart des routes adjacentes, dans les sites non cultivés où des échantillons de sol ont été recueillis, afin de disposer d'un échantillon représentatif de chaque site. Les grandes feuilles, indiquant une exposition plus longue, ont été rassemblées afin d'assurer une accumulation maximale des contaminants et pour étudier l'effet de l'industrie sur cette espèce végétale. Les 3 différentes parties de la plante ont été analysées (feuilles, tiges et racines) pour savoir quelle partie

accumule le plus de contaminants. En tout, un total de 36 échantillons de plantes a été collecté, d'environ 600 g chacun sur l'ensemble des sites. Le même protocole de préparation a été appliqué à l'ensemble des échantillons. Les feuilles de ces plantes ont été bien lavées afin d'étudier l'effet du lavage sur les teneurs en polluants. Les racines des plantes pivotantes étendues à une profondeur d'environ 30 cm, ont également été recueillies afin de déterminer le transfert des éléments du sol vers les plantes (Bouhadjera, 2017). Les échantillons de plantes ont été conservés dans des sacs de polyéthylène, bien fermés, exempts d'air, étiquetés et transportés au laboratoire de l'Université Saint-Esprit de Kaslik (USEK) pour la préparation avant l'analyse.

2. Préparation des échantillons de sol

Les échantillons de sols sont préparés, suivant la norme NF X 31-412 et NF ISO 11464, avant l'analyse des teneurs totales en Pb, des fractions biodisponibles et bioaccessibles. Les préparations ont été réalisées au sein du laboratoire agronomique de l'USEK. Les pierres et les débris végétaux ont été éliminés des échantillons de sols. Un quartage des échantillons de sol rapportés des sites est effectué pour avoir une bonne homogénéisation et un échantillon bien représentatif du terrain. Les échantillons ont été tamisés à 2 mm pour rejeter les gros fragments solides qui ne sont généralement pas considérés comme faisant partie du sol. Les particules inférieures à 2 mm ont été retenues et broyées dans un mortier en agate avec un pilon. Un séchage à l'étuve à 80 °C pendant 48 h est appliqué sur une aliquote pour obtenir le poids sec (poids constant au-delà de 48 h). Le rapport masse sèche / masse humide initiale a été calculé.

3. Préparation des échantillons de plantes

La préparation des échantillons des plantes, pour la mesure du Pb total et bioaccessible, a été réalisée au sein du laboratoire agronomique de l'USEK. Les échantillons de plantes ont été étalés sur des films en plastiques et les feuilles abimées ont été éliminées. Les différentes parties (feuilles, tiges et racines) ont été découpées et étudiées séparément. Les racines de la première série de plantes non lavées (récolte 2016-2017), ont été bien nettoyées de la terre adhérente en les secouant manuellement. Chaque partie de la plante a été étudiée séparément. Les trois différentes parties ont été séchées à l'étuve à 50 °C jusqu'à poids constant pour éviter la présence de moisissures. Pour la deuxième série de plantes (récolte 2018), les feuilles consommables, ont été bien rincées à l'eau dé-ionisée et également séchées à l'étuve. Les échantillons ont ensuite été broyés avec un mixeur et tamisés à 2 mm afin d'avoir un échantillon bien homogénéisé.

4. Préparation des échantillons de sols et de plantes pour la mesure de la radioactivité

Les échantillons de sol et de plantes ont été séchés, tamisés et broyés avec un mixeur jusqu'à 0,2 mm afin d'obtenir une poudre très fine homogénéisée. Ils ont ensuite été bien conservés dans des récipients en polyéthylène à géométrie de comptage adaptée (500 mL) pour le sol et (200 mL) pour les plantes. Toute trace d'air dans les récipients a été éliminée en tapissant le sol pour le compacter et le rendre homogène afin d'éliminer les particules d'air entre les particules de sols. Les récipients ont ensuite été hermétiquement fermés avec des rubans adhésifs en vinyle épais pour éviter que les échantillons reprennent de l'humidité, et également pour empêcher que le gaz radon ne s'échappe. Les conteneurs ont ensuite été conservés dans une position plane pendant 21 jours, afin d'atteindre un équilibre séculaire entre le ^{226}Ra et ses descendants (^{214}Bi et ^{214}Pb) (Kabir et al. 2009; El Samad et al. 2013). Les échantillons ont ensuite été mesurés par la Spectrométrie Gamma.

5. Mesure des paramètres physico-chimiques du sol

5.1. Mesure du pH

La mesure du pH a été effectuée selon la norme NF ISO 10390 (2005) dans les échantillons broyés tamisés à 2 mm avec un mortier et un pilon afin d'avoir une poudre fine homogène, sans cailloux et débris de végétaux. Trois g de sol de chaque échantillon ont été déposés dans un flacon stérile de 25 mL avec un barreau aimanté et 15 mL d'eau déminéralisée ont été ajoutés à l'aide d'une éprouvette graduée de 20 mL. Le mélange a été agité durant $60 \text{ min} \pm 10 \text{ min}$ et laissé reposer pour quelques minutes. Le pH-mètre a été étalonné et le pH-eau de chaque échantillon a été mesuré. Entre chaque mesure, l'électrode a été bien rincée à l'eau déminéralisée pour éviter la contamination d'un échantillon par le précédent. La mesure du pH a été effectuée en duplicata.

5.2. Teneur en matières organiques

L'azote total (N) et le carbone total (C) ont été analysés à l'aide d'un analyseur élémentaire (NA 1500, Carlo Erba, Milan-Italie). Pour pouvoir assimiler le C total ou le C organique, les échantillons riches en carbonates ont été préalablement décarbonatés à l'aide de l'acide chlorhydrique. L'appareil réalise une combustion totale de l'échantillon, connue comme "méthode Dumas", sous courant d'oxygène, dans un four à 1020°C , mais avec autoxydation de la nacelle d'étain dans laquelle il est enfermé, portant la température de combustion entre 1200 et 1400°C . Les gaz produits passent ensuite dans un second four qui est à 650°C pour faire une

réduction des différents gaz et en particulier transformer les N_xO_y en N_2 (N_2O et NO_2 par exemple). N_2 et CO_2 sont séparés sur une colonne remplie PORAPAK QS. L'eau est éliminée par un piège de perchlorate de magnésium. Les gaz CO_2 et N_2 ont été dosés par un détecteur à conductivité thermique (TCD) qui a été préalablement calibré avec un standard pour le dosage du C et de l'N. En raison de problèmes techniques, le carbone organique n'a été mesuré que dans 21 échantillons de sols sur 27. Ainsi, le pourcentage d'azote total représentera la MO dans cette étude, car une forte corrélation positive a été trouvée entre les pourcentages d'azote total et de carbone organique avec $R = 0,99$.

5.3. Teneur en carbonates

Le taux de carbonate total ($CaCO_3$) a été mesuré suivant la norme NF P 94048 (1996) par un calcimètre de Bernard, présenté dans **Figure 10**.

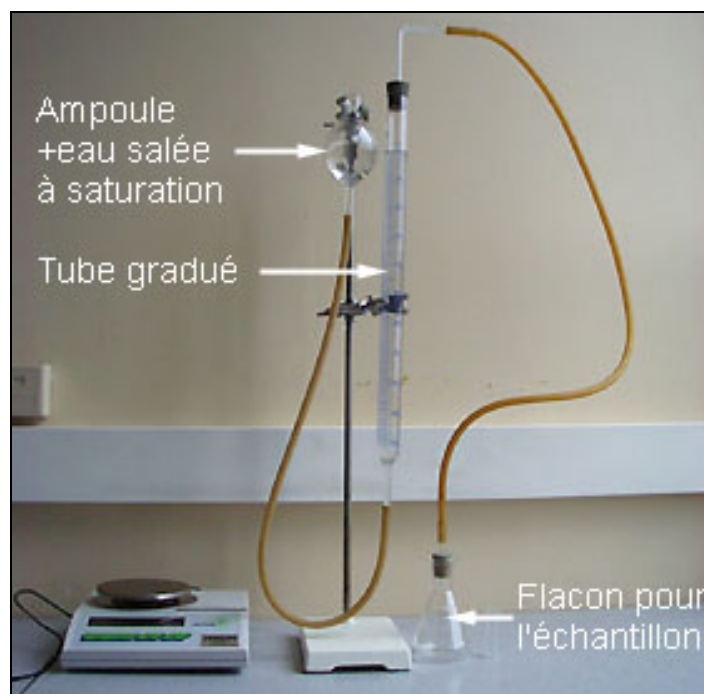
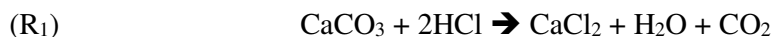


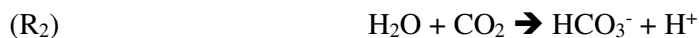
Figure 10. Calcimètre de Bernard

Un gramme de chaque échantillon a été déposé dans un erlenmeyer en verre de 500 mL. Dans ce même erlenmeyer, quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré ont été introduites dans un tube en U en verre qui a été déposé en position debout sans le mélanger avec l'échantillon de sol. Une solution de NaCl a été ajoutée dans l'ampoule du calcimètre et le niveau de la solution dans la burette du calcimètre a été ajusté à zéro. L'erlenmeyer a été fermé hermétiquement à l'aide du bouchon du calcimètre et le tube contenant la solution d'acide

chlorhydrique a été renversé sur le sol. La réaction (R₁) qui se produit dans l'ermenmeyer est la suivante :



L'eau saturée en sel (solution de NaCl) a été utilisée afin d'éviter la perte de CO₂ suite à sa réaction (R₂) avec le H₂O :



Après attaque de l'échantillon par l'HCl, le niveau de la solution de NaCl descend et un certain volume de CO₂ dégagé sera présent dans le tube manométrique, représentant la concentration de carbonates correspondantes. Le pourcentage de CaCO₃ dans les échantillons étudiés a été calculé en rapportant le pourcentage à un échantillon témoin de carbonate pur (100 % CaCO₃) par la règle de trois.

5.4. Humidité

La préparation d'un sous-échantillon sec de l'échantillon humide original a été opérée de la façon suivante : 25 g de sol de chaque échantillon ont été déposés dans des baquets d'aluminium et séchés à l'étuve à 80 °C pendant 48 h, sachant que cette température ne provoque pas l'évaporation des radionucléides volatiles. Après 48 h, on a poursuivi le séchage pour des heures supplémentaires jusqu'à ce que la masse sèche devienne constante. La pesée du récipient en aluminium vide (T₁) a été enregistrée ainsi que la masse totale de l'échantillon avant (G₁) et après séchage (G₂). On a calculé les masses nettes de l'échantillon avant et après le séchage suivant l'équation (E₁₁) suivante :

$$(E_{11}) \quad M_1 = G_1 - T_1 \quad \text{et} \quad M_2 = G_2 - T_2$$

On a noté le rapport m (sèche) / m (humide) = N₂ / N₁ (pour chaque échantillon), qui permet de calculer la masse sèche d'une aliquote à partir d'une pesée de l'aliquote humide suivant (E₁₂) :

$$(E_{12}) \quad m(\text{sèche}) = (M_2 / M_1) \times m(\text{humide mesurée})$$

5.5. Granulométrie et teneur en argile

La granulométrie a été déterminée après l'oxydation de la MO par 100 mL de H₂O₂ (20 %) durant 24 h, puis une défloculation de l'argile avec 40 mL d'hexamétaphosphate de sodium (50 g L⁻¹). La destruction des agrégats s'est terminée par un traitement de 4 min dans un bain à

ultrasons. Un tamisage à 50 µm a ensuite été effectué afin d'obtenir et de peser la fraction de sable fin. La loi de Stokes (E₁₃) donne la vitesse de sédimentation (V) en fonction du rayon (r) d'une particule sphérique :

$$(E_{13}) \quad V = kr^2$$

Avec V en cm s⁻¹, r en cm et k (35400) le coefficient variant en fonction de la viscosité et de la température.

Elle permet de calculer la durée de repos spécifique aux limons grossiers et aux limons fins après suspension en fonction de la taille (inférieurs à 50 µm et 20 µm respectivement) et quantifier les deux types de particules après prélèvement et séchage. Enfin, la texture de l'échantillon de sol a été identifiée par le triangle textural de l'Aisne n°2 (15 classes) (Richer de Forges et al. 2008). Le reste des 100% est de l'argile.

5.6. Le potentiel Redox (Eh)

Le potentiel redox du sol (Eh) a été mesuré avec une électrode de platine avec plaque 8 × 8 mm et une électrode de référence Ag / AgCl (KCl 3M) respectivement XM 140 et Ref 321 de Radiometer Analytical, toutes deux reliées à un voltmètre à haute résistance d'entrée. Le pH-mètre 99621 de Bioblock a été utilisé pour la mesure du potentiel d'oxydo-réduction. 20 mL de poudre de sol et 12 mL d'eau osmose ont été placés dans des flacons de 40 mL en polypropylène agités d'abord manuellement puis 30 min sur un agitateur rotatif Heidolph Reax 2 (vitesse 6) (Husson et al. 2016). La plaque de platine a ensuite été insérée entièrement dans l'échantillon humidifié puis l'électrode de référence mise en contact de la surface en forçant l'absence de bulles d'air.

Enfin les mesures et leur contrôle ont été réalisés de la façon suivante :

- Rapidement après agitation pour éviter une éventuelle décantation.
- Résultat relevé quand la stabilité est assurée pendant environ 1 min.
- Ajout de 200 mV pour transposer en valeur par rapport à l'électrode standard à hydrogène.
- Contrôle des électrodes avec la solution de ZoBell (1/100) dont le potentiel redox doit être de l'ordre de 230 mV lus et qui sert aussi d'indicateur de l'état des électrodes par les variations de ce potentiel ou l'instabilité de la lecture, indiquant la nécessité d'un nettoyage spécifique de chaque électrode pour des mesures reproductibles. Les duplicatas effectués ont donné des résultats satisfaisants (Teasdale et al. 1998; Jardim, 2014).

5.7. Capacité d'échange cationiques

La capacité d'échange cationique (CEC) a été réalisée selon la méthode NF ISO 23470 (2007) à l'aide d'une solution de trichlorure de cobaltihexammine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$). La valeur de la CEC est exprimée en centimoles de charges positives par kilogramme ($\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$). Le cobalt remplace les cations échangeables adsorbés sur le sol. Cette quantité est mesurée par différence entre la solution initiale et la solution finale avec détection sous forme cobaltihexammine sur un spectrophotomètre Shimadzu UV-visible 1205 à 475 nm. La solution est préparée à la concentration c_0 de $0,016666 \text{ mol L}^{-1}$ ($4,458 \text{ g L}^{-1}$) et la droite d'étalonnage est établie à partir de cette dernière et de dilutions aux 1/5, 2/5, 3/5 et 4/5. Le point 0 est fait sur l'eau milli-Q. L'équation de la droite obtenue est $c = 0,0178 x - 6.10^{-5}$ (avec x en absorbance et y en mol L^{-1}) et $R^2 = 1$. Pour chaque échantillon, 50 mL de la solution sont ensuite ajoutés à 2,5 g de sol ($m/V = 1/20$) et le tout placé sur un agitateur rotatif Heidolf Reax 2 pendant une heure. Les mesures (x) sont faites après centrifugation. On en déduit c .

Soit c_0 = la concentration initiale de la solution cobaltihexammine en mol L^{-1}

c = la concentration finale

La quantité échangée est $q = c_0 - c$ (mol L^{-1})

La CEC est calculée suivant l'équation (E_{14}) suivante :

$$(E_{14}) \quad \text{CEC} = (300 q \times V) / m \text{ en } \text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$$

Avec $V = 0,050 \text{ L}$ et $m = 0,0025 \text{ kg}$

5.8. Conductivité Electrique

La conductivité électrique (CE) a également été mesurée avec un conductimètre afin de déterminer la teneur en éléments minéraux solubles dans les échantillons de sol. Dans un pilulier, on introduit 1/3 de sol et 1/3 d'eau ultra pure. On agite le pilulier pendant une heure. La conductivité est mesurée rapidement en agitant l'échantillon avec l'électrode du conductimètre.

6. Analyse des radionucléides

6.1. Spectrométrie gamma

6.1.1. Principe

Cette technique est basée sur la conversion de l'énergie libérée par le photon gamma incident en un signal électrique. Une quantité de charges électriques proportionnelle à l'énergie déposée par le photon est collectée au moyen d'une haute tension. L'application d'un champ à haute

tension est indispensable pour la polarisation du détecteur. La performance d'un spectromètre est donnée par son efficacité qui est liée à sa capacité à détecter des raies peu intenses et à sa résolution en énergie qui permet de séparer les raies très proches en énergie (Dziri, 2014). Le principe de la détection des rayonnements repose sur la mesure de l'énergie cédée au matériau sensible via les mécanismes d'ionisation en utilisant deux principaux types de détecteurs : les scintillateurs et les semi-conducteurs. Les détecteurs scintillateurs sont basés sur le principe d'excitation et de désexcitation (Reguigui, 2006), alors que les détecteurs semi-conducteurs sont basés sur l'ionisation des atomes du milieu détecteur (Knoll, 2000). Ces derniers présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux autres types de compteurs, tels que leur bonne résolution, leur rapidité, leur linéarité et la possibilité de discriminer différents types de radionucléides. Parmi les différents détecteurs semi-conducteurs, le germanium est le plus utilisé pour la détection des rayonnements ionisants gamma ou photons, dans une plage d'énergie allant d'une dizaine de keV à une dizaine de MeV, en raison de sa bande interdite la plus étroite ($E_g = 0,66\text{eV}$), sa densité et son nombre atomique élevés, sa capacité de mesurer des échantillons de volume importants (plusieurs dizaines de cm^3) et enfin sa capacité de créer le plus grand nombre de porteurs de charge pour un dépôt d'énergie donnée permettant de minimiser les fluctuations statistiques dans la mesure (Knoll, 2000). Ce type de détecteur se présente sous forme de trois géométries ; planaire, puits et coaxiale, adaptée à un type d'échantillon et un radionucléide donné. La spectrométrie gamma couplée au détecteur semi-conducteur germanium hyper pure (High Purity Germanium ou HPGe) permet une analyse multi-élémentaire qualitative et quantitative. Elle est la plus répandue pour mesurer la radioactivité des matrices environnementales. Les détecteurs qui contiennent une fenêtre en Béryllium peuvent mesurer les concentrations des activités des radionucléides émettant des rayons gamma à basse énergie comme le ^{210}Pb , contrairement à ceux qui contiennent une fenêtre en Aluminium.

Le comptage statistique par unité de temps est insignifiant en raison de la faible radioactivité naturelle qui rend le temps de comptage assez long. Les différents éléments de la chaîne de mesure par la spectrométrie gamma, depuis la détection du photon jusqu'à l'assimilation du signal électrique, sont représentés par la **Figure 11**.

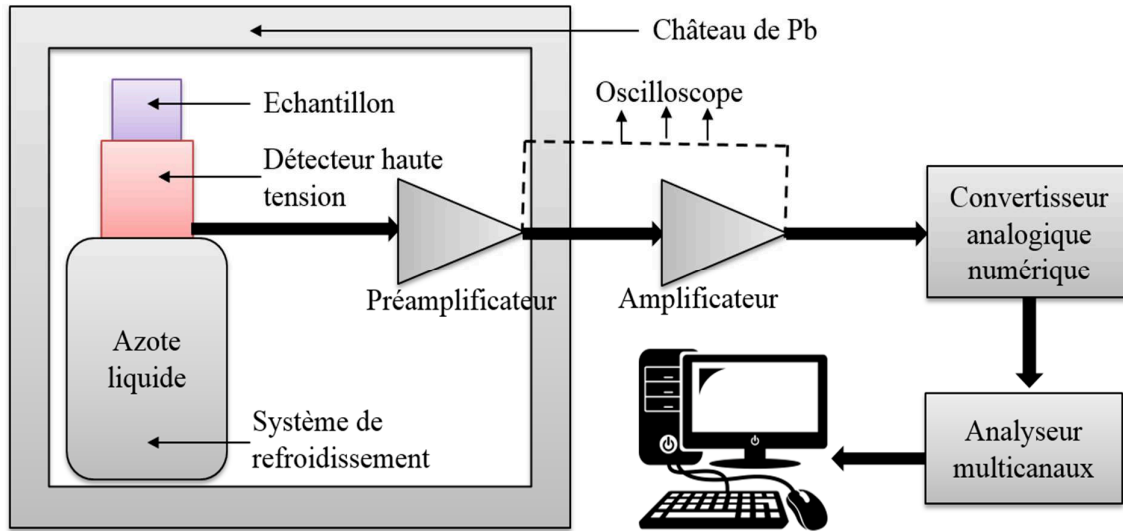


Figure 11. Chaîne électronique et traitement du signal par la spectrométrie gamma

Le but de cette chaîne est de relier le signal électrique à une énergie et ensuite de comptabiliser les différentes énergies obtenues. Ci-dessous sont détaillées certaines caractéristiques techniques :

- Une alimentation de haute tension est un élément indispensable pour le bon fonctionnement du détecteur afin de collecter la quantité de charges électriques proportionnelle à l'énergie déposée par le photon gamma.
- Le préamplificateur est placé à proximité du détecteur afin de diminuer le bruit électronique et assurer un couplage optimal entre le détecteur et l'amplificateur. Il est conçu dans le but de collecter les charges et convertir le courant électrique, issu du détecteur, en une tension électrique dont l'amplitude d'impulsion en sortie du préamplificateur est proportionnelle à l'énergie libérée par le photon en entrée.
- L'amplificateur a comme rôle de mettre en forme finale le signal en tension pour améliorer les paramètres tels que, la résolution en énergie, rapport signal sur bruit, temps de résolution et le traitement des signaux dans les modules électroniques, et amplifier l'amplitude du signal en vue d'être analysé. Il transforme ensuite l'amplitude du signal électrique en nombres analysables qui sont proportionnels à l'énergie déposée dans le cristal.
- Le convertisseur analogique numérique ou Analog to Digital Converter (ADC), a pour fonction de traduire une grandeur analogique en une valeur numérique, proportionnelle au rapport entre la grandeur analogique d'entrée et la valeur maximale du signal.
- L'analyseur multicanaux (MCA) permet de convertir la hauteur de l'amplitude de

l'impulsion, issu de l'ADC, en une valeur de canal du spectre en énergie. Le choix du nombre de canaux nécessaires pour l'acquisition dépend de la résolution du détecteur et de la plage d'énergie que l'on désire analyser.

Dans les échantillons environnementaux, plusieurs radionucléides sont présents. Lors de l'analyse, le spectre obtenu contient un ensemble de pics distribués en énergie. Chaque énergie du pic correspond à l'énergie du photon incident, ce qui permet d'identifier le radionucléide émetteur des rayonnements gamma. La surface des pics est proportionnelle à l'activité.

6.1.2. Activité des radionucléides

Chaque radionucléide émet des rayonnements gamma sur différentes lignes d'énergies. La concentration en activité, exprimée en Bq kg^{-1} , est définie par l'équation suivante (E15) :

$$(E15) \quad A_{(\text{Bq kg}^{-1})} = \frac{N_{(E_\gamma)}}{\varepsilon_{(E_\gamma)} \times P_{(E_\gamma)} \times t_{(\text{sec})} \times m_{(\text{kg})} \times f}$$

Avec, A : la concentration en activité du radionucléide en Bq kg^{-1}

$N_{(E_\gamma)}$: le nombre de coups net dans le pic d'énergie E_γ

$\varepsilon_{(E_\gamma)}$: l'efficacité de détection pour un énergie E_γ donnée

$P_{(E_\gamma)}$: la probabilité d'émission d'un rayonnement gamma d'énergie E_γ

t : le temps de comptage en secondes

m : masse de l'échantillon en kg

f : facteurs de correction (de la désintégration, de l'auto-atténuation, de la cascade et la vraie coïncidence de sommation)

L'efficacité $\varepsilon_{(E_\gamma)}$ est définie comme étant le rapport entre la réponse de la spectrométrie gamma et le taux d'émission de photons avec une énergie spécifique. Elle est variable et dépend de plusieurs facteurs, tels que, la matrice, la géométrie, la densité et la composition de l'échantillon mesuré. L'étalonnage en efficacité est indispensable dans l'analyse quantitative, alors que l'étalonnage en énergie est primordial pour l'analyse qualitative.

6.1.3. Détection

Le processus de désintégration radioactive est important lorsque les échantillons environnementaux sont de haute activité. Cependant, il est possible que la mesure de certains échantillons soit mal interprétée en raison des faibles concentrations d'activités des radionucléides présents et des fluctuations statistiques du signal et du bruit de fond. Il est ainsi

nécessaire de connaître les limites de détection de l'activité (Lee et al. 2008).

Trois notions caractérisant les techniques de mesures ont été définies (Currie, 1968) : le seuil de détection (SD), la limite de détection (LD) et l'activité minimale détectable (AMD).

L'AMD est calculée suivant l'équation suivante (E₁₆) :

$$(E_{16}) \quad MDA = \frac{LD}{\varepsilon \times t \times m \times k \times p}$$

Avec, LD = limite de détection, ε = efficacité, t = temps de comptage, m = masse de l'échantillon, k = facteur de désintégration, p = probabilité d'émission.

Les trois principales régions d'analyses sont présentées dans la **Figure 12**.

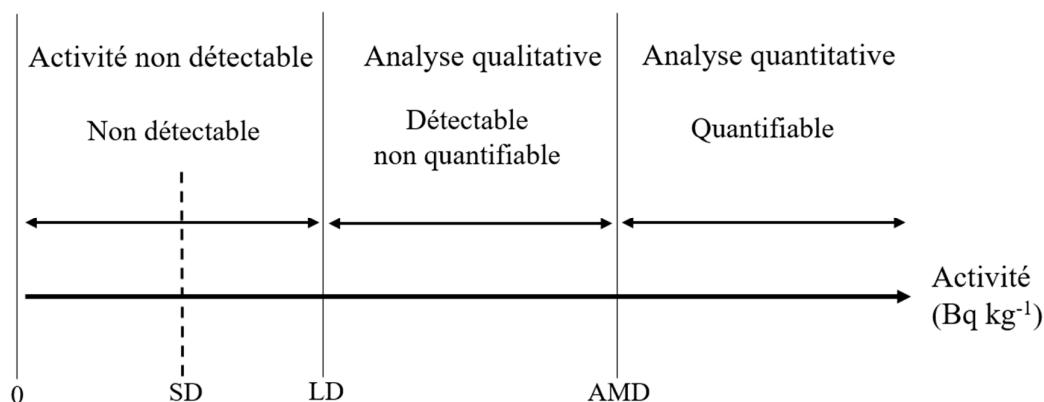


Figure 12. Intervalles de détection (Currie, 1968)

Le seuil de détection correspond aux fluctuations maximales du bruit de fond où l'activité n'est pas détectable et la limite de détection correspond au risque de ne pas détecter l'activité alors que celle-ci est réellement présente. Ces deux intervalles de détection ne fournissent que des informations sur l'analyse qualitative, alors que l'activité minimale détectable correspond à la plus petite valeur d'activité radioactive quantifiable qu'un radionucléide peut avoir.

6.2. Identification des radionucléides dans les échantillons

L'analyse des radionucléides a été réalisée par le laboratoire de spectroscopie gamma de la Commission Libanaise de l'Énergie Atomique (CLEA), accrédité conformément aux normes ISO / IEC 17025. Les échantillons de sols et de plantes ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre gamma à haute résolution, représenté dans la **Figure 13**, pendant un temps de comptage de 48 heures. Cette technique non destructive, utilisée dans cette étude, est couplée à un détecteur Germanium hyper pure (HPGe) en géométrie coaxial de type p, et d'une efficacité

relative de 50 %, ayant une fenêtre Béryllium permettant de mesurer et donc de quantifier les concentrations d'activité des radionucléides gamma comme le ^{210}Pb , se présentant à basse énergie, permettant d'effectuer une mesure physique directe sur les échantillons liquides et solides. Le détecteur HPGe est monté sur un cryostat refroidi à la température de l'azote liquide (77 K), pour diminuer la résistivité du matériau et réduire le bruit de fond thermique. Le détecteur est entouré par un château cylindrique en plomb de 10 cm d'épaisseur, revêtu d'une couche de protection en cuivre d'épaisseur 0,5 cm. La structure de plomb permet d'atténuer le bruit de fond dans le spectre mesuré dû à la radioactivité naturelle ambiante, et celle de cuivre (cage de faraday) permet d'atténuer les rayons X émis par le plomb. Le détecteur HPGe possède une résolution importante dans le dénombrement et analyse des rayonnements gamma captés.



Figure 13. Spectrométrie gamma couplée à un détecteur Germanium au CLEA.

L'analyse des spectres a été réalisée à l'aide du logiciel Génie 2000 version 3,1b de Canberra. Chaque spectre, comme montré dans la **Figure 14**, appartenant à un échantillon donné, donne un certain nombre de coups enregistrés par seconde en fonction de l'énergie des rayons gamma émis par les radionucléides.

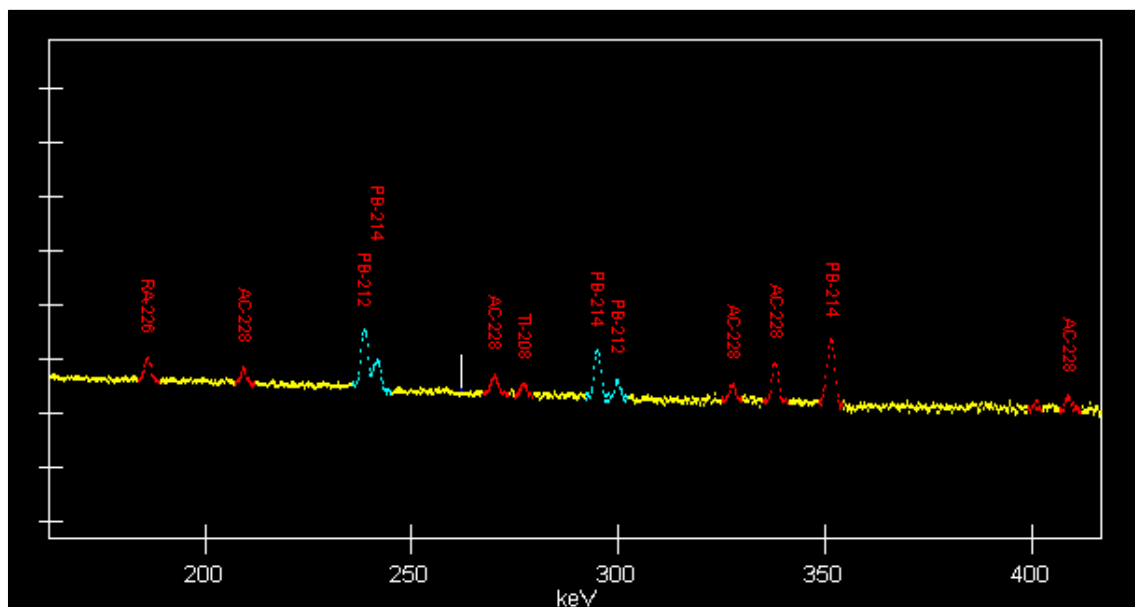


Figure 14. Spectre d'un échantillon analysé

Les activités de certains radionucléides ont été mesurées de façon indirecte à partir de leurs descendants émetteurs gamma étant entrés en équilibre avec leurs parents. L' ^{238}U et le ^{232}Th ont été déterminé respectivement à partir de la ligne gamma de leurs descendants $^{234\text{m}}\text{Pa}$ à 1001 keV et ^{228}Ac à 911 keV (El Samad et al. 2018), tandis que le ^{226}Ra directement à partir de sa ligne gamma à 186 keV après correction de l'interférence avec l' ^{235}U (Völgyesi et al. 2014; El Samad et al. 2014).

6.3. Calibration de la chaîne de mesure

Deux étapes préalables à l'analyse sont indispensables pour l'identification et la quantification des radionucléides : l'étalonnage en énergie pour les analyses qualitatives et l'étalonnage de l'efficacité pour les analyses quantitatives.

6.3.1. Etalonnage en énergie

L'étalonnage en énergie est une étape nécessaire pour corriger le déplacement éventuel de l'énergie. Il s'agit de calibrer le spectre en énergie (conversion canal-énergie) en utilisant un échantillon standard pour un décalage en énergie avec une tolérance inférieure à 0,3 keV. Un échantillon de référence certifié de sol de Eckert and Zeigler Compagnie (code EG-ML-1195-11-1), contenant différents radionucléides et couvrant les gammes d'énergie basse, moyenne et haute du spectre, a été compté régulièrement pour la calibration de l'étalonnage énergétique.

6.3.2. Etalonnage en efficacité

L'étalonnage d'efficacité a été réalisé en comptant une solution standard multigamma de 500 mL de GE Healthcare Limited (code R8 / 31 / 32), puis en traçant la courbe d'efficacité (efficacité en fonction de l'énergie). Les courbes d'efficacité ont été tracées pour différentes compositions, densités et géométries à l'aide du logiciel EFFTRAN en prenant en compte les facteurs d'atténuation et d'absorption (Vidmar et al. 2010; El Samad et al. 2018).

6.4. Mesure du bruit de fond

Un récipient vide a été mesuré périodiquement afin de détecter le bruit de fond généré par la radioactivité naturelle du récipient et la chambre plombée là où se présente le détecteur (Tomarchio, 2006; Radulescu et al. 2013). Les spectres du bruit de fond mesurés, permettent de corriger les activités des échantillons. L'activité du bruit de fond est ensuite soustraite des activités de chaque radionucléide dans les échantillons mesurés.

6.5. Test de Control Qualité

La justesse des résultats est assurée par la procédure de contrôle qualité mis en œuvre et appliqué périodiquement. Le test de contrôle qualité peut être utile aux fins de l'évaluation mais également dans la prévision d'actions préventives. Un échantillon de référence certifié de sol de Eckert and Zeigler Compagnie (code EG-ML-1195-11-1) et un échantillon végétal (code MAPEP-RdV-2013), référant à un test de compétence organisé par le Département d'Énergie aux États-Unis, ont été comptés et analysés régulièrement dans le cadre de la procédure de contrôle qualité, pour assurer le bon fonctionnement de la chaîne de mesure et du système. Une évaluation statistique est mise en place en utilisant des graphes de contrôles qualités comme présentés dans les **Figures 15 et 16** respectivement pour les matériaux de référence certifiés de végétal et de sol. Les niveaux d'avertissement (warning levels) et ceux d'acceptation (acceptable levels) doivent être surveillés pour assurer la bonne conduite du système de mesure et d'analyse. UAL (Upper Acceptable Level), UWL (Upper Warning Level), LAL (Lower Acceptable Level) et LWL (Lower Warning Level) sont les limites à ne pas dépasser.

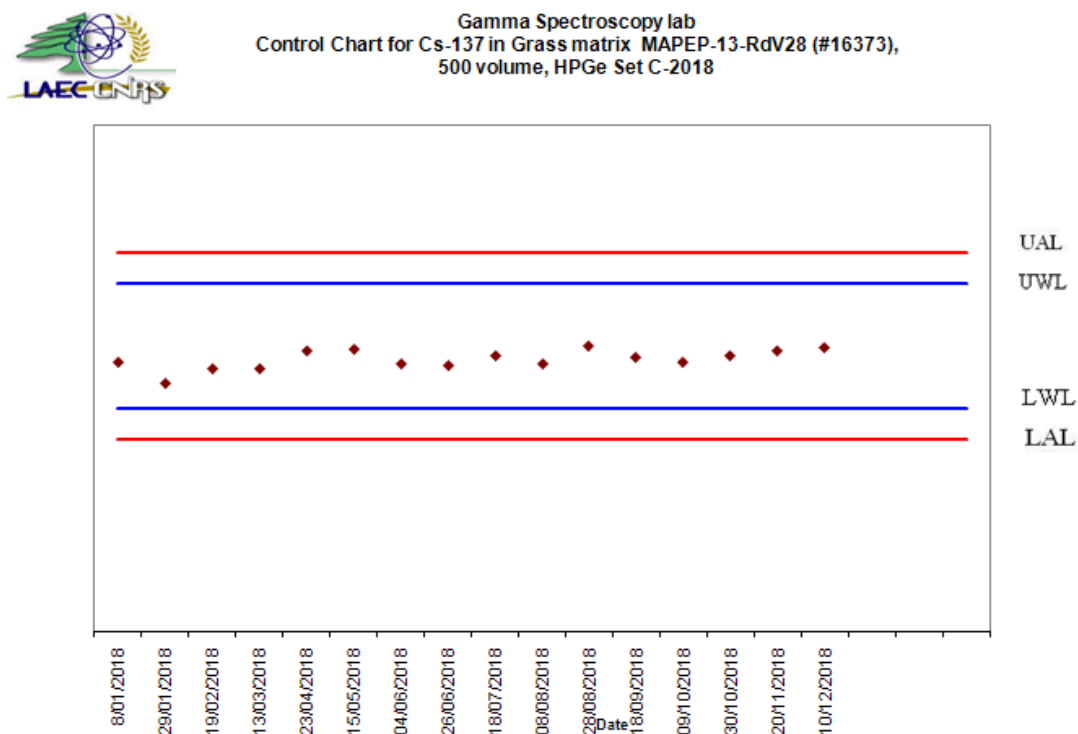


Figure 15. Résultat du test de contrôle qualité d'un matériel de référence certifié de végétal pour le ^{137}Cs

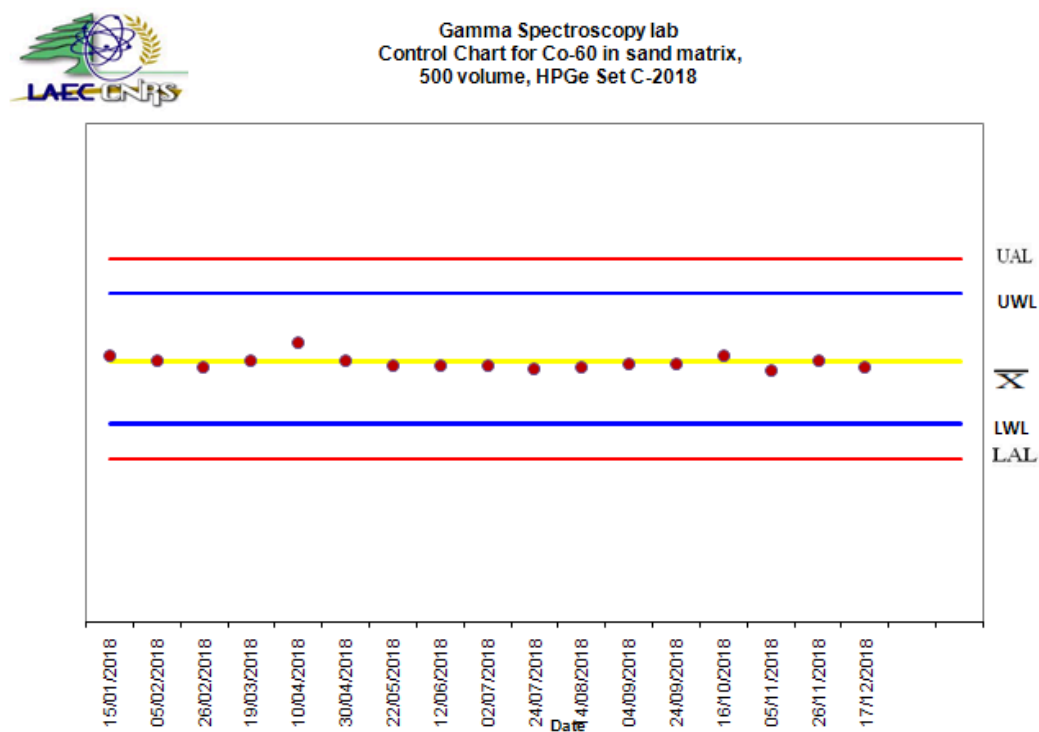


Figure 16. Résultat du test de contrôle qualité d'un matériel de référence certifié de sol pour le ^{60}Co

6.6. Test de performance

Le test de performance et la linéarité du détecteur ont été vérifiés périodiquement en utilisant une source ponctuelle d'Europium-152. Ce contrôle est effectué dans le but de donner des renseignements et tester la performance du détecteur, sa résolution et son efficacité en fonction du temps. Il est effectué aux énergies basse et haute, respectivement de 122 keV et 1408 keV. La résolution en énergie mesure la capacité d'un détecteur à séparer les raies dans le spectre. Les **Figures 17 et 18** montrent les graphes de la résolution en énergie et l'efficacité du détecteur. La ligne jaune montre la valeur exacte à détecter. La résolution FWHM (Full Width at Half Maximum), σE (exprimée en keV), est la pleine largeur du pic mesurée à mi-hauteur.

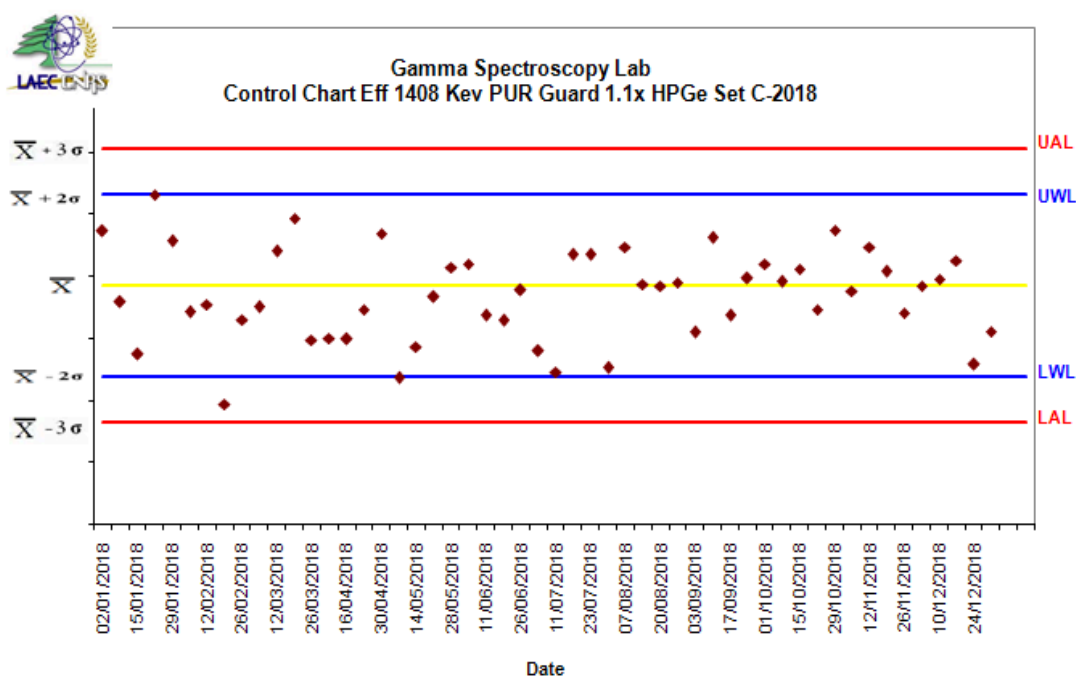


Figure 17. Contrôle de l'efficacité



Gamma Spectroscopy Lab
Control Chart FWHM 122 keV PUR Guard 1.1x HPGe Set C-2018

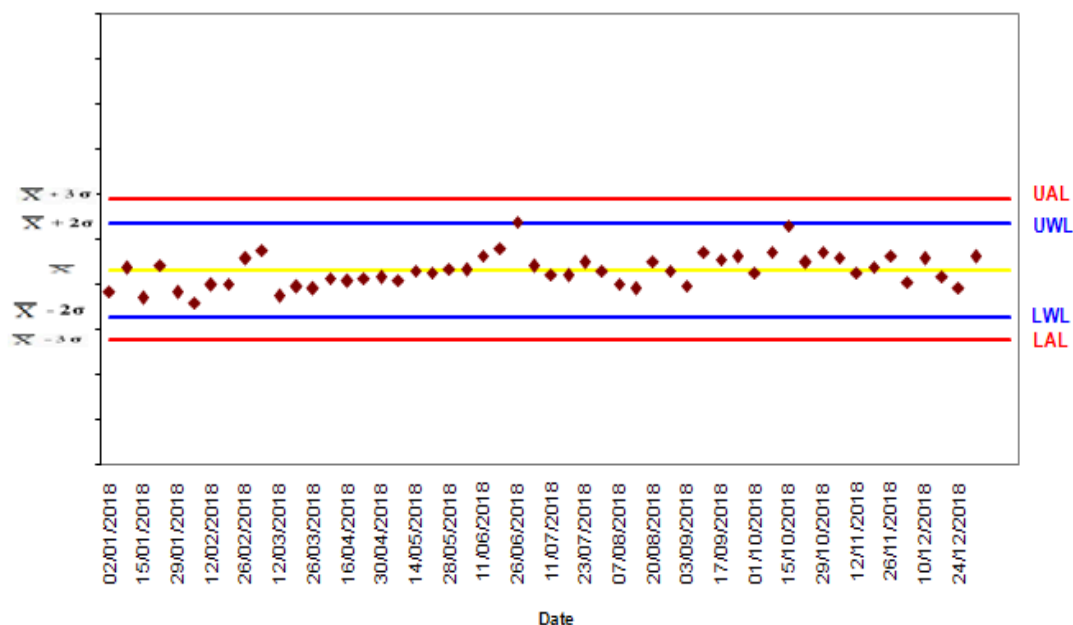


Figure 18. Contrôle de la résolution

7. Analyse du Plomb

7.1. Minéralisation des échantillons de sols, de plantes et des matériaux de référence certifiés

La digestion des échantillons de sols et de plantes, préalable aux analyses, a été réalisée à l'Eau Régale (ER) ou « *Aqua Regia* », associant l'acide nitrique à l'acide chlorhydrique, suivant la norme NF X 31415 ou NF ISO 11466, pour dissoudre une majeure partie des métaux et minéraux dans la phase minérale. La méthode de l'eau régale extrait une majeure partie des minéraux et les métaux (qui ne sont pas dans le quartz), c'est pour cette raison qu'on parle de teneurs pseudo totales de Pb dans les échantillons de sols après digestion (Santoro et al. 2017). On pèse $0,5 \pm 0,005$ g d'échantillon puis on introduit chaque prise dans des tubes de 50 mL. Les analyses ont été effectuées en triplicata pour tester la répétabilité des résultats. On prépare l'eau régale avec 75 % d'acide chlorhydrique (HCl) (37 % Plasma Pure SCP Science) et 25 % d'acide nitrique (HNO₃) (67 - 69 % Plasma Pure SCP Science). On introduit l'eau régale dans les tubes contenant les échantillons de sols et on laisse reposer pendant 12 h. Le lendemain, on introduit les tubes dans le bloc chauffant (DigiPREP Jr SCP Science) et on laisse évaporer à sec après le maintien d'un reflux partiel avec l'aide de verres de montre en polypropylène à 95 °C pendant 1 heure. On récupère le résidu insoluble avec de l'acide nitrique, on dilue avec l'eau milli-Q, on

laisse décanter après homogénéisation pour ensuite analyser le Pb qualifié de pseudo total pour les sols. Des aliquotes représentatives ont ensuite été préparées et analysées par SAA. Pour le suivi de la chaîne analytique, de la digestion à l'analyse, les matériaux de référence certifiés de sol (SS2 - EnviroMAT - SCP Science) et de feuilles de peuplier (NCS-DC73350 SCP Science), ont été traités de la même manière que les échantillons étudiés afin d'assurer la précision de la méthode, l'évaluation de l'incertitude, la répétabilité et la traçabilité des résultats obtenus.

7.2. Extraction par EDTA

La phytodisponibilité potentielle du Pb dans les échantillons de sols a été simulée à l'aide d'une extraction simple par l'EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M (Kim et al. 2003). Les mélanges sol-EDTA (1/10 m/V) ont subi une agitation par retournement pendant 24 h, puis une centrifugation à 6000 tr min^{-1} pendant 15 min. Les surnageants ont ensuite été filtrés à travers un filtre Millex HV (PVDF) Millipore de $0,45 \mu\text{m}$ et dilués avec de l'acide nitrique (2 %). Ces extraits ont ensuite été analysés par SAA.

7.3. PBET

Pour mesurer la bioaccessibilité du Pb, le test Physiologically Based Extraction Test (PBET) a été choisi dans cette étude. La méthode est basée sur la conception de Drexler et Brattin (2007) qui a optimisé la méthode de Ruby et al. (1993) en appliquant une méthodologie standard conforme à la US Environmental Protection Agency (USEPA, 2007). La technique consiste en une extraction séquentielle des métaux par des réactifs biochimiques en deux phases : la phase gastrique (Pb_{gast}) et la phase intestinale (Pb_{int}). La solution gastrique a été préparée avec 1,25 g de pepsine de paroi gastrique de porc ($\geq 500 \text{ U mg}^{-1}$) (Sigma Chemical), 0,5 g de DL-malate de disodium (MERCK), 0,5 g de citrate trisodique (Fisher Scientific), 500 μL d'acide acétique (100 % suprapur glacial) (MERCK) et 420 μL d'acide lactique (85 % sirop) (Sigma Chemical), dilués dans 1 L d'eau déminéralisée et mélangée pendant 2 min. Le pH initial de cette solution a été ajusté à une valeur de 2,5 par des ajouts d'une solution de HCl ultra pure. Cela reflète le pH de la solution gastrique humaine *in vivo*. En triplicatas, 40 mL de la solution gastrique ont été ajoutés à une aliquote de sol de 0,4 g. Les solutions ont ensuite été placées dans un agitateur à vibrations avec un bain sec (Fisher Scientific) à 37°C et agitées pendant 1 h à 450 tr min^{-1} . Au cours de la manipulation, le pH de la solution a été réajusté à 2,5 toutes les 10 min avec une solution ultra pure de HCl ou de NaHCO_3 (Sigma chemical) si nécessaire. Une heure après l'extraction, 1,5 mL d'aliquote ont été pipetés pour être centrifugés à $9\,000 \text{ tr min}^{-1}$ pendant 20 min, filtrés à travers un filtre Millex HV (PVDF) Millipore de $0,45 \mu\text{m}$, puis analysés (fin de la phase gastrique). 1,5 mL supplémentaire de solution gastrique ont également été ajoutés aux

suspensions afin de maintenir le même volume. Dans la solution restante (mélange de suc gastrique et de sol), 70 mg de sels biliaires de porc (Sigma Chemical) et 20 mg de pancréatine de porc ($4 \times \text{USP}$) (Sigma Chemical) ont été ajoutés afin de représenter le milieu intestinal, avec agitation continue à 450 tr min^{-1} pendant 3 h à 37°C . Les solutions ont été réajustées avec du NaHCO_3 saturé afin de reproduire le pH 7 du milieu intestinal. Après 3 heures de réaction, 1,5 mL d'aliquote ont été pipetés pour être centrifugés à 9000 tr min^{-1} pendant 15 min, filtrés à $0,45 \mu\text{m}$, puis analysés (fin de la phase intestinale).

7.4. Spectrométrie d'absorption atomique

7.4.1. Principe

Les différents éléments de la chaîne de mesure par la spectrométrie d'absorption atomique, depuis l'émission de la lumière jusqu'à l'électronique de mesure, sont représentés dans la **Figure 19**.

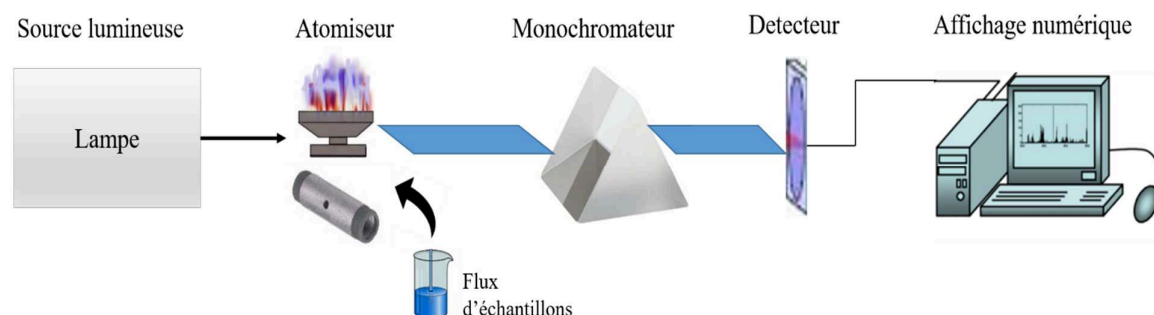


Figure 19. Principe de mesure par la spectrométrie d'absorption atomique

Les lampes sont généralement mono-élémentaires, dédiées à l'analyse d'un seul élément. Elles peuvent être de plusieurs types : lampes à cathode creuses, lampes à vapeur métallique, lampes à excitation haute fréquence. D'autres lampes sont des sources de radiations à fond continu d'émission comme la lampe au Xénon, permettant l'analyse de plusieurs éléments en sélectionnant une longueur d'onde spécifique sur la plage UV-visible.

Les sources d'atomisation et cellules d'absorption les plus utilisées sont la flamme, pour des teneurs de l'ordre du mg L^{-1} et le four (atomisation électrothermique) pour des teneurs de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$ dans l'échantillon en solution. Dans le mode flamme, la solution est nébulisée dans la chambre de nébulisation grâce à l'effet Venturi généré par l'air ou N_2O . La combustion de l'acétylène se déroule au niveau du brûleur et entraîne l'atomisation des échantillons. Dans le mode four, l'élément déterminant est le tube (cuvette) en graphite. L'échantillon déposé sous

forme de goutte y est séché, décomposé par pyrolyse, puis atomisé à partir d'un programme thermique spécifique à l'élément étudié. Deux principaux types de tubes existent : le tube en graphite standard pour les éléments plus réfractaires nécessitant un choc thermique important à l'atomisation et le tube en graphite avec plate-forme pour des éléments plus volatils tels que le Pb. Les tubes sont généralement tous pyrolytiques. De plus, les particules et les fumées du processus sont entraînées par l'argon, gaz neutre. Il sert aussi de gaz de gainage pour éviter que le tube ne brûle au contact de l'air extérieur.

Le rôle du monochromateur est de sélectionner la longueur d'onde, ou plus précisément un intervalle de longueurs d'onde, spécifique de l'élément à doser pour avoir un faisceau monochromatique. En effet le faisceau incident est un spectre de lumière polychromatique qui contient les raies de l'élément d'intérêt ou un fond continu d'émission, les raies du gaz de remplissage, les raies de l'atomiseur et les raies d'éventuelles impuretés.

Le détecteur transforme ensuite l'énergie lumineuse en énergie électrique. C'est un photomultiplicateur qui en fait multiplie l'énergie électrique.

Il reçoit les flux : I_0 = rayonnement incident

I = rayonnement transmis après absorption atomique.

Enfin l'électronique de mesure qui comprend un récepteur et un ordinateur permet d'accéder aux concentrations de l'élément d'intérêt dans la solution d'échantillon.

En effet le récepteur délivre un signal de la forme A (Absorbance) = $\log(I_0/I)$

Une nouvelle technique de SAA, à spectre continu et à haute résolution (HR-CS AAS de Analytik Jena) a été proposée (2006) à partir des travaux de recherche fondamentale de l'équipe de Becker-Ross et d'une mise au point en coopération avec l'équipe de ISAS (Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy) Berlin. Cette technique a été utilisée pour notre étude avec comme modification principale, la très grande résolution qui permet l'emploi de source à fond continu d'émission difficilement utilisable jusqu'alors.

En effet, en spectrométrie d'absorption atomique, l'habitude est d'utiliser comme source des lampes « à cathode creuse » qui fournissent des raies spectrales plus fines que les raies d'absorption atomiques, car il faut éviter la situation inverse où les raies d'absorption sont plus fines que la largeur spectrale sélectionnée par le monochromateur : dans ce cas, qui est celui de l'utilisation d'un monochromateur classique, même performant, la loi de Beer-Lambert devient impossible à mettre en œuvre comme l'illustre la **Figure 20**.

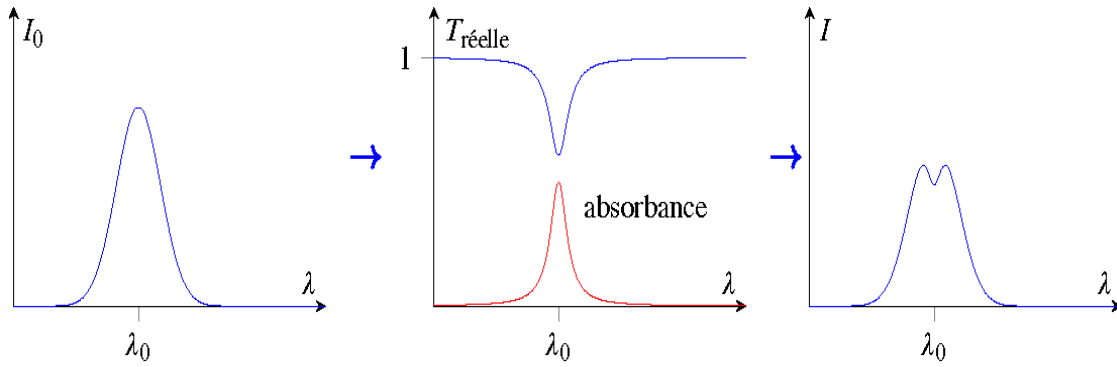


Figure 20. Absorption d'un pic source plus large que le pic spectral ; la transmittance mesurée à partir des surfaces des pics de I_0 et I est très supérieure à la transmittance réelle à λ_0

La SAA utilise donc des lampes à cathodes creuses qui sont des lampes où une émission atomique est provoquée par la collision d'ions gazeux comme Ar^+ sur la cathode. Du fait d'une température basse au niveau de la cathode et d'une pression de fonctionnement très faible (quelques centaines de Pa), les raies d'émission sont très peu élargies par effet Doppler ou par collision. Elles sont plus fines que les raies d'absorption de l'échantillon atomisé : l'utilisation de la loi de Beer-Lambert est alors possible, comme sur la **Figure 21**. Le rôle du monochromateur est alors d'assurer la sélection d'un intervalle de longueurs d'onde assez fin pour éviter les interférences avec le fond continu ou avec d'autres raies que la raie ciblée avec la cathode creuse. En HR-CS AAS, l'intervalle sélectionné est plus large, mais une résolution bien supérieure est obtenue grâce aux pouvoirs de dispersion combinés du prisme et du réseau. Ainsi ce n'est pas une raie, mais un fragment de spectre qui est étudié.

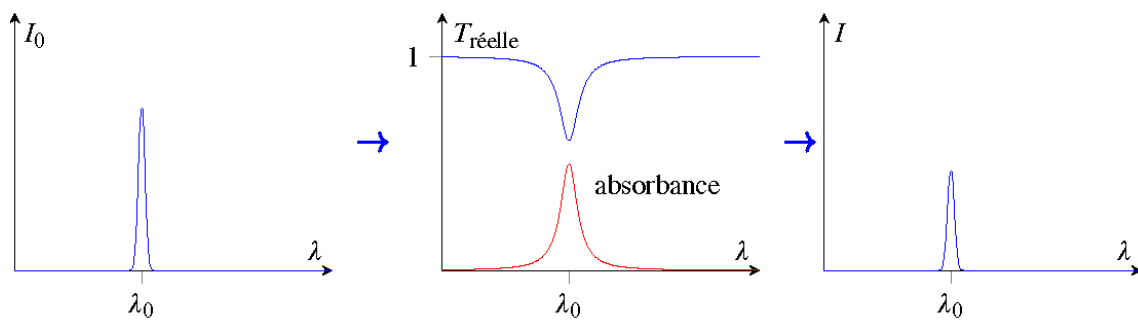


Figure 21. Absorption d'un pic source plus fin que le pic spectral ; la transmittance mesurée à partir des surfaces des pics de I_0 et I est égale à la transmittance réelle à λ_0 .

La **Figure 7** correspond aux sources à fond continu antérieures avec un rapport I_0/I qui varie peut donc peu de sensibilité.

La **Figure 8** correspond, en plus des lampes à cathodes creuses, au cas du fond continu en HR-CS AAS car la haute résolution permet de travailler avec une bande spectrale très fine à laquelle s'ajoute une précision de longueur d'onde

7.4.2. Absorbance

L'absorbance, relative à la loi de Beer-Lambert, relie l'absorption du rayonnement lumineux à la concentration de l'élément (ou molécule) d'intérêt à une longueur d'onde spécifique (E_{17}) :

$$(E_{17}) \quad A = \log(I_0/I) = \varepsilon l C$$

Avec ε : constante qui dépend de l'atome absorbant,

l : la longueur du trajet horizontal du rayonnement à travers la cellule d'absorption (de la flamme ou du four graphite)

C : la concentration de l'élément d'intérêt.

L'absorption atomique étant une méthode relative, une courbe d'étalonnage doit être préalablement établie à partir d'étalons à concentration maîtrisée pour avoir comme support l'équation $C = f(A)$.

7.4.3. Limite de détection

La limite de détection (LD) est la plus petite concentration que l'on peut distinguer, avec une incertitude acceptable dans les conditions expérimentales de la méthode, sans pouvoir la quantifier. La limite de quantification (LQ) est la plus petite concentration pouvant être quantifiée. Le calcul de ces deux limites est donné par les équations suivantes (E_{18}) et (E_{19}) :

$$(E_{18}) \quad LD = m + 3 s$$

$$(E_{19}) \quad LQ = m + 10 s$$

Avec : m (la moyenne) a été faite sur 10 résultats indépendants de la mesure du blanc analytique.

s (l'écart-type) a été calculé à partir de ces mêmes résultats.

La détermination de LQ est basée sur la mesure d'absorbances significatives et maîtrisées pour le Pb sur le ContrAA 800D. De plus, pour plus de justesse dans le calcul des valeurs des teneurs les plus faibles, le point « 0 » (concentration) des droites d'étalonnage a été systématiquement forcé pour le blanc analytique.

LQ calculé est donc surévalué par rapport à la réalité et seul LD a été déterminé pour les différentes fractions du Pb :

- bioaccessibilité sol-plante : $10 \mu\text{g L}^{-1}$

- total sol : $100 \mu\text{g L}^{-1}$
- total plantes : $10 \mu\text{g L}^{-1}$
- biodisponible extraction EDTA : $25 \mu\text{g L}^{-1}$

7.5. Dosage du Pb

L'analyse du Pb a été réalisée sur le contrAA® 800D d'Analytik Jena par spectrométrie d'absorption atomique à haute résolution / source continue (high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry ou HR-CS AAS) avec le four comme source d'atomisation (atomisation électrothermique). L'analyse du Fe et du Mn dans les extraits en milieu gastrique (Fe_{gast} et Mn_{gast}) a été réalisée avec la flamme comme source d'atomisation. Le schéma de principe est représenté sur la **Figure 22** (Analytik Jena contrAA® 800D).

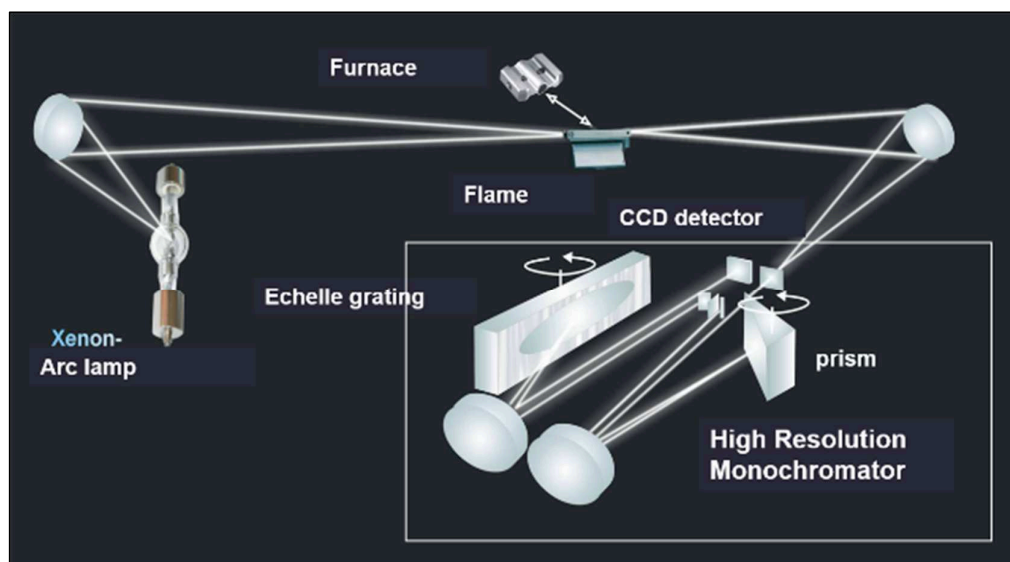


Figure 22. Spectrométrie d'absorption atomique à haute résolution et source continue (HR-CS AAS) (Welz, 2005)

La lampe Xénon de 300 W, à haute pression (50 bars), à arc court et avec une température d'environ 10000 K, est la source de radiation à fond continu d'émission qui permet d'avoir accès à l'ensemble du spectre (185-900 nm). Son intensité lumineuse, nettement plus élevée que celles des lampes classiques, couplée à la Haute Résolution du système optique (monochromateur double prisme-réseau avec une résolution supérieure à 100000 et détecteur à barrette CCD) permet d'améliorer les limites de détection comparativement aux appareils classiques.

Dans le spectromètre que nous avons utilisé, le monochromateur double permet l'utilisation de

la source à fond continu, en restituant les raies d'absorption dans leur forme et leur largeur naturelle. Grâce au détecteur (photomultiplicateur) à barrette CCD linéaire de 512 pixels, le spectre est aussi observé de part et d'autre de la raie spectrale. Ainsi, l'évolution de la puissance de la source est-elle évaluée en permanence, comme dans un appareil à double faisceau. Sur la raie elle-même, l'étude d'une bande de 0,3 à 0,5 nm de part et d'autre du centre permet d'évaluer les interférences. Ce détecteur permet aussi un calage permanent des longueurs d'onde à $\pm 0,2$ pm sur des raies du néon. Enfin, le CCD permet la visualisation de spectres absorbance-longueur d'onde en plus des classiques absorbance-temps (possible aussi en 3D) (Analytik Jena contrAA® 800D).

Les extraits de sols et de plantes placés dans des cupules cylindriques dans un échantillonneur automatique ont été dosés à l'aide du spectromètre d'absorption atomique équipé d'un tube (cuvette) pyrolytique avec plate-forme. La détermination du Pb a été réalisée à l'aide du logiciel ASpect CS.

La méthode spécifique est appelée soit à partir de méthodes déjà enregistrées soit à partir du « cookbook » qui fournit une méthode de base. Des modifications ont donc été apportées pour obtenir la réponse en absorbance la plus satisfaisante possible : sensibilité, répétabilité, forme gaussienne du pic. Une des rubriques les plus importantes est le programme thermique du four présenté dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Programme du four de la SAA

Etape	Nom	Température (°C)	Rampe (°C s ⁻¹)	Maintien (s)	Débit Argon
1*	Séchage	60	10	10	Max
2	Séchage	90	10	20	Max
3	Séchage	110	4	10	Max
4	Pyrolyse	350	50	10	Max
5	Pyrolyse	600	300	10	Max
6	Gaz adaptation	600	0	5	Stop
7	Atomisation	1700**	1500	4	Stop
8	Nettoyage	2450	500	4	Max

* La 1^{ère} étape est une étape de préchauffage de la cuvette qui intervient avant l'introduction de l'échantillon pour permettre une injection plus efficace.

** La température 1700° C a été la température de base pour l'atomisation mais cette valeur a pu être légèrement modifiée suivant la matrice du minéralisât ou de l'extrait ainsi que l'état de dégradation de la cuvette qui est un consommable.

La longueur d'onde utilisée est 283,3 nm, raie secondaire moins soumise aux interférences que la raie primaire à 217 nm. Un modificateur de matrice, le dihydrogénophosphate d'ammonium

($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) à 1% est également placé dans l'échantillonneur dans le but d'empêcher l'éventuelle perte de Pb notamment pendant la pyrolyse et de stabiliser le signal. Les volumes injectés sont de 20 μL pour l'échantillon et de 5 μL pour le modificateur.

Enfin, pour établir la droite d'étalonnage, 3 points ont été choisis : 0, 10, 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, suffisants en raison de la bonne linéarité de la réponse en Absorbance quand l'évaluation est faite à partir de la surface du pic à la suite du programme thermique précédemment indiqué. Les étalons sont préparés dans les différents blancs analytiques des méthodes de minéralisation et extractions des échantillons. Ainsi HNO_3 4 % pour la minéralisation, EDTA 5.10^{-3} M pour la biodisponibilité et la solution gastrique diluée dans l'acide nitrique pour la bioaccessibilité. L'étalonnage externe s'est avéré suffisant et l'absence d'effet de matrice a pu être vérifié par les dilutions successives de chaque type d'échantillon qui permettaient de retrouver les concentrations attendues à partir de la droite d'étalonnage externe.

Nous avons aussi opté pour la moyenne de 3 répliques pour les 3 échantillons d'extraits issus d'un même échantillon initial. De plus, l'évaluation de l'absorbance a été faite sur 3 pixels, valeur standard qui permet de se situer sur une fine bande de longueur d'onde au sommet de la raie spectrale avant l'addition des absorbances pour chaque pixel qui détermine le graphique absorbance-temps utilisé pour la mesure.

8. Dosage du Fe et Mn

Le dosage du Fe et Mn a été effectué en SAA mode flamme pour les 3 répliques des extraits gastriques des échantillons de sols sans dilution, à partir des méthodes standards proposées par le « CookBook ». La flamme utilisée est de type air-acétylène et le brûleur est de 100 mm de longueur. Les longueurs d'ondes utilisées pour le Fe et le Mn sont respectivement 248,3 nm et 279,5 nm. Les solutions étalons préparées sont 0; 0,5 et 1 mg L^{-1} pour le Fe et 0; 0,25 et 0,5 mg L^{-1} pour le Mn.

9. Estimation des quotients de danger (HQ) de Pb par l'approche EQRS

L'approche EQRS choisie correspond au calcul d'un quotient de danger (HQ), c'est-à-dire le ratio entre la Dose Journalière Ingérée (EDI) et la valeur toxicologique de référence (TDI). Ce calcul est réalisé pour le risque relatif aux deux principales voies d'exposition (consommation de plante et ingestion de sol et de poussières) pour les scénarios d'exposition construits selon l'équation suivante (E_{20}) :

$$(E_{20}) \quad HQ = \frac{EDI}{TDI}$$

EDI, en mg par kg poids corporel par jour est calculé selon l'équation suivante (E₂₁) :

$$(E_{21}) \quad EDI = \frac{C \times Q \times ED \times EF}{BW \times AT} \quad (\text{mg kg}^{-1} \text{ PC j}^{-1})$$

Avec : EDI : La dose journalière ingérée (mg kg⁻¹ PC j⁻¹)

C : la concentration de Pb dans les échantillons de sol ou de feuilles (mg kg⁻¹ de poids frais pour les feuilles, et poids sec pour le sol).

Q : la quantité moyenne d'échantillons ingérés en poids frais (kg j⁻¹)

ED : la durée d'exposition (an)

EF : la fréquence d'exposition annuelle au sol et au plantes

BW : le poids corporel moyen du consommateur (adulte 69,5 kg et enfant 14,6 kg)
(Tanguy et al. 2007)

AT : la durée d'exposition théorique moyenne

HQ : le quotient de danger

TDI : la valeur toxicologique de référence

Le HQ_{tot}, qui correspond au risque lié à l'exercice de l'activité de récolte et de consommation de plante pour un scénario donné, est enfin calculé par l'équation suivante (E₂₂) :

$$(E_{22}) \quad HQ_{tot} = HQ_{sol} + HQ_{pl}$$

Pour tout HQ_{tot} > 1, le risque est considéré non négligeable alors que les HQ_{tot} < 1 représente des scénarios où le risque peut être considéré acceptable.

Afin d'obtenir une estimation plus réaliste des risques sanitaires liés à l'ingestion de sol et de la plante par les consommateurs, le quotient de danger bioaccessible (BHQ) est calculé selon l'équation suivante (E₂₃):

$$(E_{23}) \quad BHQ = BA \times HQ$$

Avec : BHQ : le quotient de danger bioaccessible

BA : la bioaccessibilité dans le milieu intestinal (%)

Les HQ et BHQ ont été calculés pour deux scénarios maximalistes adulte (30 ans et 80 kg) et enfant (6 ans et 20 kg) jardiniers construits à partir des questionnaires réalisés auprès des populations fréquentant la région étudiée.

Les quantités moyennes de *Dittrichia viscosa* utilisées par les habitants pour l'infusion du thé

ont été estimées à 0.06 et à 0.04 kg de poids frais par jour pour l'adulte et l'enfant respectivement. Afin de majorer le risque, ces quantités ont été utilisées pour le calcul du HQ, comme étant totalement ingérées dans les deux scénarios (Qplant), alors que ces plantes sont consommées sous forme de tisane.

La durée d'exposition (ED) et la durée d'exposition théorique moyenne (AT) sont respectivement de 30 ans pour l'adulte et de 6 ans pour l'enfant.

La fréquence d'exposition aux plantes (EFplant) et au sol (EFsoil), c'est-à-dire le nombre de jours exposés sur les 365 jours de l'année a été estimée à 0,85, sachant que les deux individus consomment des plantes de *Dittrichia viscosa* et visitent les sites 6 jours par semaine.

Chapitre 3 : Impact radiologique sur les sols non cultivés et sur les plantes *Dittrichia viscosa* autour d'une industrie d'engrais sur la côte Libanaise

Les roches phosphatées, utilisées pour produire des engrais chimiques, contiennent non seulement des concentrations élevées en ETM, mais aussi des niveaux élevés en radionucléides naturels. Lorsque ces éléments toxiques sont transférés dans les écosystèmes, ils peuvent passer à l'homme et l'animal via la chaîne alimentaire. En conséquence, il est important de comprendre le comportement des radionucléides dans l'environnement, leur mobilité potentielle et les risques sanitaires du fait de leur persistance à long terme.

L'objectif de ce chapitre, présenté sous forme d'article, consiste à montrer l'impact radiologique d'une usine de fertilisant au Nord du Liban et évaluer les risques pour les habitants de la zone impactée. Les radionucléides concernés sont les émetteurs gamma tels que l' ^{238}U et ^{232}Th , avec leurs produits de désintégration, et l'élément naturel radioactif ^{40}K . Des campagnes de prélèvement d'échantillons de sols et de plantes ont été effectuées dans des terrains non cultivés autour de l'usine. L'évaluation des risques radiologiques pour la santé humaine est basée sur des calculs de différents indices tels que, le débit de dose absorbée, la dose efficace annuelle, l'indice de risque externe et le radium équivalent.

Radiological impact on uncultivated soil and on *Dittrichia viscosa* plants around a Lebanese coastal fertilizer industry.

Dany Saba ^{a,b*}, Omar El Samad ^c, Rana Baydoun ^c, Rola Bou Khozam ^c, Nastaran Manouchehri ^a, Lina Nafeh Kassir ^d, Amine Kassouf ^e, Hanna Chebib ^e, Philippe Cambier ^f, Naim Ouaini ^b

^a UMR Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech, INRA, University of Paris-Saclay, 91300 Massy, France.

^b Faculty of Agricultural and Food Science, Holy Spirit University of Kaslik, B.P.446, Jounieh, Lebanon.

^c Lebanese Atomic Energy Commission, National Council for Scientific Research, P.O.Box 11-8281, Airport Road, Beirut, Lebanon

^d Faculty of Sciences, Lebanese University, Tripoli, Lebanon

^e Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Sciences II, Lebanese University, B.P.90656, Jdeideth El Matn, Fanar, Lebanon

^f UMR ECOSYS, AgroParisTech, INRA, University of Paris-Saclay, Thiverval-Grignon, France

* Corresponding author (Dany Saba)

UMR Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech, INRA, University of Paris-Saclay, 91300 Massy, France.

Faculty of Agricultural and Food Science, Holy Spirit University of Kaslik, B.P.446, Jounieh, Lebanon.

E-mail address: saba.dany@hotmail.com,

Tel: 00961-3-257844, 0033668332630

Abstract

Chemical fertilizers, phosphate ore treatments and phosphogypsum wastes contribute to boost levels of natural radionuclides in the environment. A total of 27 soil samples were collected from 9 uncultivated sites located at different distances around a Lebanese fertilizer plant in order to analyze the gamma emitters radionuclides (^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{40}K) and to assess the radiological impact on the surrounding environment, through the calculation of different radiological parameters. In addition, total of 27 *Dittrichia viscosa* plant samples were gathered including roots, leaves and stems and the radionuclide transfer factors were determined. Measurements were conducted using a gamma spectrometer with high purity germanium detectors. The highest values measured in soil samples were $77 \pm 9 \text{ Bq kg}^{-1}$, $102 \pm 10 \text{ Bq kg}^{-1}$ and $143 \pm 5 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{238}U , ^{226}Ra and ^{210}Pb respectively. ^{40}K levels were found to be comparable to other Lebanese provinces and about 50 % less than the worldwide average value. ^{137}Cs levels in analyzed soil samples were ranging from 0.5 ± 0.1 to $26.1 \pm 0.8 \text{ Bq kg}^{-1}$. Results showed the absence of radionuclide transfer between soil and plants, except for ^{40}K . The radiological hazard parameters were also calculated. The average values of the total absorbed dose rate and the annual effective dose were 56 nGy h^{-1} and $69 \mu\text{Sv}$ respectively. Both doses were comparable to the worldwide average values, but higher than those sampled from Mount Lebanon Province. Therefore, the external hazard index and Radium equivalent were found to be below the international recommended values.

Keywords. Radiological hazard parameters; radionuclides; gamma spectrometer; gamma emitters; fertilizer plant; phosphogypsum.

Introduction

The naturally occurring radioisotopes in the environment are the series of ^{238}U , ^{232}Th and ^{40}K (Khan et al. 2012). Several anthropogenic activities emit large quantities of radionuclides into the environment, causing a major potential risk to the ecosystem and damaging the soil and vegetation (Awudu et al. 2012). Chemical fertilizer plants are widespread around the world and generally use, as raw material, sedimentary phosphate rocks that contain large amounts of radionuclides (Bayrak et al. 2018). The main fertilizers produced are superphosphate (SSP) and triple superphosphate (TSP) under the action of sulfuric acid (H_2SO_4) and phosphoric acid (H_3PO_4), respectively (Sahu et al. 2014). The manufacture of phosphate fertilizers, as well as the by-product phosphogypsum (PG), are considered to be concentrated with natural radionuclides of the Uranium series and toxic trace metals (Sahu et al. 2014). Several studies, carried out in different countries, showed that industrial (PG) discharges can increase and redistribute the levels of natural radionuclides in soil profiles, leading to their uptake by plants, and thus, their transfer to the human and animal food chains (Bayrak et al. 2018). Indeed, soil-plant transfer depends on the studied radionuclide and the plant species (Chakraborty et al. 2013; Alharbi and El-Taher 2013; Harb et al. 2014). On another side, radioisotopes and nutrients can reach the plants through two mechanisms; dry or wet deposition and/or root uptake. Since the process is not selective, plants can also take up toxic elements from the soil, such as radionuclides (Higley 2010).

In Lebanon, a fertilizer plant located in the Northern region uses about 840 tons of sedimentary phosphate rocks ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) imported from Syria (Nakhlé 2003; Abboud-Abi Saab et al. 2012). Many studies carried out around this plant, concerning biota, coastal soil, seawater, and sediment samples (El Samad et al. 2014; Aoun et al. 2015) indicated that the surrounding environment was affected by the (PG) wastes released, either dumped in the sea or stocked on land (Kabir et al. 2009; Thabayneh and Jazzar 2012). This could cause significant risk for the surrounding environment (fauna and flora) resulting in adverse consequences on human and animal health (Bayrak et al. 2018). The transport of raw materials, industrial processes, wind direction and velocity and precipitation play a fundamental role in the dispersion and deposition of dust loaded with contaminants in the environment and even towards distant regions (Afif et al. 2008; Kassir et al. 2012).

In this work, the activity concentrations of different gamma emitters radionuclides in uncultivated soils collected from the surrounding of the fertilizer plant will be determined. This aims to the estimation of radiological impact through the calculation of radiological parameters

such as absorbed dose rate, annual effective dose, external hazard index and radium equivalent. In addition, soil-plant transfer will be studied based on activity concentration of radionuclides in *Dittrichia viscosa* plant species commonly distributed in the studied area and consumed in the form of herbal tea by the habitats of the region. The shrub is considered to be a pollution indicator, knowing that it has sticky leaves capturing the atmospheric fallout and diffuse pollution.

Material and Methods

Study area

The study area is located in the Northern Lebanon province which is 40 km from the capital Beirut and near the Mediterranean coast. It is characterized by Eutric Leptosols and Eutric Fluvisols soil (Darwish et al. 2006), and pedo-geochemical background. Samples were collected from uncultivated areas located at different distances from the chemical fertilizer plant, and from the areas adjacent to the trajectory of trucks transporting raw material. Uncultivated sites, with no added fertilizers, were chosen in order to get only the diffuse aerial deposit of radionuclides, i.e. the fertilizer plant. Sampling sites were designated as A, B, C, D, E, F, G, H and I, with a reference site A. The distance and the direction of the sampling sites according to the plant are presented in table 1. Figure 1 shows the locations of the sites as well as the wind direction that is south-west most of the year, according to the Wind Rose for Beirut International Airport (Afif et al. 2008).

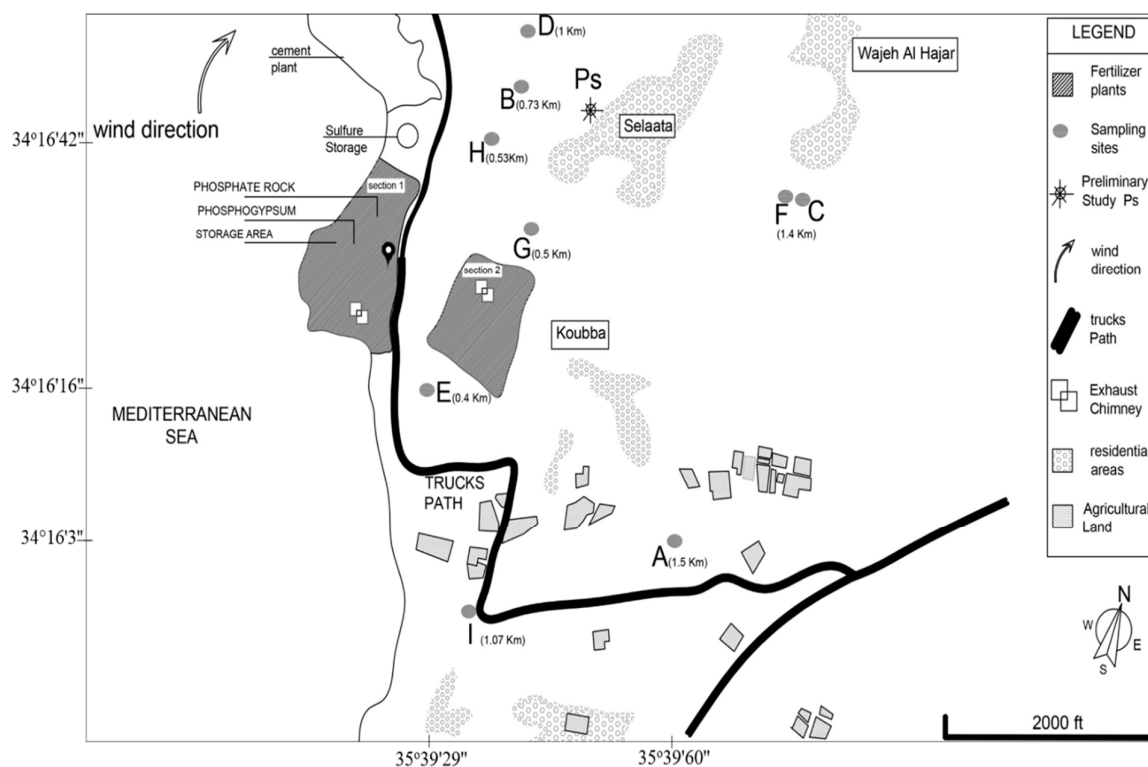


Fig 1. Fertilizer plant and study area

These uncultivated sites are located near residential and agricultural areas. Site A is a reference site having same characteristics as studied area, located far away from adjacent roads, at 1.5 km south-east from the plant and could not be affected by its pollution.

Sampling and samples preparation

Two sampling campaign of soil and plant samples were carried out in 2016 and in 2017. The total number of 27 soil samples, around 5 kg each, and 27 plants samples, around 600 g each, were taken from 9 uncultivated terrains, distributed at different distances around the chemical fertilizer plant. The selection of sites was based on prior background studies conducted in the same region (Kassir et al. 2012; El Samad et al. 2014). Three depths interval were chosen for the study (0-5, 6-15 and 16-25 cm), to address the most probably contaminated surface layer and the layers involved in the soil-plant transfer. These depth intervals were chosen following a preliminary study that compared two depth profiles of radionuclides in (Ps) site (0-5/6-20 cm and 0-10/11-20 cm) which showed different distributions of radionuclides in the soils. The sampling soil area was from a flat (25 cm × 30 cm) area. In order to study the soil-plant transfer, an annual plant “*Dittrichia viscosa*” from *Asteraceae* family was chosen, as it is widely spread in the studied area and since its leaves are traditionally consumed by local inhabitants and also used for medicinal purposes as an anticoagulant and antifungal agent. These plants were

randomly taken from the uncultivated sites where soil samples were collected. Large leaves at the end of the plant's living period were gathered so as to assure maximum accumulation of radionuclides. The collected samples were kept in well-sealed, airless, labeled polyethylene bags. All stones and impurities were eliminated from soil samples. All soil samples were then sieved and ground in an agate mortar and pestle down to 0.2 mm, then dried in the oven at 100 °C for 48 hours until constant weight. The dry/to initial mass ratio was calculated. As for the plants, 3 different parts were studied (leaves, stems and roots) and compared in order to determine the origin of radionuclides, whether from deposition or soil transfer, and which portions accumulate radionuclides the most. The plant's roots extended to a depth of from 4 to 24 cm were collected in order to determine soil-plant transfer, and were cleaned of all sand around their roots. All three different parts were dried in the oven at 50 °C until constant weight, then ground and homogenized. All samples were preserved in polyethylene containers of 500 mL and sealed with thick vinyl tapes for 21 days in order to reach a secular equilibrium between ^{226}Ra and its daughter isotopes (^{214}Bi and ^{214}Pb) (Kabir et al. 2009; El Samad et al. 2013).

Measurement technique

Sample measurement was conducted at the accredited Gamma Spectroscopy Laboratory of the Lebanese Atomic Energy Commission (LAEC), according to ISO/IEC 17025 standards for calibration and testing laboratories, using a high-resolution Gamma Spectrometer with High Purity Germanium detector (HPGe) extended range and relative efficiency of 50 %. To assure the accuracy and the reliability of the results, certified standard reference multigamma sand from Eckert and Zeigler Company (code EG-ML-1195-11-1), and a left over proficiency test grass samples, MAPEP-RdV-2013 from Department of Energy-Mixed Analyte Performance Evaluation Programme, USA, were counted and analyzed routinely as part of the overall quality control procedure and for the energy calibration. The efficiency calibration was carried out by counting mixed 500 mL multigamma solution from GE Healthcare Limited (code R8/31/32) and then plotting the efficiency curve (efficiency versus energy). The efficiency curves were plotted for various compositions, densities, and geometries using EFFTRAN software taking in consideration attenuation and absorption factors (Vidmar et al. 2010; El Samad et al. 2018).

Performance test and linearity of the detectors were checked periodically using ^{152}Eu point source. The performance test is conducted at low and high energies, 122 keV and 1408 keV respectively. ^{238}U was determined from the gamma line of its daughter $^{234\text{m}}\text{Pa}$ at 1001 keV, and ^{232}Th was determined from its daughter ^{228}Ac at 911 keV (El Samad et al. 2013), while ^{226}Ra was determined directly from its gamma line at 186 keV after correction for ^{235}U interference

(Völgyesi et al. 2014; El Samad et al. 2014). The net peak area used in the calculation of ^{226}Ra activity concentration consists in subtracting the net peak area corresponding to ^{235}U at the gamma line 185.7 keV from the total net peak area at 186 keV. The latter is calculated from the activity concentration of ^{235}U at the gamma line 163.3 keV.

All results were expressed in Bq kg^{-1} dry weight. The minimum detectable activities (MDA) of ^{238}U , ^{235}U , ^{228}Ac , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{40}K in soil samples were respectively 30 Bq kg^{-1} , 3 Bq kg^{-1} , 3 Bq kg^{-1} , 10 Bq kg^{-1} , 10 Bq kg^{-1} , 0.4 Bq kg^{-1} and 4 Bq kg^{-1} . The MDA of ^{235}U , ^{228}Ac , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{40}K in plant samples are respectively 6 Bq kg^{-1} , 2.6 Bq kg^{-1} , 10 Bq kg^{-1} , 7 Bq kg^{-1} , 0.4 Bq kg^{-1} and 11 Bq kg^{-1} .

Statistical analysis

The data were statistically analyzed using IBM SPSS Version 22. A One-way ANOVA test was performed on ^{210}Pb activity concentration, measured on soil samples, distributed according to the sampling depth in all sites: 0-5, 6-15 and 16-25 cm. Spearman Correlation test was conducted on studied radionuclides, as the data does not fit Gaussian distribution, to determine the origin of contamination in soil samples. A significant difference was recognized, as p values were below 0.05, for a confidence interval of 95 %.

Results and Discussion

Radioactivity concentration in soil

All results of the gamma spectrometry analysis for soil samples, expressed in Bq kg^{-1} dry weight, the world average values and average radioisotope data reported by other studies are presented in table 1.

Table 1. Activity concentrations of radionuclides in soil samples at top layer and comparison with other studies

Location according to the plant	Activity concentration in soil samples (Bq kg ⁻¹ dry)					References
	²³⁸ U	²³² Th	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	⁴⁰ K	
Site A (1.5 km East)	38 ± 5	21 ± 1	53 ± 10	39 ± 2	316 ± 9	2.7 ± 0.1
Site B (0.73 km North)	69 ± 7	31 ± 1	70 ± 15	109 ± 4	163 ± 5	5.8 ± 0.2
Site C (1.4 km NE)	43 ± 6	53 ± 2	60 ± 5	64 ± 3	210 ± 6	5.0 ± 0.1
Site D (1 km North)	77 ± 9	51 ± 2	102 ± 10	143 ± 5	218 ± 7	26.1 ± 0.8
Site E (0.4 km South)	34 ± 6	34 ± 1.5	47 ± 4	57 ± 3	248 ± 7	2.0 ± 0.1
Site F (1.4 km NE)	36 ± 5	56 ± 2	52 ± 8	40 ± 2	213 ± 6	4.4 ± 0.1
Site G (0.5 km NE)	38 ± 5	33 ± 1	54 ± 6	78 ± 3	195 ± 6	0.5 ± 0.1
Site H (0.53 km North)	39 ± 6	17 ± 1	62 ± 6	90 ± 4	100 ± 3	4.7 ± 0.2
Site I (1.07 km South)	40 ± 5	17 ± 1	51 ± 6	55 ± 3	212 ± 6	7.7 ± 0.2
Range in the current study	(34-77)	(17-56)	(47-102)	(39-143)	(100-316)	(0.5-26) Present study
Range of previous study in the area	(43-159)	(6.1-14.3)	-	-	(64-121)	- El Samad et al. 2014
Worldwide	35	30	35	-	400	- UNSCEAR 2000
North Lebanon	27	24	27	-	246	(2-113) El Samad et al. 2013
Mount Lebanon	37	24	46	-	206	(0.3-102) El Samad et al. 2018
Europe	-	34	35	-	483	- Trevisi et al. 2012
Syria	15	24	-	-	116	(1.2-143) Al-Masri et al. 2006
Greece	57	-	33	-	565	(0-87.2) Kioupi et al. 2015
Iran (Tehran)	-	43	39	-	555	- Asgharizadeh et al. 2013
Jordan (Ma'an)	45	18	58	-	138	- Saleh and Abu Shayeb 2014
Turkey (Edirne)	-	56	40	-	407	8.8 Zaim and Atlas 2016
Palestine (Tulkarem)	35	24	-	-	120	7.8 Thabayneh and Jazzar 2012

The activity concentration of radionuclides in the topsoil layer in the analyzed soil samples ranged from 34 ± 6 to 77 ± 9 Bq kg⁻¹, 17 ± 1 to 56 ± 2 Bq kg⁻¹, 47 ± 4 to 102 ± 10 Bq kg⁻¹, 39 ± 2 to 143 ± 5 Bq kg⁻¹ and 100 ± 3 to 316 ± 9 Bq kg⁻¹ for ²³⁸U, ²³²Th, ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb and ⁴⁰K respectively. These data were comparable with ranges of coastal soil samples in the same area (El Samad et al. 2014) for ²³⁸U, but higher for ²³²Th and ⁴⁰K. The activity concentration values for ²³⁵U were found to be below the MDA (3 Bq kg⁻¹), except for sites (B), (C) and (H) where the values were slightly higher than the MDA; 5.2 ± 0.5 Bq kg⁻¹, 3.2 ± 0.4 Bq kg⁻¹ and 4.1 ± 0.4 Bq kg⁻¹ respectively. The highest activity concentration value of ⁴⁰K was 316 ± 9 Bq kg⁻¹ in site (A), while high activity concentrations of ²³⁸U, ²²⁶Ra and ²¹⁰Pb, were found in site (B); 69 ± 7 Bq kg⁻¹, 70 ± 15 Bq kg⁻¹ and 109 ± 4 Bq kg⁻¹ respectively, and in site (D); 77 ± 9 Bq kg⁻¹, 102 ± 10 Bq kg⁻¹ and 143 ± 5 Bq kg⁻¹ respectively. As for ²³²Th, higher activity concentrations were found in sites (C), (D) and (F) with 56 ± 2 Bq kg⁻¹, 53 ± 2 Bq kg⁻¹ and 51 ± 2 Bq kg⁻¹ respectively. The values of ²³⁸U activity concentrations were found to be comparable to UNSCEAR (2000), and values reported in North Lebanon and Mount Lebanon (El Samad et al. 2013, 2018). Values were compared to other countries. They found comparable to Greece, Iran and Palestine (Thabayneh and Jazzar 2012; Asgharizadeh et al. 2013; Kioupi et al. 2015; El Samad et al. 2013, 2018) except for sites (B) and (D), where values were twice the world average, and values

reported in Palestine and other Lebanese provinces. These values were twice higher than values found in Syria for all sites, except for sites (B) and (D), where ^{238}U activity concentrations were found to be four times higher (Al-Masri et al. 2006). Values of ^{40}K activity concentrations in all sites were half the value reported by UNSCEAR (2000), and by Iran (Asgharizadeh et al. 2013), Turkey (Zaim and Atlas 2016) and by studies conducted in Europe (Trevisi et al. 2012; Kioupi et al. 2015), and higher than those found in Syria (Al-Masri et al. 2006) and Jordan (Saleh and Abu Shayeb 2014); but they are in accordance with work conducted by El Samad et al. in (2013) and (2018) in other Lebanese provinces and in Palestine (Thabayneh and Jazzar 2012). ^{226}Ra activity concentration values in all sites were found to be higher than the average value reported by UNSCEAR (2000), North Lebanon, Iran and Greece, except for site (E) where activity concentration of ^{226}Ra was found to be comparable with Mount Lebanon and Turkey results (Asgharizadeh et al. 2013; Zaim and Atlas 2016; El Samad et al. 2013, 2018). As for ^{232}Th , results were found to be comparable to average values for UNSCEAR, Europe, Syria, Palestine, Jordan and other Lebanese provinces except for sites (C), (D) and (F), where values were higher and comparable to those found in Turkey and in Iran. ^{226}Ra was strongly correlated with ^{238}U ($R = 0.80$) and ^{210}Pb ($R = 0.82$), as seen in table 2, but was not correlated with ^{228}Ac ($R = 0.03$).

Table 2. Spearman Correlation coefficients (R)

	^{210}Pb	^{228}Ac	^{226}Ra	^{238}U
^{210}Pb	1	0.00	0.82*	0.68*
^{228}Ac		1	0.03	-0.09
^{226}Ra			1	0.80*
^{238}U				1

* Correlation is significant at the 0.05 level

This indicates that these three radionuclides have the same origin and chemical behavior in soils (Kassir et al. 2012; El Samad et al. 2014). Phosphogypsum and phosphate ores contain more uranium and daughter's isotopes, such as ^{226}Ra and ^{210}Pb than ^{232}Th and ^{40}K , which can be related to its low activity concentration compared to other radionuclides in our soil samples. This trend is consistent with other studies conducted on phosphogypsum and phosphate rock (Sahu et al. 2014). Site (A) in Koubba, at 1.5 km south-east of the plant, was selected as a reference as it is not affected by the plant. The gamma emitting radioisotopes activity concentrations of the the site (A), were comparable to worldwide average value for ^{238}U , lower for ^{232}Th and higher for ^{226}Ra . The site (E), chosen to the south of the plant, in the opposite wind direction, also shows activity concentrations comparable to the worldwide values. For site

(B) and (I), along the routes of the trucks transporting raw material, the results in table 1 showed that activity concentration of ^{226}Ra and ^{238}U are higher than the worldwide values and higher than activity concentrations of their daughters ^{214}Pb and ^{214}Bi , $61 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$ and $54 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$ respectively for site (B), $32 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$ and $29 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$ respectively for site (I). A higher activity concentration value for ^{226}Ra and ^{238}U could be due to there being slight contamination from dust coming from transport trucks. Sites (C), (F), (G) and (H), located to the north-east of the plant, showed higher activity concentrations for ^{226}Ra more than its parent ^{238}U . These results could be the consequence of the dispersion of PG waste by the plant. The high concentrations of ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb were found in the site (D) located north of the plant, with an activity concentration of ^{226}Ra and ^{210}Pb higher than their parent ^{238}U . These results could be attributed to the release of the PG by the plant and the high level of ^{226}Ra can be explained by the transport trucks spreading PG dust, rich in ^{226}Ra ($\approx 5\%$ of PG were added to cement), since this site is on the trucks' route. Soil samples collected to the north or north-east of the plant showed higher radionuclide activity concentrations than those located to the south. This can be explained by the southwesterly wind that brings dust and disperses the contaminants coming from the chemical fertilizer plant (Afif et al. 2008).

Vertical distribution

Natural activity concentrations of the studied radionuclides were homogeneously distributed vertically in site (A) between the different soil layers. This was consistent with other studies showing that normally, the activity concentrations of natural ^{238}U and ^{232}Th radioisotopes series are distributed identically in the different soil layers if there were not exogenous contamination contribution (El Samad et al. 2018). As shown in figure 2, a negative trend was found in all sites, with ^{210}Pb showing higher activity concentrations values in the surface soil layer, except in site (A), where a homogenous distribution of ^{210}Pb was observed.

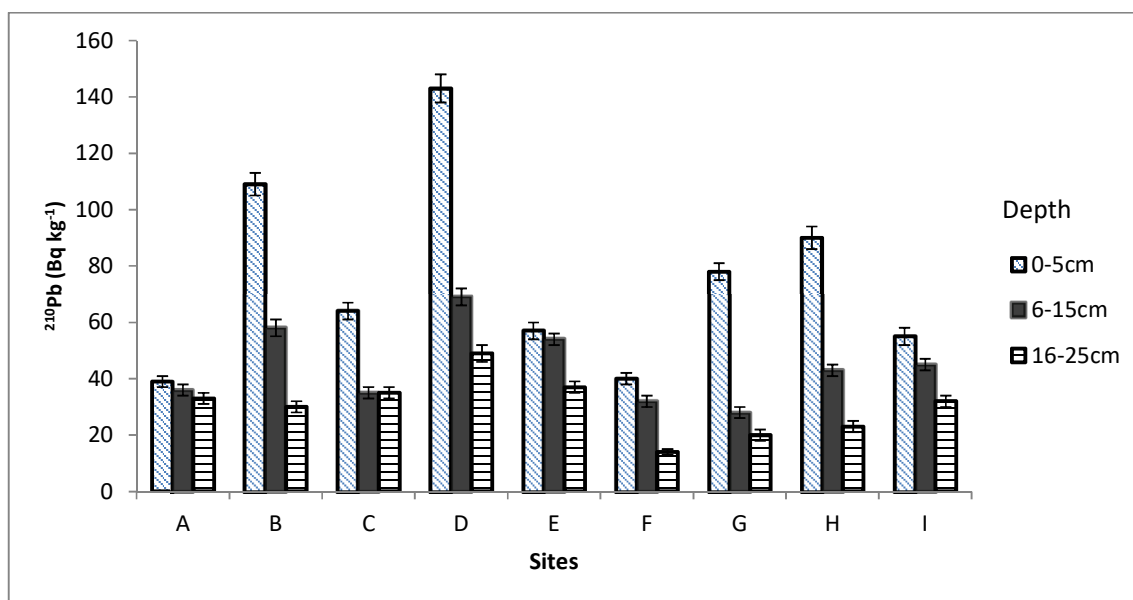


Fig 2. Vertical distribution of ^{210}Pb

This vertical distribution showed that the studied sites were affected by the plant's phosphogypsum releases, the effect of trucks, wind direction and meteorological data influencing radionuclides fallout. A One-Way ANOVA test was used to test if the variation of activity concentration of ^{210}Pb as a function of depth is significant or not. The test showed a significant difference in ^{210}Pb values at each depth, in all sites except site (A), with *p-values* < 0.05. Therefore, sites (B), (C), (D), (G), (H) and (I) show higher concentrations of radioactive ^{210}Pb on the surface in comparison with site (A), more basically in sites (B), (D) and (H) showed 109 ± 4 , 143 ± 5 and 90 ± 4 Bq kg $^{-1}$ respectively. This data indicates that there is an exogenous man-made source of ^{210}Pb at the surface, which can be explained by the wet and dry deposition incriminated in its deposition within the topsoil layers since it is the daughter of the Uranium chain series. This ^{210}Pb accumulation on the soil surface is a consequence of human activity since the superficial layer of soils is a good indicator of lead deposition. These high levels in the topsoil layer could be attributed to the chemical fertilizer plant located near these fields, which releases PG by-product, rich in ^{226}Ra and its daughters (El Samad et al. 2014). As for sites (C) and (F), both approximately located in the same field, the ^{210}Pb activity concentration was found higher in the superficial soil layers in the site (C) than in site (F). This could be attributed to the wet deposition of the radionuclide, especially that sampling from site C was carried out after small amounts of rain. The plausible enrichment in ^{210}Pb in these sites, compared with reference site, could be attributed to the north eastern wind direction prevailing the most period of the year, that could transport and disperse the contaminants towards sites C

and F even though they are more far than others sites (El Samad et al. 2018).

Results showed the presence of ^{137}Cs in all analyzed samples with an activity concentration ranging from 0.5 ± 0.1 to $26.1 \pm 0.8 \text{ Bq kg}^{-1}$ (Table 1). ^{137}Cs is an artificial radioactive fallout element in Lebanese soil resulting from the Chernobyl nuclear accident that occurred in 1986 (Al Hamarneh 2003; El Samad et al. 2007). It has been studied in order to determine if there were disturbances at the different soil layers. As shown in sites (B, C, D, F and H), the exponential decrease of ^{137}Cs is proof that no disturbances in soil layers have taken place. However, no exponential decrease was shown in sites (A, E, G and I), which means that there was soil degradation (El Samad et al 2007; Belivermiş 2012). This can prove that ^{210}Pb at top layers in all sites, except in (A) and (E) is due to plant discharges and air deposition. However, sites (G) and (I) did not present an exponential decrease in activity concentration of ^{137}Cs but showed a decrease in ^{210}Pb activity concentration. This can be attributed to the geochemical composition of the soil and environmental conditions in the studied area (Mir and Rather 2015).

Radioactivity concentrations in plants

The results of gamma spectrometry measurements for *Dittrichia viscosa* dried plant samples, for the different parts (leaves, stems and roots) showed radionuclides activity concentrations, for both the Thorium and Uranium series, less than the MDA in most of the sites. ^{235}U values were below MDA (6 Bq kg^{-1}) in all plant samples. Results for ^{226}Ra were below the MDA (10 Bq kg^{-1}) in all sites, except in sites (D) and (E) where values were respectively $27 \pm 4 \text{ Bq kg}^{-1}$ in leaves and $14 \pm 2 \text{ Bq kg}^{-1}$ in roots. Values of ^{137}Cs were $0.5 \pm 0.1 \text{ Bq kg}^{-1}$ in leaves, $1.0 \pm 0.1 \text{ Bq kg}^{-1}$ in roots in site (B), $0.7 \pm 0.1 \text{ Bq kg}^{-1}$, $1.1 \pm 0.1 \text{ Bq kg}^{-1}$, $0.6 \pm 0.1 \text{ Bq kg}^{-1}$ and $0.5 \pm 0.1 \text{ Bq kg}^{-1}$ for sites (C), (D), (G) and (H) respectively, but below the MDA (0.4 Bq kg^{-1}) in the other sites. The activity concentration of ^{228}Ac , ^{210}Pb and ^{40}K ranged from $3.0 \pm 0.5 \text{ Bq kg}^{-1}$ to $10 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$, $10 \pm 2 \text{ Bq kg}^{-1}$ to $58 \pm 3 \text{ Bq kg}^{-1}$ and $96 \pm 4 \text{ Bq kg}^{-1}$ up to $447 \pm 14 \text{ Bq kg}^{-1}$ respectively. The highest values for ^{228}Ac , ^{210}Pb and ^{40}K were all found in plant leaves, respectively in the site (D), (E) and (A), these were used to determine the transfer factor.

Soil-Plant transfer

The soil-plant transfer factor (TF) of each radionuclide was calculated according to the following equation (Chakraborty et al. 2013; Harb et al. 2014) and shows the accumulation of radionuclide by plants or their transfer in leaves from the corresponding soils (16-25 cm) through roots (Chen et al. 2005).

$$TF = \frac{Ap}{As}$$

Where TF is the transfer factor, A_p and A_s represent the activity concentration of radionuclides in leaves and in soil collected from the layer (16-25 cm) respectively, in dry weight ($Bq\ kg^{-1}$) (Alharbi and El-Taher 2013).

Results showed that TF ratios for all studied radionuclides are less than 1 in all plants samples except for ^{40}K and ^{210}Pb . $TF > 1$ for ^{40}K in all sites except for site G and $TF > 1$ for ^{210}Pb in sites B, D, E and H. The high transfer of ^{40}K can be related to its high mobility in soil and its subsequent plant uptake (Ababneh et al. 2009). The relatively high ^{210}Pb activity concentration in plants in comparison to its concentration in soil could be due to atmospheric fallout of this radionuclide and hence this could be the reason of high TF (El Samad et al. 2014).

Determination of radiation hazard parameters

The absorbed dose rate (D), the annual effective dose rate (E), the external hazard index (H_{ex}) and the radium equivalent (Ra_{eq}) were calculated respectively using the following equations:

$$(1) \quad D = 0.427 A_{Ra} + 0.604 A_{Th} + 0.0417 A_K + 0.03 A_{Cs}$$

$$(2) \quad E = T.f.Q.D.\varepsilon$$

$$(3) \quad H_{ex} = A_{Ra}/370 + A_{Th}/259 + A_K/4810$$

$$(4) \quad Ra_{eq} = A_{Ra} + 1.43 A_{Th} + 0.077 A_K$$

Where A_{Ra} , A_{Th} , A_K and A_{Cs} , represent the activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K and ^{137}Cs respectively in soil samples, in $Bq\ kg^{-1}$. T is time in seconds ($8760\ sec\ yr^{-1}$), f is the occupancy factor which corrects the average time spent outdoors in the sites (0.2), Q is the quotient of the effective dose rate and absorbed dose rate in the air ($0.7\ Sv\ Gy^{-1}$), D is the absorbed dose rate in air in ($nGy\ h^{-1}$) and ε is the factor converting nano (10^{-9}) into micro (10^{-6}).

The results of total absorbed dose rates D expressed in $nGy\ h^{-1}$, total annual effective dose E in μSv , external hazard index H_{ex} in $mSv\ year^{-1}$ and Radium equivalent Ra_{eq} in $Bq\ kg^{-1}$ are shown in table 3.

Table 3. Radiological parameters for the soil samples and comparison with other studies

Site	Total Absorbed dose rate D (nGy h ⁻¹)	Total Annual effective dose E (μSv)	H _{ex} (mSv year ⁻¹)	Ra _{eq} (Bq kg ⁻¹)
A	49	60	0.3	107
B	56	68	0.3	127
C	67	82	0.4	152
D	84	103	0.5	192
E	51	63	0.3	115
F	65	80	0.4	149
G	51	63	0.3	116
H	41	50	0.3	94
I	41	50	0.3	92
Mean of the current study	56 ± 13	69 ± 16	0.3 ± 0.1	127 ± 30
Worldwide (UNSCEAR 2000)	57	70	1	370
North Lebanon (El Samad et al. 2013)	55	69	-	-
Mount Lebanon (El Samad et al. 2018)	40	49	0.3	95
Kuwait (Alazemi et al. 2016)	33	41	0.2	69
Turkey (Zaim and Atlas 2016)	70	86	0.4	148
Iran (Asgharizadeh et al. 2013)	69	80	0.4	142
Jordan (Saleh and Abu Shayeb 2014)	37	46	0.3	94
Palestine (Thabayneh and Jazzar 2012)	36	44	0.2	72

Absorbed dose rate and Annual effective dose

The absorbed dose rate (D) was estimated in the air at 1 meter above terrestrial level due to artificial and natural gamma emitters radionuclides in topsoil samples in order to assess radiation risk (Ademola et al. 2014). The total annual effective dose (E) was assessed on exposed public in order to evaluate biological hazard (UNSCEAR 2000). About 99 % of the total dose calculated comes from natural radionuclides radiation. Table 3 shows that the total absorbed dose rate and the total annual effective dose ranged respectively from 41 to 84 nGy h⁻¹, with a mean value of 56 ± 13 nGy h⁻¹, and from 50 to 103 μSv with a mean value of 69 ± 16 μSv. The average values of both doses were in accordance with the world average values (UNSCEAR 2000) and other studies conducted in Northern Lebanon (El Samad et al. 2013), but higher than the average values reported in Mount Lebanon (El Samad et al. 2018) and in other countries such as Jordan, Kuwait and Palestine (Thabayneh and Jazzar 2012; Saleh and Abu Shayeb 2014; Alazemi et al. 2016). The total absorbed dose rate average values were found to be lower than studies conducted in Turkey and Iran, where total annual effective dose average values were comparable to these studies (Asgharizadeh et al. 2013; Zaim and Atlas 2016). However, these values are still lower than the maximum permissible value for the public which is 1 mSv.

External hazard index and Radium equivalent

The external hazard index that is an essential parameter used to limit the radiation exposure of the population to natural radioactivity to 1 and the Radium equivalent that defines the exposure due to gamma radiation (Saleh and Abu Shayeb 2014), are calculated according to UNSCEAR (2000). Table 3 shows that the external hazard index and the radium equivalent values ranged from 0.3 to 0.5 mSv year⁻¹ with an average value of 0.3 ± 0.1 mSv year⁻¹ and from 92 to 192 Bq kg⁻¹ with an average of 127 ± 30 Bq kg⁻¹ respectively. The average values of both parameters appeared to be lower than the accepted world average criteria of respectively 1 mSv year⁻¹ and 370 Bq kg⁻¹ (UNSCEAR 2000). The results of the external hazard index were found to be comparable to the ones found in Mount Lebanon (El Samad et al. 2018), Jordan, Iran and Turkey (Asgharizadeh et al. 2013; Saleh and Abu Shayeb 2014; Zaim and Atlas 2016), slightly higher than the average value found in Kuwait and Palestine (Thabayneh and Jazzar 2012; Alazemi et al. 2016). The average value of radium equivalent was higher than the average value reported in recent study conducted in Mount Lebanon, Kuwait, Jordan and Palestine (Thabayneh and Jazzar 2012; Saleh and Abu Shayeb 2014; Alazemi et al. 2016; El Samad et al. 2018) and in accordance with the findings in Turkey and Iran (Asgharizadeh et al. 2013; Zaim and Atlas 2016).

Conclusion

In this work, the activity concentrations of natural and artificial gamma emitters radionuclides, in soil and *Dittrichia viscosa* plant samples, were measured around a chemical fertilizer industry in Selaata, Lebanon, using gamma spectrometry. The highest values measured in soil samples were 77 ± 9 Bq kg⁻¹, 102 ± 10 Bq kg⁻¹ and 143 ± 5 Bq kg⁻¹ for ²³⁸U, ²²⁶Ra and ²¹⁰Pb respectively. Since the level of natural radionuclide activity concentrations in studied soil samples was comparable to those determined in other Lebanese regions and only slightly higher than the acceptable worldwide average values, hence, could deduce that there are no serious radiological risks for inhabitants of the region. Even if low activity concentrations of these natural radionuclides were found in plant samples, a continuous intake through the food chain may pose some health risks for consumers in the long term. Results of this study indicate that the fertilizer industry increases the amounts of radionuclide and show that sites located in the direction of the wind (North East), (B), (C), (D), (F), (G) and (H) are affected by the plant and present higher activity concentration of radionuclides. The sites (A) and (E), located south-east and south the factory showed the lowest value of radionuclides while sites (B) and (D), located in the wind direction presented the highest values. The winds in the area have dispersed raw

material, transported by trucks to be deposited in zones surrounding the trajectory. Since these elements are toxic to humans, further study their mobility and bioaccessibility, simulating the ingestion of soil dust or plants consumption by the nearby population and identifying the radioactive isotopes accessible in the human body should be carried out.

Acknowledgment

The authors of this paper are grateful to the National Council for Scientific Research (CNRS-Lebanon) for its financial support.

References

- Ababneh AM, Masa'deh MS, Ababneh ZQ, Awawdeh MA, Alyassin AM (2009) Radioactivity concentrations in soil and vegetables from the Northern Jordan Rift Valley and the corresponding dose estimates. *Radiat Prot Dosimetry* 134(1):30-37.
- Abboud-Abi Saab M, Fakhri M-T, Kassab M (2012) Effect of chemical input on the temporal and spatial abundance of tintinnid ciliates in Lebanese coastal waters (Eastern Mediterranean). *J Black Sea/Medit Environ* 18:299–328.
- Ademola AK, Bello AK, Adejumbi AC (2014) Determination of natural and hazard in soil samples in and around gold mining area in Itagunmodi, south-western, Nigeria. *J Radiat Res Appl Sci* 7:249-255.
- Afif C, Chélala C, Borbon A, Abboud M et al (2008) SO₂ in Beirut: air quality implication and effects of local emissions and long-range transport. *Air Qual Atmos Health* 1:167-178.
- Alazemi N, Bajoga AD, Bradley DA, Regan PH, Shams H (2016) Soil radioactivity levels, radiological maps and risk assessment for the state of Kuwait. *Chemosphere* 154:55–62.
- Al Hamarneh I, Wreikat A, Toukan K (2003) Radioactivity concentrations of ⁴⁰K, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²⁴¹Am, ²³⁸Pu and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu radionuclides in Jordanian soil samples. *J Environ Radioact* 67(1):53-67.
- Alharbi A, El-Taher A (2013) A Study on Transfer Factors of Radionuclides from Soil to plant. *Life Sci J* 10(2):532-539.
- Al-Masri MS, Amin Y, Hassan M, Ibrahim S, Khalili HS (2006) External gamma-radiation dose to Syrian population based on the measurement of gamma-emitters in soils. *J Radioanal Nucl Chem* 267(2):337–343.
- Aoun M, El Samad O, Bou Khozam R, Lobinski R (2015) Assessment of committed effective dose due to the ingestion of ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb in consumed Lebanese fish affected by a phosphate fertilizer plant. *J Environ. Radioact* 140:25-29.
- Asgharizadeh F, Ghannadi M, Samani AB, Meftahi M, Shalibayk M, Sahafipour SA, Gooya ES (2013) Natural radioactivity in surface soil samples from dwelling areas in Tehran city, Iran. *Radiat Prot Dosim* 156:376-382.
- Awudu AR, Faanu A, Darko EO et al (2012) Preliminary studies on ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²²⁸Th and ⁴⁰K concentrations in foodstuffs consumed by inhabitants of Accra metropolitan area, Ghana. *J Radioanal Nucl Chem* 291:635-641.
- Bayrak G, Keles E, Atik D (2018) Estimation of radioactivity caused by chemical fertilizers on Trakya sub-region soils and its potential risk on ecosystem. *Eur J Sustain Dev* 7(3):413-424.
- Belivermiş M (2012) Vertical distributions of ¹³⁷Cs, ⁴⁰K, ²³²Th and ²²⁶Ra in soil samples from Istanbul and its environs, Turkey. *Radiat Prot Dosimetry* 151(3):511–521.

- Chakraborty SR, Azim R, Rezaur Rahman AKM, Sarker R (2013) Radioactivity concentrations in soil and transfer factors of radionuclides from soil to grass and plants in the Chittagong city of Bangladesh. *J Phys Sci* 24(1):95-113.
- Chen AB, Zhu YG, Hu QH (2005) Soil to plant transfer of ^{238}U , ^{226}Ra and ^{232}Th on a uranium mining-impacted soil from southeastern China. *J Environ Radioact* 82(2):223-236.
- Darwish T, Khawlie MR, Jomaa I, Abou Daher M, Awad M, Masri T, Shaban A, Faour G, Bou Kheir R, Abdallah C, Haddad T (2006) Soil Map of Lebanon 1/50000. National Council for Scientific Research Monograph Series.4:367.
- Harb S, El-Kamel AH, Abd El-Mageed AI, Abbady A, Rashed W (2014) Radioactivity Levels and Soil-to-plant Transfer Factor of Natural Radionuclides from Protectorate Area in Aswan Egypt. *World J Nucl Sci Tech* 4:7-15.
- Higley KA (2010) Estimating transfer parameters in the absence of data. *Radiat Environ Biophys* 49(4):645-656.
- Kabir K, Islam S, Rahman M (2009) Distribution of Radionuclides in Surface Soil and Bottom Sediment in the District of Jessore, Bangladesh and Evaluation of Radiation Hazard. *J Bangladesh Acad Sci* 33(1):117-130.
- Kassir LN, Lartiges B, Ouaini N (2012) Effects of fertilizer industry emissions on local soil contamination: A case study of a phosphate plant on the east Mediterranean coast. *Environ Technol* 33:873-885.
- Khan HM, Ismail M, Zia MA, Khan K (2012) Measurement of radionuclides and absorbed dose rates in soil samples of Peshawar, Pakistan, using gamma ray spectrometry. *Isotopes Environ Health Stud* 48(2):295-301.
- Kioupi V, Florou H, Kapsanaki-Gotsi E, Gonou-Zagou Z (2015) Bioaccumulation of the artificial ^{137}Cs and the natural radionuclides ^{232}Th , ^{226}Ra , and ^{40}K in the fruit bodies of *Basidiomycetes* in Greece. *Environ Sci Pollut Res* 23(1):613-624.
- El Samad O, Zahraman K, Baydoun R, Nasreddine M. (2007) Analysis of Radiocesium in the Lebanese soil one decade after the Chernobyl accident. *J Environ Radioact* 92(2):72-79.
- El Samad O, Baydoun R, Nsouli B, Darwish T (2013) Determination of natural and artificial radioactivity in soil at North Lebanon province. *J Environ Radioact* 125:36-39.
- El Samad O, Aoun M, Nsouli B, Khalaf G, Hamze M (2014) Investigation of the radiological impact on the coastal environment surrounding a fertilizer plant. *J Environ Radioact* 133:69-74.
- El Samad O, Baydoun R, Abdallah M (2018) Radioactive map of soil at Mount Lebanon province and external dose assessment. *Environ Earth Sci* 77(4):1-12.
- Mir FA, Rather SA (2015) Measurement of radioactive nuclides present in soil samples of district Ganderbal of Kashmir Province for radiation safety purposes. *J Radiat Res Appl Sci* 8:155-159.
- Nakhlé K (2003) Le mercure, le cadmium et le plomb dans les eaux littorales libanaises : apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (éponges, bivalves et gastéropodes). Thèse de Doctorat. Université Paris 7, pp.255.
- Sahu SK, Ajmal PY, Bhangare RC, Tiwari M, Pandit GG (2014) Natural radioactivity assessment of a phosphate fertilizer plant area. *J Radiat Res App Sci* 7(1):123-128.
- Saleh H, Abu Shayeb M (2014) Natural radioactivity distribution of southern part of Jordan (Ma'an) soil. *Ann Nucl Energy* 65:184-189.
- Thabayneh KM, Jazzar NM (2012) Natural radioactivity levels and estimation of radiation exposure in environmental soil samples from Tulkarem Province-Palestine. *J Soil Sci* 2:7-16.
- Trevisi R, Risica S, D'Alessandro M, Paradiso D, Nuccetelli C (2012) Natural radioactivity in building materials in the European Union: a database and an estimate of radiological significance. *J Environ Radioact* 105:11-20.

- UNSCEAR (2000) Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation, (New York: United Nations) pp.4-5.
- Vidmar T, Çelik N, Cornejo Díaz N et al (2010) Testing efficiency transfer codes for equivalence. *Appl Radiat Isot* 68:355–359.
- Völgyesi P, Kis Z, Szabó Z, Szabó C (2014) Using the 186-keV peak for ^{226}Ra activity concentration determination in Hungarian coal-slag samples by gamma-ray spectroscopy. *J Radioanal Nucl Chem* 302:375–383.
- Zaim N, Atlas H (2016) Assessment of radioactivity levels and radiation hazards using gamma spectrometry in soil samples of Edirne, Turkey. *J Radioanal Nucl Chem* 310:959-967

Chapitre 4 : Bioaccessibilité et distribution des radio-isotopes du Pb dans les sols autour d'une usine de fertilisants au Liban

Les radionucléides et les ETM peuvent représenter un risque pour la santé humaine quand ils existent à des teneurs élevées dans l'environnement. Le transfert de ces ETM des sols vers les organismes vivants dépend non seulement de leurs concentrations et de leurs formes physico-chimiques, mais également de leurs mobilités, de leurs biodisponibilités environnementales et de leurs bioaccessibilités. La mobilité et la bioaccessibilité sont généralement étudiées à l'aide de techniques qui permettent de simplifier ces milieux complexes. Il existe plusieurs approches pour évaluer ces propriétés : la distribution de ces éléments dans le sol, le transfert sol-plante et les extractions chimiques. Ces dernières simulent la désorption des ETM de la phase solide du sol ou leur devenir dans le corps humain après l'ingestion de poussières de sol ou la consommation de plantes. Elles visent à évaluer le risque sanitaire en quantifiant les fractions susceptibles d'être transférées de la phase solide du sol vers les plantes et d'être assimilées par le corps humain. La fraction disponible des polluants peut entrer dans les organismes vivants et la fraction bioaccessible peut passer dans la circulation sanguine.

Ce chapitre s'intéresse aux différentes formes du plomb dans les sols non cultivés autour de l'usine. Le Pb est présent dans la composition de la matière première et les produits, et ses radio-isotopes sont issus de la désintégration des deux séries naturelles d' ^{238}U et du ^{232}Th . Il s'agit d'un élément toxique même à de faibles concentrations, pouvant passer dans la circulation systémique et engendrer des problèmes de santé. La mobilité et la bioaccessibilité du Pb ont été évaluées dans les échantillons de sols collectés dans les mêmes sites de prélèvement que pour le Chapitre 3 autour de l'usine. L'approche de la « distribution » en fonction de la profondeur a été appliquée pour l'étude de la mobilité de ses trois radio-isotopes, ^{214}Pb , ^{212}Pb et ^{210}Pb . Différents paramètres physico-chimiques du sol ont également été mesurés afin d'étudier leurs influences sur la mobilité et la bioaccessibilité du Pb.



Bioaccessibility and radioisotopes of lead in soils around a fertilizer industry in Lebanon

Dany Saba · Nastaran Manouchehri · Stephane Besançon · Omar El Samad · Rana Baydoun · Rola Bou Khozam · Lina Nafeh Kassir · Amine Kassouf · Hanna Chebib · Naim Ouaini · Philippe Cambier

Received: 27 November 2018 / Accepted: 8 May 2019
© Springer Nature B.V. 2019

Abstract The use of phosphate ore by fertilizer industries is considered a major source of soil contamination by trace metals and radionuclides. Despite its low mobility and bioavailability, lead (Pb) is among soil contaminants that pose a serious risk to human health. This study evaluates the potential impact of a fertilizer factory in North Lebanon on the total content of Pb and the activity concentration of its radioisotopes in residential, non-agricultural lands around the industry, as well as its

mobility and bioaccessibility in soil samples collected at different depths. Chemical extractions by EDTA and in vitro physiologically based extraction test were used to estimate, respectively, the available and bioaccessible fractions of Pb in soils. Radioisotopes ^{214}Pb , ^{212}Pb and ^{210}Pb have been analyzed by gamma spectrometry. Different physicochemical soil parameters, such as pH, carbonate content, electrical conductivity, cation exchange capacity, clay, total nitrogen and redox potential, were studied. The pseudo-total Pb varied between 12.8 and 68.5 mg kg⁻¹, while the extractable fractions were more variable, between 12 and 72% of total Pb concentration for the EDTA extracted fraction and up

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10653-019-00320-8>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

D. Saba (✉) · N. Manouchehri · S. Besançon
UMR Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech,
INRA, University of Paris-Saclay, 91300 Massy, France
e-mail: saba.dany@hotmail.com

D. Saba · N. Ouaini
Faculty of Agricultural and Food Science, Holy Spirit
University of Kaslik, B.P. 446, Jounieh, Lebanon

O. El Samad · R. Baydoun · R. Bou Khozam
National Council for Scientific Research, Lebanese
Atomic Energy Commission, Airport Road,
P.O. Box 11-8281, Beirut, Lebanon

L. Nafeh Kassir
Faculty of Sciences, Lebanese University, Tripoli,
Lebanon

A. Kassouf · H. Chebib
Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of
Sciences II, Lebanese University,
B.P. 90656, Jdeideth El Matn, Fanar, Lebanon

P. Cambier
UMR ECOSYS, AgroParisTech, INRA, University of
Paris-Saclay, Thiverval-Grignon, France

to 28.5% for the bioaccessible fractions. The processing of the data shows the decreases with depth in most sites of the total and available Pb and of the activity concentration of ^{210}Pb and their positive correlations with total nitrogen. These variations and relationships with the location of studied sites show the influence of emissions from the factory or the transport of ore and by-products. The correlations between available and bioaccessible Pb on one hand, between available Pb and ^{210}Pb on another hand, raise the question of health risk assessments taking into account the bioaccessibility of Pb and its radioisotopes.

Keywords Pb · Trace elements · Radionuclides · Mobility · Fertilizer plant · Bioaccessibility

Introduction

Heavy metals occur naturally in the environment, but their concentrations in soils are often the result of anthropogenic sources related to industrial, urban and agricultural activities (Baize 1997; Naili et al. 2016). Some of them, such as Cu, Zn and Ni, are essential for plants and soil organisms; however, excessive intake can be toxic. Other metals such as Cd and Pb are considered to have no physiological function and present serious risks to human health even at a low dose (Sterckeman et al. 2000). According to the World Health Organization (WHO), young children are particularly vulnerable to the toxic effects of Pb, one of the 10 chemicals of public health concern having profound and permanent harmful effects (Hooda 2010). Among the sources of contamination, the chemical fertilizer industries, using phosphate rock as raw material, as well as the phosphogypsum (PG) by-product, are known to release heavy metals, such as Pb, and radioactive elements derived from the decay ^{238}U and ^{232}Th (Aydin et al. 2010; Naili et al. 2016; El Samad et al. 2014). Several studies carried out around a fertilizer plant in Lebanon showed that areas close to facilities processing phosphate ores or to the transport of raw material are affected by this type of pollution (Kassir et al. 2012; El Samad et al. 2014; Aoun et al. 2015).

The toxicity of metals depends on their total concentration but also on their mobility in soils which is conditioned by several physicochemical properties

such as pH, redox potential and organic matters (Cambier and Charlatckha 2000; Manouchehri and Bermond 2011). Lead is a ubiquitous contaminant in the environment that is generally not mobile in soils because of its strong fixation to organic matter and iron oxyhydroxides (Laperche et al. 2004; Baize 2011). However, the environmental risk of Pb is related to its bioavailability (Hettiarachchi and Pierzynski 2004). The bioavailability of contaminants in soil presents two stages: the environmental availability, generally estimated by chemical methods, and the actual interactions of contaminants with exposed organisms, assessable by biotests (Harmsen et al. 2005; ISO 17402, 2008). To estimate the environmental availability, there are different chemical extractions methods simulating the phenomena controlling the solubility in the rhizosphere and finally predicting the fraction of element absorbed by plants. Among the different reagents available, unbuffered salt solutions have been found suitable for some metals but generally not for Pb (Meers et al. 2007). Moreover, chelating reagents like EDTA have been widely used for the assessment of potentially mobile or available metals, including Pb (Manouchehri et al. 2006; Hooda 2010; Voyslavov et al. 2013; Waterlot et al. 2017).

Multiple routes of human exposure to soil contaminants exist. In the case of metals with low mobility and low absorption by the roots, such as Pb, it is important to consider exposure by direct ingestion of dust or plants contaminated by soil adhesion. According to the National Institute of Industrial Environment and Risks (INERIS), children are more exposed because of “hand-to-mouth” behavior, and because the absorption rate of incidental ingested Pb by soil dust could be 50% higher in the case of children compared to adults (Kan et al. 2017). In some studies, soil ingestion pathway is considered as the major source of risk (Pelfrene et al. 2012; Kan et al. 2017).

Total lead concentration in soil is generally used in the risk assessment approach while only a fraction of its total concentration could be absorbed by the human organism, usually called bioaccessible fraction. Many *in vitro* tests, such as Solubility/Bioavailability Research Consortium (SBRC), *In Vitro* Gastrointestinal (IVG) and Bioaccessibility Research Group of Europe (BARGE), are now conducted in order to mimic the digestion process taking place in the human body and to estimate human bioaccessibility of ingested substances that reaches the bloodstream

through intestinal absorption, generating thus a toxic effect on target organs (Oomen et al. 2002). Among the in vitro tests, the physiologically based extraction test (PBET) consists in simulating the biochemical conditions of the gastrointestinal system (Drexler and Brattin 2007). This technique was considered to be a good indicator of the oral bioaccessibility of Pb, after approval of the in vivo tests by Ruby et al. (1996).

The objectives of this work are therefore to evaluate the mobility and bioaccessibility of Pb and its radioisotopes in non-cultivated soil samples, near a fertilizer plant in Selaata Lebanon. For this purpose:

1. Availability was assessed using EDTA single extraction scheme.
2. Bioaccessibility test was carried out using the PBET protocol.
3. The influence of soil properties on available and bioaccessible Pb fractions was studied.
4. Analyses of Pb radioisotopes were performed to complete the assessment of the impact of the fertilizer plant on the environment.

Experimental technique

Study area and samples collection

Sampling campaigns occurred in (2016–2017). A total of 27 soil samples were collected from peri-urban terrains, situated within different directions and distances from the fertilizer industry in North Lebanon (Fig. 1). These sites, named A, B, C, D, E, F, G, H and I, were chosen far away from adjacent roads and are uncultivated, unplowed and are without any antecedent-added fertilizers application. Sample sites locations and characteristics are listed in Table 1. The site (A) is a control site, situated at 1.5 km east of the industry but not impacted by its pollution. The site (E) was chosen at 0.4 km south of the industry, in opposite direction of prevailing wind, to account for the importance of wind direction in bringing contaminants into the surrounding lands (Afif et al. 2008; El Samad et al. 2014). Another site named (I), also toward the south, is located in the trajectory of trucks transporting raw material and was the only site near adjacent roads. All other sites (B, C, D, F, G and H) are located north or northeast of the fertilizer industry. Three soil depths categories were chosen for the entire

study: 0–5, 6–15 and 16–25 cm. The experimental soils were taken from the (25 cm × 30 cm) surface of a flat ground parcel and were conserved in polyethylene bags.

Sample preparation for availability, bioaccessibility tests and physicochemical properties

Stones and vegetation were separated from soil samples. Samples were then sieved and grounded at 2 mm and dried in the oven at 80 °C for 24 h until constant mass. Carbonate level was carried out according to NF P94048 (1996). The soil pH measurement was conducted according to NF ISO 10390 (2005) after resuspension of the samples in deionized water with 1/5 ratio. The cation exchange capacity (CEC) was carried out according to the NF ISO 23470 method (2007). Granulometry was determined after organic matter oxidization with 100 mL of H₂O₂ (20%) for 24 h and then by clay deflocculation by 40 mL of sodium hexametaphosphate (50 g L⁻¹). The destruction of the aggregates ended with a 4-min treatment in an ultrasound bath. A screening of 50 µm sieve was then carried out, in order to have fine sand retention. The Law Stocks equation ($V = kr^2$) allowed the separation of fine and coarse silts. Finally, the texture of the soil sample was identified by the textural triangle of Aisne n°2 (15 classes) (Richer de Forges et al. 2008). Electrical conductivity was also measured in order to determine the content of mineral elements in soil solution samples. The soil redox potential (Eh) was measured with an Ag/AgCl reference electrode and a plate platinum electrode, both coupled to a voltmeter with high input resistance, having 20 mL of soil powder and 12 mL of reverse osmosis water (Husson et al. 2016). Total nitrogen and total carbon were determined with the elemental analysis in order to determine organic compounds. Then, representative aliquots were prepared and analyzed for chemical extractions and bioaccessibility assessment. The samples were digested by the «Aqua Regia» method according to NF X 31415 to measure the total lead concentration by atomic absorption spectrometry (AAS) (Analytik Jena contrAA[®] 800). For the monitoring of the analytical chain, from the digestion to the analysis, certified reference soil material (SS2—EnviroMAT—SCP Science) was treated in the same

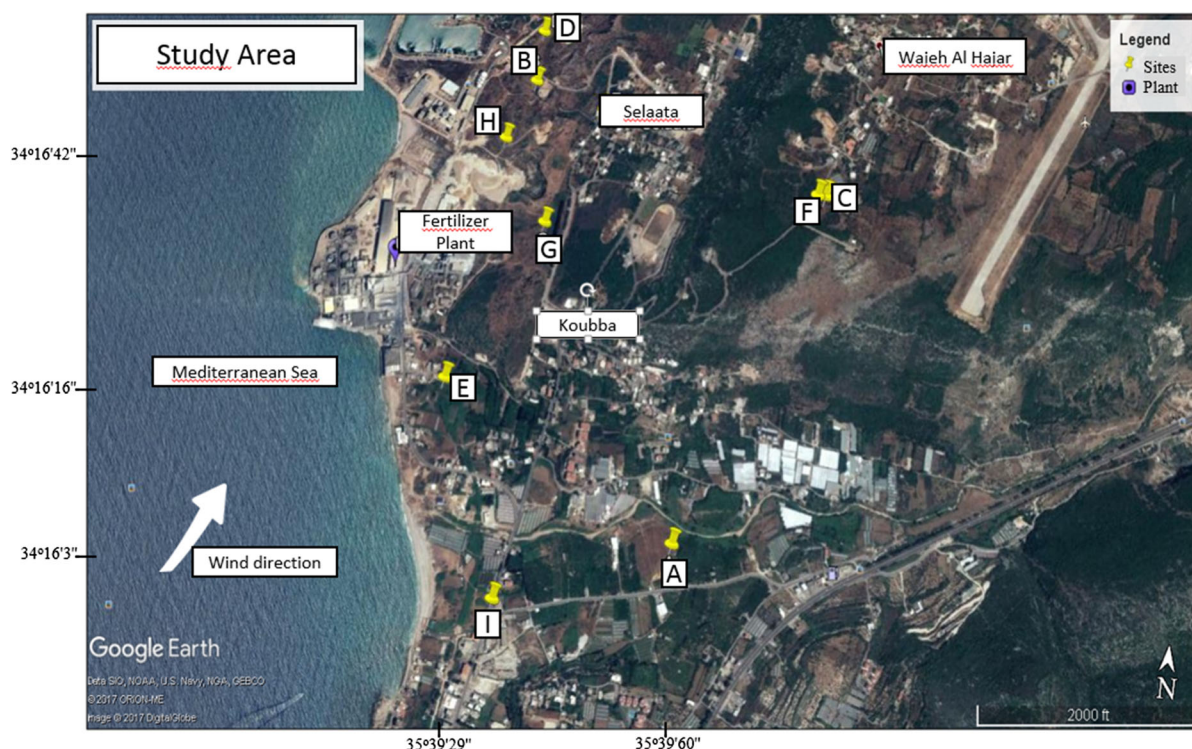


Fig. 1 Fertilizer plant and study area

Table 1 Sampling sites locations relative to the industry

Site	Distance (km)	Direction	Geographic coordinates	Location	Collection date
A	1.5	East	N 34°16'3" E 35°39'60"	Koubba	27 July 2016
B	0.73	North	N 34°16'3" E 35°39'60"	Selata	30 August 2016
C	1.4	North East	N 34°16'37" E 35°40'15"	Wajeh el Hajar	28 October 2016
D	1	North	N 34°16'55" E 35°39'35"	Selata	14 November 2016
E	0.4	South	N 34°16'16" E 35°39'29"	Selata	20 December 2016
F	1.4	North East	N 34°16'37" E 35°40'14"	Wajeh el Hajar	7 September 2017
G	0.5	North East	N 34°16'33" E 35°39'39"	Selata	15 September 2017
H	0.53	North	N 34°16'42" E 35°39'32"	Selata	20 September 2017
I	1.07	South	N 34°15'56" E 35°39'39"	Koubba	25 September 2017

way as studied samples in order to verify the accuracy and the precision of the method.

Sample preparation for radioactivity measurement

Soil samples were dried in an oven at 80 °C for 24 h until constant weight, sieved and grounded at 0.2 mm in order to obtain a very fine homogenized powder. The dry/wet ratio was calculated. The samples were

then conserved for 21 days in polyethylene containers (1 kg), in the adopted counting geometry (500 mL), well closed in vinyl tape, in order to obtain secular equilibrium between ^{226}Ra and its progenies (^{214}Pb and ^{214}Bi) (El Samad et al. 2013).

Lead's availability measurement

The lead availability was measured by a simple extraction using EDTA (5.10^{-3} M) (Kim et al. 2003). The soil–EDTA suspensions were shaken, end over end, to 24 h overnight then centrifuged at 6000 rpm for 15 min and then filtered through a 0.45 μ m Millipore nitrocellulose filter. The extracts were then diluted with nitric acid 2% and analyzed by AAS.

Physiologically based extraction test

To predict the bioaccessibility of lead in the human body, the PBET test was chosen for this study as described in ISO TS 15800 and ISO TS 17924 (NF EN ISO 17402). The method is based on Drexler and Brattin's (2007) design that optimized Ruby et al.'s method (1993) by applying the standard methodology in accordance with the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA 2007). It consists of a sequential extraction of metals by means of a biochemical attack. The test was conducted in two phases: gastric phase (Pb_{gast}) and intestinal phase (Pb_{int}); each was carried out in well-simulated human conditions (pH, temperature and agitation). The gastric solution was prepared with 1.25 g of porcine stomach wall pepsin (activity units/mg), 0.5 g of disodium DL-malate, 0.5 g of trisodium citrate, 500 μ L of acetic acid and 420 μ L of lactic acid, diluted in 1 L of deionized water and mixed for 2 min. All products were imported from Sigma Chemical unless otherwise stated. The pH of this solution was adjusted to a value of 2.5 by adding ultrapure HCl solution. This reflects the actual pH of the human stomach solution in vivo. Forty milliliters of the gastric solution was added to each 0.4 g of soil samples. Three series of preparations were performed to confirm the results. The solutions were then placed in vibration agitator with a dry bath (Fisher Scientific) at 37 °C and stirred for 1 h at 450 rpm. During handling, the pH of the solution was adjusted every 10 min with ultrapure HCl or $NaHCO_3$ solution if necessary, to maintain the pH value equivalent to the gastric medium. One hour after extraction, 1.5 mL of aliquot was pipetted in order to be centrifuged at 9000 rpm for 20 min, filtered through a 0.45 μ m Millipore nitrocellulose filter and then analyzed (end of gastric phase). In the remaining solution, 70 mg of

pig bile salts and 20 mg of pig pancreatin were added to the mixture containing the gastric juice and the soil sample in order to represent the actual conditions of the intestinal environment, with continuous shaking at 450 rpm for 3 h at 37 °C. An additional 1.5 mL of gastric solution was also added to the slurries in order to maintain the same volume. The solutions were titrated with saturated $NaHCO_3$ in order to mimic the pH 7 of the intestinal medium. After 3 h extraction, 1.5 mL of aliquot was pipetted in order to be centrifuged at 9000 rpm for 15 min, filtered through a 0.45 μ m Millipore nitrocellulose filter and then analyzed (end of intestinal phase).

Atomic absorption spectrometry instrumentation

An Analytik Jena contraAA[®] 800D, multielement German instrumentation (2006), with high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer (HR-CS AAS) was used to determine Pb, Fe and Mn in this study. For Pb absorbance measurement, furnace atomization mode was used, whereas Fe and Mn, extracted in the gastric medium (Fe_{gast} and Mn_{gast}), were analyzed in flame atomization mode. The modifier, $NH_4H_2PO_4$, was used so as not to lose the Pb before the atomization. The optimum first drying temperature was set at 70 °C. The calibration curve for Pb determination was carried out with 0 ppb, 10 ppb and 20 ppb standard solutions and a blank, which was prepared in the same way as the samples, containing a dilute gastric solution in nitric acid. All measurements were performed in triplicates.

Gamma spectrometry measurement technique

Gamma spectrometry was used to determine activity concentrations of gamma emitters radioisotopes such as ^{214}Pb (352 keV), ^{212}Pb (239 keV) and ^{210}Pb (47 keV). The measurement was carried out at the accredited Laboratory at the Lebanese Atomic Energy Commission (LAEC) according to ISO/IEC 17025 standards, using high-resolution Gamma Spectrometer with low level extended range High Purity Germanium detector (HPGe) of relative efficiency 50%. Genie 2000 software from Canberra version 3.1b was used for the spectra analysis. The performance test was conducted on low (122 keV) and high (1408 keV) energies, using ^{152}Eu point source. Certified standard reference material multigamma sand from Eckert and

Zeigler Company-code EG-ML-1195-11-1), containing radionuclides covering low-, medium- and high-energy range, was used for energy calibration and as well for quality control procedure to assure reliability of results. The efficiency calibration was carried out using mixed multigamma solution of code R8/31/32 and 500 mL volume from GE Healthcare Limited. The efficiency curves for various matrices and compositions were then plotted using EFFTRAN software (Vidmar et al. 2010; El Samad et al. 2018). Results were expressed in Bq kg⁻¹ dry weight.

Statistical analysis

Data analyses were performed from duplicates or triplicates using IBM SPSS Version 22 software. Results for the different Pb fractions and physicochemical parameters are presented as mean $\pm$ standard deviation, except for the total nitrogen, total carbon and clay percentages, where only one value was obtained. The one-way ANOVA test was used to show whether significant differences between the three soil horizons (0–5, 6–15 and 16–25 cm) appear for each site. The *t* test was also performed on gastric and intestinal Pb values. Pearson correlation test was conducted on soil physicochemical parameters, in order to show their effect on Pb mobility and bioaccessibility. Differences at $p < 0.05$ were considered statistically significant.

Results and discussion

Soil properties

Physicochemical properties of soil samples are presented in Table 2. Soil pH was slightly basic in all sites and varied from 6.56 to 8.40 except for site D in the top layer that was slightly acidic. The highest clay percentage was found in site C (76.4%) and the lowest in site B (3.47%). Cation exchange capacity (CEC) and redox potential (Eh) varied less, ranging from 22.3 to 35 cmol⁺ kg⁻¹ and 338 to 526 mV, respectively. The lowest conductivity appeared in site E (307 mS m⁻¹) and the highest in the site I (2265 mS m⁻¹). Carbonate contents varied differently among the different sites. Sites C, D and E contained minor amounts of carbonate, while sites A, H and I presented carbonate contents > 20% at all

depths. Sites F and G showed intermediate carbonate contents, around 10%, and B showed a particular drop with depth from 21.6% at the surface to 2.9% at 16–25 cm. The percentages of total nitrogen (% N), varied from 0.06 to 0.33%, showing a systematic decrease with depth among all the studied sites, except for site E and I profile, which could have been disturbed.

The matrix of correlation between all variables is presented in Table S1 as supplementary material. Due to technical issues, organic carbon has been measured in only 21 samples out of 27. So, the percentage of total nitrogen will represent organic matter in this study, since a strong positive correlation was found between total nitrogen and organic carbon percentages with $R = 0.99$ (Table S1). So, the sample material presented similarities and marked differences in view of their physicochemical properties. When seeking for relationships between these physicochemical properties, they appeared mostly independent since significant correlations existed only between % clay and Eh ($R = 0.59$) and, as already suggested, between total N and depth ($R = -0.68$).

Pseudo-total lead concentration

The results for the pseudo-total lead concentration of soil samples were validated by the analyses of certified reference soil material, with reference value 126 ± 10 mg kg⁻¹, providing an average of 125.5 ± 0.7 mg kg⁻¹. Pseudo-total Pb concentrations in the analyzed soil samples ranged from 12.8 to 68.5 mg kg⁻¹ with average repeatability of 3% (Fig. 2). The highest concentration in the topsoil layers was found in site C (68.5 mg kg⁻¹) and the lowest one in site E (16.6 mg kg⁻¹). These pseudo-total Pb concentrations were lower than the thresholds proposed by the European Commission for soils amended with sewage sludge, 70 or 100 mg kg⁻¹ for soils, respectively, at pH 6–7 or > 7 (Gawlik and Bidoglio 2006). The average value of this study was found to be lower than the one conducted in the same region, near the fertilizer industry in 2012 (Kassir et al. 2012). This could be due to the fact that the studied sites in 2012 were closer to the fertilizer plant. These values were higher than values reported in another study in Lebanon conducted on agricultural lands in Bekaa (Darwish et al. 2008) with 15.5 mg kg⁻¹, but lower than average values in agricultural soils in the

Table 2 Physicochemical parameters for soil samples in the three different layers (cm)

Site	pH _{soil}	Carbonates (%)	N _{tot} (%)	C _{org} (%)	Clay (%)	CEC (cmol ⁺ kg ⁻¹)	EC (mS m ⁻¹)	Eh (mV)
A 0–5	8.1 ± 0.4	20.7 ± 0.5	0.14	1.40	32.1	29.8 ± 0.8	643 ± 4	375 ± 2
A 6–15	8.2 ± 0.4	21.1 ± 1.4	0.12	1.14	36.5	31.7 ± 1.5	442 ± 19	410 ± 3
A 16–25	8.3 ± 0.4	20.8 ± 0.7	0.09	0.87	38.8	30.9 ± 1.0	383 ± 11	430 ± 0
B 0–5	8.0 ± 0.1	21.6 ± 1.1	0.25	2.44	3.5	24.8 ± 0.8	569 ± 8	338 ± 4
B 6–15	8.1 ± 0.2	12.8 ± 1.3	0.13	1.24	13.1	28.6 ± 1.0	328 ± 4	395 ± 4
B 16–25	8.0 ± 0.1	2.9 ± 0.4	0.09	0.82	29.5	30.5 ± 0.7	314 ± 3	427 ± 9
C 0–5	8.2 ± 0.2	2.3 ± 0.3	0.17	1.89	67.0	32.9 ± 0.7	929 ± 139	430 ± 4
C 6–15	8.2 ± 0.1	0.6 ± 0.3	0.13	1.39	68.0	33.9 ± 3.0	904 ± 2	470 ± 0
C 16–25	8.1 ± 0.1	0.9 ± 0.0	0.10	1.01	76.4	28.3 ± 0.8	864 ± 11	483 ± 7
D 0–5	6.6 ± 0.1	0.2 ± 0.3	0.30	3.27	51.4	28.5 ± 0.4	430 ± 6	526 ± 8
D 6–15	7.5 ± 0.4	0.9 ± 0.0	0.17	1.70	44.5	25.4 ± 0.8	837 ± 7	516 ± 1
D 16–25	7.7 ± 0.1	0.9 ± 0.0	0.10	1.01	53.5	26.5 ± 0.8	894 ± 1	468 ± 7
E 0–5	8.1 ± 0.2	1.1 ± 0.3	0.19	2.06	32.1	35.0 ± 0.5	307 ± 4	382 ± 6
E 6–15	8.3 ± 0.1	0.9 ± 0.0	0.21	2.04	21.1	29.4 ± 0.0	348 ± 1	398 ± 4
E 16–25	8.4 ± 0.1	1.3 ± 0.6	0.15	1.41	9.2	28.7 ± 0.4	721 ± 25	427 ± 10
F 0–5	7.9 ± 0.5	12.7 ± 0.2	0.17	–	59.7	32.9 ± 1.0	1727 ± 4	428 ± 0
F 6–15	7.9 ± 0.4	8.6 ± 1.1	0.10	–	62.3	33.2 ± 0.3	1208 ± 11	466 ± 1
F 16–25	7.9 ± 0.4	7.3 ± 1.0	0.09	–	54.8	32.5 ± 0.1	1156 ± 199	476 ± 4
G 0–5	7.7 ± 0.4	11.5 ± 1.9	0.29	–	39.7	27.5 ± 1.0	1822 ± 108	381 ± 1
G 6–15	7.8 ± 0.5	12.3 ± 0.9	0.09	–	39.7	25.7 ± 0.7	1007 ± 57	439 ± 2
G 16–25	7.9 ± 0.5	12.1 ± 1.0	0.06	–	28.4	22.3 ± 1.0	820 ± 41	449 ± 1
H 0–5	7.6 ± 0.4	25.8 ± 2.1	0.33	–	27.1	32.0 ± 1.6	1842 ± 161	370 ± 2
H 6–15	7.7 ± 0.7	32.0 ± 0.9	0.16	–	34.9	28.0 ± 0.9	1023 ± 75	419 ± 2
H 16–25	7.8 ± 0.6	36.6 ± 0.5	0.09	–	23.5	24.1 ± 0.9	936 ± 54	432 ± 3
I 0–5	7.6 ± 0.7	30.4 ± 0.1	0.27	–	51.3	32.8 ± 0.3	2265 ± 49	388 ± 11
I 6–15	7.9 ± 0.6	33.0 ± 0.0	0.19	–	55.3	27.2 ± 0.4	1318 ± 74	419 ± 1
I 16–25	8.0 ± 0.7	31.3 ± 0.0	0.22	–	54.0	25.2 ± 0.6	1212 ± 111	442 ± 5

EC Electrical conductivity, CEC cation exchange capacity, Eh redox potential

North of Jordan Valley (Banat et al. 2007). As shown in Fig. 2, sites (B), (C) and (D), located northeast of the industry, showed higher concentrations of Pb in comparison with the other sites, which can be attributed to the dominant southwestern wind carrying dust and dispersing contaminants emitted by the chemical fertilizer plant into adjacent lands (Afif et al. 2008; El Samad et al. 2014). The site (I), located to the south of the plant, also showed high Pb concentration levels in comparison with the other sites. This can be explained by the location of this site on the path of the trucks, transporting raw material rich in radionuclides and heavy metals (El Samad et al. 2014). The one-way ANOVA test showed significant differences between Pb concentrations at different

depths in all sites except in sites (E) and (I). As mentioned before, considering the particular profile of total nitrogen in depth, sites (E) and (I) are suspected of animal or anthropogenic disturbances (Table 2). The decrease with depth is possibly due to the low mobility of lead and its exogenous atmospheric origin. Furthermore, the relatively high concentration of organic matter at the surface, known as a powerful complexing agent for Pb, contributes to its relatively low mobility and allows it to accumulate in the higher organic-rich horizons of non-cultivated soils (Badawy et al. 2002; Hettiarachchi and Pierzynski 2002). The pH is also known to be a physicochemical factor that has an essential role in the mobility of heavy metals and their transfer from soil to plants (Big et al. 2012).

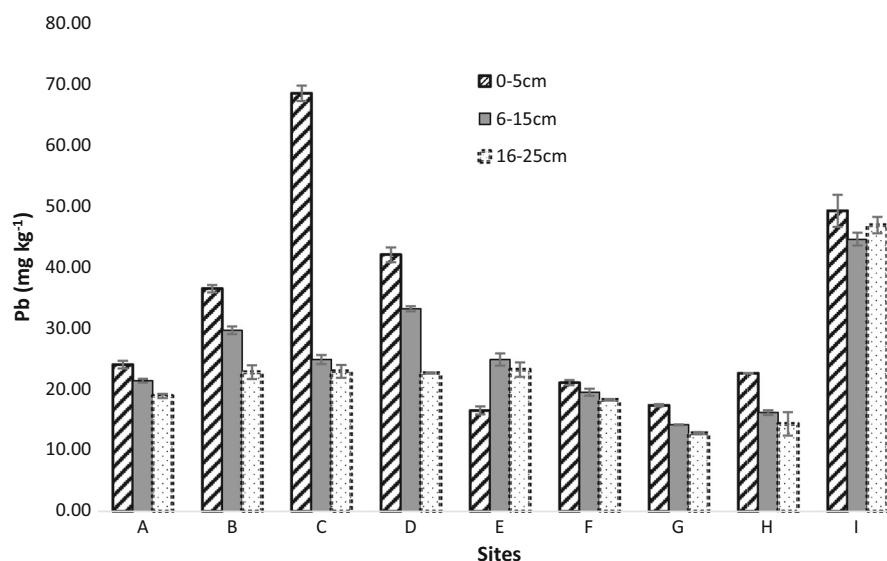


Fig. 2 Depth profile of total lead concentration

In fact, alkaline soil pH can precipitate Pb as hydroxide, carbonate or phosphate and promote the formation of Pb-organic complexes (Deneux-Mustin et al. 2003). So, the slightly alkaline pH measured in all sites also contributes to the higher Pb concentrations observed in soil top layers. Also, Pb accumulation in soils is the consequence of wet and dry air deposition of exogenous anthropogenic emissions (Baize 2011; El Samad et al. 2014).

Lead availability

The availability of lead evaluated by EDTA method is presented in Table 3, with an average repeatability of 5%. Data of Pb_{EDTA} extraction showed the lowest values in the site (G) at the three depths (1.6 mg kg^{-1}) and the highest value in the surface of site C (32.2 mg kg^{-1}). This practically corresponds to the extreme values for pseudo-total Pb (Fig. 2). The surface layers of sites B, D and I also showed relatively high values of Pb_{EDTA} . Such results may be explained by the fact that sites B, C, D and I received more Pb from anthropogenic activities, and higher levels of extractable Pb are likely affected by the total Pb concentration in soils (Alibrahim and Williams 2016). In fact, Pb_{EDTA} was strongly correlated with pseudo-total lead concentrations and correlated with organic matter (Rieuwerts 2007) but not with other soil physicochemical parameters

(Table S1). These results were consistent with other studies on agricultural land conducted in the UK (Alibrahim and Williams 2016). Like total Pb and N, Pb_{EDTA} decreased with depth in all sites, except in sites (E) and (I) (Table 3). The Pb_{EDTA} expressed in % of pseudo-total Pb ranged between 12.4 and 72.3%, observed, respectively, for the less affected site (G) at 16–25 cm and for the most affected site D at the top layer. Ratios of Pb_{EDTA}/Pb often widely vary, and our range here was comparable to those found either on urban soils in Vietnam, where percentages varied between 9.1 and 57.6 (Manouchehri et al. 2014), or in residential and agricultural topsoils impacted by mining activities in Spain, where percentages varied between 10 and 70 (Romero-Baena et al. 2018). Our percentage values also varied correlatively with total Pb and Pb_{EDTA} absolute values, which confirm that the Pb_{EDTA} percentages were higher where anthropogenic Pb was observed and lower in non-affected sites or depths (Adriano et al. 2004).

Lead bioaccessibility

Triplicate PBET analyses of soil samples indicated repeatable results with an average repeatability of 10 and 12, respectively, for Pb_{gast} and Pb_{int} . The averages are presented in Table 3, expressed as absolute concentrations and % of pseudo-total Pb content. For the different soils treated, the lead bioaccessibility

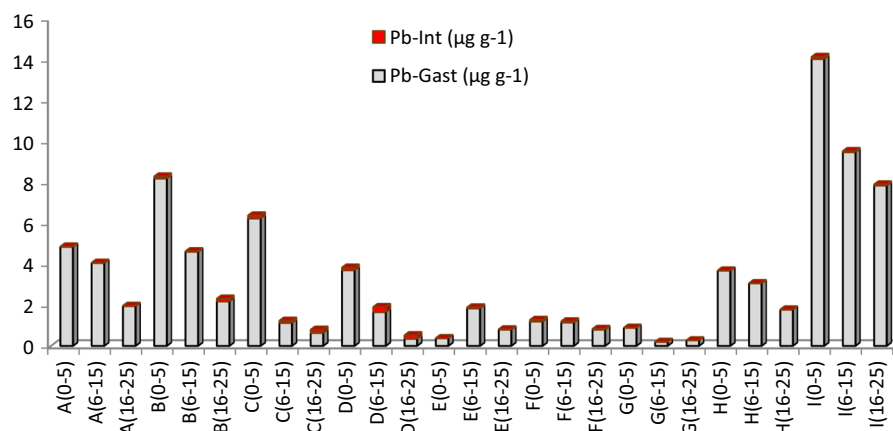
Table 3 Pb extracted by EDTA and PBET protocol, in $\mu\text{g g}^{-1}$ soil and in % of pseudo-total Pb

Sample	Pb _{EDTA}	Pb _{EDTA} /Pb _{tot} (%)	Pb _{gast} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb _{gast} /Pb _{tot} (%)	Pb _{int} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb _{int} /Pb _{tot} (%)
A 0–5	7.86 ± 0.07	33	4.84 ± 0.44	20.1	0.025 ± 0.001	0.10
A 6–15	5.90 ± 0.11	28	4.50 ± 0.78	20.9	0.020 ± 0.003	0.09
A 16–25	5.84 ± 0.06	31	1.94 ± 0.08	10.2	0.017 ± 0.002	0.09
B 0–5	16.93 ± 1.10	47	8.18 ± 0.46	22.4	0.110 ± 0.021	0.30
B 6–15	11.57 ± 1.20	40	4.60 ± 0.27	15.5	0.029 ± 0.004	0.10
B 16–25	11.34 ± 0.04	50	2.17 ± 0.42	9.5	0.144 ± 0.028	0.63
C 0–5	32.16 ± 3.44	54	6.23 ± 1.18	9.1	0.150 ± 0.024	0.22
C 6–15	9.36 ± 0.10	38	1.12 ± 0.14	4.5	0.113 ± 0.012	0.45
C 16–25	7.77 ± 0.17	34	0.63 ± 0.03	2.7	0.163 ± 0.029	0.72
D 0–5	30.41 ± 0.55	72	3.70 ± 0.10	8.8	0.128 ± 0.008	0.30
D 6–15	19.01 ± 1.09	57	1.65 ± 0.11	5.0	0.248 ± 0.017	0.75
D 16–25	9.13 ± 0.22	40	0.34 ± 0.03	1.5	0.184 ± 0.036	0.81
E 0–5	7.83 ± 0.52	47	0.37 ± 0.02	2.2	0.013 ± 0.001	0.08
E 6–15	14.33 ± 1.08	58	1.83 ± 0.14	7.3	0.045 ± 0.007	0.18
E 16–25	11.77 ± 0.10	51	0.79 ± 0.03	3.4	0.023 ± 0.000	0.10
F 0–5	7.10 ± 0.47	37	1.19 ± 0.12	5.7	0.079 ± 0.012	0.38
F 6–15	6.60 ± 0.20	34	1.14 ± 0.08	5.8	0.065 ± 0.011	0.33
F 16–25	5.29 ± 0.13	29	0.61 ± 0.16	3.4	0.039 ± 0.004	0.21
G 0–5	5.95 ± 0.58	34	0.88 ± 0.05	5.0	0.008 ± 0.001	0.05
G 6–15	2.06 ± 0.15	15	0.19 ± 0.02	1.3	0.014 ± 0.000	0.10
G 16–25	1.59 ± 0.22	12	0.27 ± 0.06	2.1	0.003 ± 0.000	0.02
H 0–5	6.73 ± 0.24	30	3.68 ± 0.53	16.3	0.007 ± 0.001	0.03
H 6–15	3.60 ± 0.05	22	3.06 ± 0.32	18.9	0.007 ± 0.002	0.04
H 16–25	2.90 ± 0.21	20	1.77 ± 0.22	12.4	0.007 ± 0.001	0.05
I 0–5	20.44 ± 1.22	42	14.03 ± 2.18	28.5	0.105 ± 0.014	0.21
I 6–15	16.40 ± 0.12	37	9.47 ± 0.72	21.2	0.056 ± 0.002	0.13
I 16–25	17.50 ± 0.56	37	7.84 ± 0.11	16.7	0.057 ± 0.002	0.12

values observed at the gastric level ranged from 0.19 to $14.03 \mu\text{g g}^{-1}$ and 1.3 to 28.5% of the total Pb concentration. While for intestinal Pb, extraction values ranged from 0.003 to $0.248 \mu\text{g g}^{-1}$ and 0.02 to 0.81% of the total Pb concentration. Results obtained were lower than other studies conducted in China and in USA, for both gastric and intestinal fractions (Tang et al. 2008; Saminathan et al. 2010). In general, the bioaccessibility varies widely, depending on soil properties (Saminathan et al. 2010). The *t* test showed a statistical difference between Pb concentrations extracted at the gastric and intestinal phase. The Pb concentrations were significantly higher in the gastric medium (Fig. 3). This could be attributed to the stomach acidity inducing the solubilization of Pb,

whereas, in the intestinal phase, Pb will precipitate and adsorb on soil constituents due to higher pH (Ruby et al. 1996). These results are in accordance with other studies in the literature and reflect the importance of pH of both mediums, controlling lead's bioaccessibility (Ruby et al. 1996; Bruce et al. 2007). On another side, positive correlations (Table S1) were also observed between Pb extracted in both mediums and Pb extracted by EDTA, which suggests that the available Pb fraction feeds the bioaccessible ones. So, higher available Pb in soil should increase its bioaccessibility, which could be attributed to the adsorption equilibrium process (Chaney et al. 1989). This study also showed that the carbonate content was positively correlated with Pb bioaccessibility in

Fig. 3 PBET of Pb concentrations in gastric (Pb_{gast}) and intestinal (Pb_{int}) mediums



gastric medium, especially in sites (A, B, F, G, H and I) where carbonated soils were observed. This is consistent with the assumption that the low pH conditions encountered during the gastric phase allow the dissolution of carbonate and associated metals (Denys et al. 2007). In addition, no correlation of Fe_{gast} and Mn_{gast} was found with extractable Pb_{gast} in the gastric medium. These two lead carriers did not influence Pb bioaccessibility of collected samples.

Distribution of Pb radioisotopes and relationships with sample properties and depth

The certified references soil material results were accurate within a minimum and maximum confidence level. Results of gamma spectrometry analysis for ^{214}Pb , ^{212}Pb and ^{210}Pb are presented in Table 4. Average activity concentrations in the analyzed soil samples ranged from 26 ± 1 to $77 \pm 2 \text{ Bq kg}^{-1}$ for

^{214}Pb , $14 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$ to $57 \pm 2 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{212}Pb and $14 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$ to $143 \pm 5 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{210}Pb . The highest values of ^{214}Pb were found in the upper layers of sites B and D, respectively, $61 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$ and $77 \pm 2 \text{ Bq kg}^{-1}$, while the highest concentration of ^{212}Pb was found in the deeper soil layers of site C with $57 \pm 2 \text{ Bq kg}^{-1}$. For ^{210}Pb , high levels were found in topsoil layers of sites B and D, with, respectively, $109 \pm 4 \text{ Bq kg}^{-1}$ and $143 \pm 5 \text{ Bq kg}^{-1}$. Moreover, activity concentrations of ^{210}Pb were relatively high at the surface of sites B, C, D, G and H, located northeast of the fertilizer industry, compared to situations in south. This can be explained by the southwestern wind bringing dust of phosphogypsum (PG) waste emitted by the plant (Afif et al. 2008). The one-way ANOVA test showed a significant difference between values of ^{214}Pb as well as of ^{210}Pb at the different depths in all sites, except for sites A, E and I. The site (A) was considered as a

Table 4 Results of gamma spectrometry analysis of the three depths for the different sites

Radioisotope	Depth (cm)	Site A	Site B	Site C	Site D	Site E	Site F	Site G	Site H	Site I
^{214}Pb (Bq kg^{-1})	0–5	35 ± 1	61 ± 1	43 ± 1	77 ± 2	35 ± 1	42 ± 1	42 ± 1	47 ± 1	32 ± 1
	6–15	38 ± 1	48 ± 1	49 ± 1	62 ± 1	35 ± 1	42 ± 1	33 ± 1	34 ± 1	32 ± 1
	16–25	38 ± 1	43 ± 1	45 ± 1	55 ± 1	35 ± 1	30 ± 1	27 ± 1	26 ± 1	30 ± 1
^{212}Pb (Bq kg^{-1})	0–5	21 ± 1	29 ± 1	50 ± 1	43 ± 1	32 ± 1	51 ± 2	31 ± 1	17 ± 1	15 ± 1
	6–15	20 ± 1	34 ± 1	57 ± 2	47 ± 1	25 ± 1	55 ± 2	34 ± 1	17 ± 1	15 ± 1
	16–25	20 ± 1	43 ± 1	57 ± 2	49 ± 1	25 ± 1	41 ± 1	26 ± 1	14 ± 1	15 ± 1
^{210}Pb (Bq kg^{-1})	0–5	39 ± 2	109 ± 4	64 ± 3	143 ± 5	57 ± 3	40 ± 2	78 ± 3	90 ± 4	55 ± 3
	6–15	36 ± 2	58 ± 3	35 ± 2	69 ± 3	54 ± 2	32 ± 2	28 ± 2	43 ± 2	45 ± 2
	16–25	33 ± 2	30 ± 2	35 ± 2	49 ± 3	37 ± 2	14 ± 1	20 ± 2	23 ± 2	32 ± 2

control site, not impacted by the industry, which is confirmed by the relatively low and nearly constant activities of ^{210}Pb versus depth (Table 4). Considering all average values, highly significant correlations exist between ^{210}Pb on one side, depth or total N on the other side ($R = -0.64$ or $R = 0.80$, respectively). Generally, activity concentrations of natural ^{238}U and ^{232}Th radioisotopes series are homogeneously distributed in soil layers. This depth profile can be explained by an exogenous anthropogenic supply of ^{210}Pb , a consequence of wet and dry deposition within soil superficial layers (0–5 cm). These results can be due to the fertilizer plant located near these fields, which releases the by-product PG waste that contains a large amount of radionuclides, such as ^{226}Ra and its daughters (El Samad et al. 2014). The different processing, manufacturing and transporting of the chemical products and phosphate ore can also generate high concentrations of radioisotopes on the soil surface (Al-Masri et al. 2008; Kassir et al. 2012; El Samad et al. 2014). The accumulation of ^{210}Pb in topsoil layers due to atmospheric deposition varies not only with anthropogenic origins but also with physiochemical properties of soil and with climatic conditions like temperature and rainfall. Wind direction and speed have also an important role in the deposition of these radionuclides toward distant regions (Bobovnikova et al. 1991). As the percentage of organic matter decreases with depth, it shows a positive correlation with ^{210}Pb since both decreases with depth (Al-Masri et al. 2008).

On the contrary, no overall significant correlation was found between activity concentrations of ^{212}Pb or ^{214}Pb with depth and N (Table S1). However, the Pearson correlation tests showed that ^{214}Pb and ^{210}Pb are strongly and positively correlated with each other, which is understandable since they come from the same radioactive disintegration chain of ^{238}U . Thus, variations of ^{214}Pb showed similarities with those of ^{210}Pb , and in fact, activities of both radioisotopes regularly decreased with depth in sites B, D, F, G and H located NE of the phosphate industry (Table 4; Fig. 1). The variations of ^{214}Pb activities may be also influenced by the same source but their range is narrower and the relationships with the depth of N appear less clear than for ^{210}Pb . Last, ^{212}Pb variations appeared weak, without the influence of depth in most sites, but correlated with % clay ($R = 0.55$) and %

carbonate ($R = -0.78$), which could indicate a natural origin.

The site (I), located south of the industry, showed relatively high activity concentrations of ^{210}Pb at its surface but not outstanding concentrations among sites like pseudo-total Pb (Fig. 2). The high total concentrations in the three layers of site (I) can be explained by the plausible disturbance of the profile (cf. previous sections) and its location near roads used by trucks carrying amount of PG and emitting fumes and dusts toward this land (Kassir et al. 2012; El Samad et al. 2014). The road traffic has spread the amount of dust of ore and by-products as well as exhaust gas and traffic dust toward adjacent land during decades (Kassir et al. 2012; El Samad et al. 2014). Nevertheless, this site showed a decrease in ^{210}Pb activity with depth, like site E presenting also some evidence of disturbance, and less steep than in sites B, D or H. This could be explained by the most recent deposit of ^{210}Pb from trucks and the fertilizer industry, subsequently to disturbances knowing that its half-life of disintegration is 22 years.

Considering the relationships between Pb radioisotopes and chemical fractions, several positive correlations between average values exist, as between total and available or bioaccessible Pb. Indeed, Pb radioisotope activities appeared uncorrelated with pseudo-total contents, but significant positive correlations exist between ^{214}Pb or ^{210}Pb and Pb_{EDTA} , suggesting some overlapping between anthropogenic and available Pb and radioisotopes generated by phosphate ore radionuclides. Furthermore, a positive correlation between pseudo-total Pb and ^{210}Pb becomes highly significant ($p < 0.01$) when sites E and I are removed (Table S2). Again, this can be explained by the plausible soil horizon disturbances, which erased the long-term surface accumulation of total Pb in sites E and I but not the more recent deposits of ^{210}Pb .

By contrast, ^{214}Pb and ^{212}Pb showed positive correlations with Pb_{int} , which seems more delicate to interpret since we have seen that ^{214}Pb and ^{210}Pb are closely related, whereas ^{212}Pb behaves quite differently. In order to explain such correlations and demonstrate if Pb radioisotopes are especially available and bioaccessible, further analyses should be made on Pb_{int} extracts by using ICP-MS techniques.

On another side, the highest gamma activities in the studied sites concerned ^{210}Pb at their surface. Activities in sites A, C, E, F, G and I were comparable to

other studies on soils in Turkey with $50 \pm 20 \text{ Bq kg}^{-1}$ (Akyil et al. 2008). Higher ^{210}Pb values were found in surface layers of sites (B, D and H), comparable to those measured in topsoils (0–5 cm) affected by iron- and steel-making industry in Italy with $86.4 \pm 31.4 \text{ Bq kg}^{-1}$ (Jia 2013).

Conclusion

Pseudo-total Pb concentrations in sampled soils were comparable to those determined in slightly contaminated soils of other countries but higher than in agricultural lands of Lebanon. A higher level of total Pb and ^{210}Pb were found in sites located northeastern of the phosphate industry, in the prevailing wind direction. Physicochemical soil properties such as organic matter and carbonates played an important role in the mobility and bioaccessibility of Pb. Results of this study indicate that sites located around the fertilizer industry are affected by its pollution and present relatively high concentrations of ^{210}Pb . The transport of raw material by trucks and wind direction also plays an important role in the dispersion of toxic Pb and its isotopes. Since amounts of Pb were found to be absorbable in the intestinal medium, it is important to identify the radioactive isotopes that can be accessible to human by ingestion of soil and plants.

Acknowledgements This paper would not have been possible without the financial support of the National Council for Scientific Research (CNRS—Lebanon) that greatly assisted us during the advancement and the accomplishment of the study. The authors are also grateful to the Lebanese Atomic Energy Commission (LAEC) for the gamma spectroscopy analysis and to Cyril Girardin for the C–N analysis.

References

- Adriano, D., Wenzel, W., Vangronsveld, J., & Bolans, N. S. (2004). Role of assisted natural remediation in environmental clean-up. *Geoderma*, 122, 121–142.
- Afif, C., Chléla, C., Borbon, A., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., et al. (2008). SO_2 in Beirut: Air quality implication and effects of local emissions and long-range transport. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 1, 167–178.
- Akyil, S., Gurboga, G., Aslani, M. A. A., & Aytas, S. (2008). Vertical distribution of Ra-226 and Po-210 in agricultural soils in Buyuk Menderes Basin, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 328–334.
- Alibrahim, Z. O., & Williams, C. D. (2016). Assessment of bioavailability of some potential toxic metals in mining-affected soils using EDTA extraction and principle component analysis (PCA) approach, Derbyshire, UK. *Interdisciplinary Journal of Chemistry*, 1(2), 58–65.
- Al-Masri, M. S., Al-Akel, B., Nashawani, A., Amin, Y., Khalifa, K. H., & Al-Ain, F. (2008). Transfer of K-40, U-238, Pb-210 and Po-210 from soil to plant in various locations in south of Syria. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(2), 322–331.
- Aoun, M., El Samad, O., Bou Khouzam, R., & Lobenski, R. (2015). Assessment of committed effective dose due to the investigation of ^{210}Po and ^{210}Pb in consumed Lebanese fish affected by a phosphate fertilizer plant. *Journal of Environmental Radioactivity*, 140, 25–29.
- Aydin, I., Aydin, F., Saydut, A., Bakirdere, E. G., & Hamamci, C. (2010). Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazidag, SE Anatolia, Turkey). *Microchemical Journal*, 96(2), 247–251.
- Badawy, S. H., Helal, M. I. D., Chaudri, A. M., Lawlor, K., & McGrat, S. P. (2002). Soil solid-phase controls Lead activity in soil solution. *Journal of Environmental Quality*, 31(1), 162–167.
- Baize, D. (1997). Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français: résultats généraux du programme ASPITET. In: *Courrier de l'Environnement de l'INRA* (pp. 37–46).
- Baize, D. (2011). Total lead concentrations as a function of depth in 'natural' soils: A pedologist's viewpoint. *ArchaeoSci Rev d'archéométrie*, 34, 127–135.
- Banat, K. M., Howari, F. M., & To'mah, M. M. (2007). Chemical fractionation and heavy metal distribution in agricultural soils, north of Jordan Valley. *Soil and Sediment Contamination*, 16(1), 89–107.
- Big, C. L., Lacatusu, R., & Damian, F. (2012). Heavy metals in soil-plant system around Baia Mare City, Romania. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 7(3), 219–230.
- Bobovnikova, T. I., Virchenko, Y. P., Konoplev, A. V., Siverina, A., & Shkuratova, I. G. (1991). Chemical forms of occurrence of long-lived radionuclides and their alteration in soils near the Chernobyl nuclear power station. *Soviet Soil Science*, 23(5), 52–57.
- Bruce, S., Noller, B., Matanitobua, V., & Ng, J. (2007). In vitro physiologically based extraction test (PBET) and bioaccessibility of Arsenic and Lead from various mine waste materials. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 70(19), 1700–1711.
- Cambier, P., & Charlatchka, R. (2000). Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air, and Soil pollution*, 118, 143–168.
- Chaney, R. L., Mielke, H. W., & Sterrett, S. B. (1989). Speciation, mobility, and bioavailability of soil lead. *Environmental Geochemistry and Health*, 11, 105–129.
- Darwish, T. M., Jomaa, I., Awad, M., & Boumetri, R. (2008). Preliminary contamination hazard assessment of land resources in central Bekaa plain of Lebanon. *Lebanese Science Journal*, 9(2), 3–15.
- Deneux-Mustin, S., Roussel-Debet, S., Mustin, C., Henner, P., Munier-Lamy, C., Colle, C., Berthelin, J., Garnier-Laplace, J., & Leyval, C. (2003). Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces: Influence des micro-organismes du sol. In: *TEC and DOC*.

- Denys, S., Caboche, J., Tack, K., & Delalain, P. (2007). Bioaccessibility of lead in high carbonate soils. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42(9), 1331–1339.
- Drexler, J. W., & Brattin, W. J. (2007). An in vitro procedure for estimation of Lead relative bioavailability: With validation. *Human and Ecological Risk Assessment*, 13(2), 383–401.
- El Samad, O., Baydoun, R., Nsouli, B., & Darwish, T. (2013). Determination of natural and artificial radioactivity in soil at North Lebanon province. *Journal of Environmental Radioactivity*, 125, 36–39.
- El Samad, O., Aoun, M., Nsouli, B., Khalaf, G., & Hamze, M. (2014). Investigation of the radiological impact on the coastal environment surrounding a fertilizer plant. *Journal of Environmental Radioactivity*, 133, 69–74.
- El Samad, O., Baydoun, R., & Abdallah, M. (2018). Radioactive map of soil at Mount Lebanon province and external dose assessment. *Environmental Earth Sciences*, 77(4), 1–12.
- Epa, U. S. (2007). *Estimation of relative bioavailability of lead in soil and soil-like materials using in vivo and in vitro methods*. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response.
- Gawlik, B. M., & Bidoglio, G. (2006). *Background values in European soils and sewage sludges*. Brussels: European Commission.
- Harmsen, J. C., Rulkens, W., & Eijsackers, H. (2005). Bioavailability, concept for understanding or tool for predicting? *Land Contamination and Reclamation*, 13, 161–172.
- Hettiarachchi, G. M., & Pierzynski, G. M. (2002). In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: Influence of plant growth. *Journal of Environmental Quality*, 31(2), 564–572.
- Hettiarachchi, G. M., & Pierzynski, G. M. (2004). Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead contaminated soils: A review. *Environmental Progress*, 23(1), 78–93.
- Hooda, P. S. (2010). *Trace elements in soils: Bioavailability, risk assessment and remediation* (pp. 227–265). London: School of Geography, Geology and the Environment, Kingston University London. <https://doi.org/10.1002/9781444319477>.
- Husson, O., Husson, B., Brunet, A., Babre, D., Alary, K., Sarthou, J. P., et al. (2016). Practical improvements in soil redox potential (Eh) measurement for characterisation of soil properties. Application for comparison of conventional and conservation agriculture cropping systems. *Analytica Chimica Acta*, 906, 98–109.
- Jia, G. (2013). The Radiological Impact of ^{210}Pb and ^{210}Po Released from the Iron and Steel-Making Plant ILVA in Taranto (Italy) on the Environment and the Public. *Journal of Chemistry*, 2013, 1–19.
- Kan, J., Sima, J., & Cao, X. (2017). Transformation and bioaccessibility of lead induced by steamed bread feed in the gastrointestinal tract. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 137, 58–164.
- Kassir, L. N., Lartiges, B., & Ouaini, N. (2012). Effects of fertilizer industry emissions on local soil contamination: A case study of a phosphate plant on the east Mediterranean coast. *Environmental Technology*, 33(8), 873–885.
- Kim, C., Lee, Y., & Ong, S. K. (2003). Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51(9), 845–853.
- Laperche, V., Dictor, M. C., Clozel-Leloup, B., Baranger, P. (2004). Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués. In: *BRGM/RP-52881-FR*.
- Manouchehri, N., & Bermond, A. (2011). Mobilité et biodisponibilité des Éléments Trace Métalliques (ETM) du sol: Approches physicochimiques. *Bulletin de Veille Scientifique*, 15, 66–70.
- Manouchehri, N., Besancon, S., & Bermond, A. (2006). Major and trace elements extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. *Analytica Chimica Acta*, 559, 105–112.
- Manouchehri, N., Nguyen, T. M. L., Besancon, S., Le, L. A., & Bermond, A. (2014). Use of sequential, single and kinetic extractive schemes to assess cadmium (Cd) and lead (Pb) availability in Vietnamese Urban soils. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5, 1214–1227.
- Meers, E., Samson, R., Tack, F., Ruttens, A., Vandegehuchte, M., Vangronsveld, J., et al. (2007). Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany*, 60, 385–396.
- Naili, S., Merzoug, A. N., Denes, G., Merazig, H., & Lakehal A. (2016). Détermination des teneurs en éléments traces métalliques des sols cultivés dans la région de Constantine par Spectrométrie XRF. In: *ICEMAEP* (pp. 103–109).
- Oomen, A. G., Hack, A., Cornelis, C., Schoeters, G., Verstraete, W., Van De Wiele, T., et al. (2002). Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environmental Science and Technology*, 36, 3326–3334.
- Pelfrene, A., Waterlot, C., Mazzuca, M., Nisse, C., Cuny, D., Richard, A., et al. (2012). Bioaccessibility of trace elements as affected by soil parameters in smelter-contaminated agricultural soils: A statistical modeling approach. *Environmental Pollution*, 160, 130–138.
- Richer de Forges, A., Feller, C., Jamagne, M., & Arrouays, D. (2008). Perdus dans le triangle des textures. *Etude Gest. des Sols*, 15(2), 97–111.
- Rieuwerts, J. S. (2007). The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: A review. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 19(2), 75–85.
- Romero-Baena, A. J., Gonzalez, I., & Galan, E. (2018). Soil pollution by mining activities in Andalusia (South Spain)—the role of Mineralogy and Geochemistry in three case studies. *Journal of Soils and Sediments*, 18(6), 2231–2247.
- Ruby, M. V., Davis, A., Timothy, E. L., Rosalind Schoof, C. R. L., Freeman, G. B., & Bergstrom, P. (1993). Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environmental Science and Technology*, 27, 2870–2877.
- Ruby, M. V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., & Sellstone, C. M. (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science and Technology*, 30(2), 422–430.
- Saminathan, K. M. S., Sarkar, D., Andra, S. S., & Datta, R. (2010). Lead fractionation and bioaccessibility in

- contaminated soils with variable chemical properties. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 22(4), 215–225.
- Sterckeman, F. D., Proix, N., & Fourier, H. (2000). Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution*, 107(3), 377–389.
- Tang, X. Y., Cui, Y. S., Duan, J., & Tang, L. (2008). Pilot study of temporal variations in lead bioaccessibility and chemical fractionation in some Chinese soils. *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 29–36.
- Vidmar, T., Çelik, N., Cornejo Díaz, N., Dlabac, A., Ewa, I. O. B., Carrazana González, J. A., et al. (2010). Efficiency transfer codes for equivalence. *Applied Radiation and Isotopes*, 68, 355–359.
- Voyslavov, T., Georgieva, S., Arpadjan, S., & Tsekova, K. (2013). Phytoavailability assessment of cadmium and lead in polluted soils and accumulation by *Matricaria Chamomilla* (Chamomile). *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 27(4), 3939–3943.
- Waterlot, C., Douay, F., & Pelfrene, A. (2017). Chemical availability of Cd, Pb and Zn in anthropogenically polluted soil: Assessing the geochemical reactivity and oral bioaccessibility. *Pedosphere*, 27, 616–629.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Table S1: Pearson Correlation Coefficients between mean measured values of Pb fractions, chemical properties and sampling depth

	Pb _{tot}	Pb _{EDTA}	Pb _{gast}	Pb _{int}	²¹⁴ Pb	²¹² Pb	²¹⁰ Pb	Fe _{gast}	Mn _{gast}	pH _{soil}	CaCO ₃ %	C _{org} %	N _{tot} %	Clay %	CEC	EC	Eh	Depth
Pb _{tot}	1	0.91	0.73	0.53	0.26	0.02	0.40	0.18	-0.23	-0.16	0.06	0.48	0.44	0.29	0.08	0.15	0.02	-0.32
Pb _{EDTA}		1	0.55	0.63	0.51	0.15	0.61	0.33	-0.10	-0.34	-0.19	0.71	0.51	0.19	0.08	-0.05	0.16	-0.36
Pb _{gast}			1	0.13	-0.01	-0.46	0.30	0.23	-0.31	-0.10	0.58	0.38	0.49	-0.04	-0.01	0.30	-0.41	-0.36
Pb _{int}				1	0.62	0.64	0.28	0.18	0.27	-0.27	-0.47	0.10	0.03	0.41	0.01	-0.06	0.49	-0.05
²¹⁴ Pb					1	0.51	0.78	0.34	0.33	-0.56	-0.45	0.56	0.38	0.08	-0.02	-0.21	0.32	-0.33
²¹² Pb						1	0.04	-0.05	0.48	-0.08	-0.78	0.00	-0.26	0.55	0.28	-0.11	0.57	0.00
²¹⁰ Pb							1	0.33	0.12	-0.62	-0.12	0.91	0.80	-0.17	-0.03	-0.01	-0.10	-0.64
Fe _{gast}								1	0.12	0.27	-0.20	0.40	0.13	-0.44	0.03	-0.59	-0.28	-0.15
Mn _{gast}									1	0.04	-0.49	-0.21	-0.04	-0.10	0.13	-0.14	-0.11	-0.09
pH _{soil}										1	-0.03	-0.61	-0.47	-0.17	0.24	-0.25	-0.41	0.29
CaCO ₃ %											1	-0.17	0.17	-0.19	-0.24	0.40	-0.45	-0.05
C _{org} %												1	0.99	-0.11	-0.12	-0.14	0.06	-0.74
N _{tot} %													1	-0.09	0.11	0.41	-0.33	-0.68
Clay %														1	0.34	0.37	0.59	0.01
CEC															1	0.11	-0.11	-0.37
EC																1	-0.12	-0.27
Eh																	1	0.38
Depth																		1

Critical values (*p* 0.01) of *R* (Pearson correlation coefficient) for *n*=27 (0.49), *n*=15 (*C* organic) (0.64).

CEC : Cation exchange capacity

EC : Electrical conductivity

Eh : redox potential

Table S2: Pearson Correlation Coefficients between mean measured values of Pb fractions, chemical properties and sampling depth without sites (E) and (I).

	Pb _{tot}	Pb _{EDTA}	Pb _{gast}	Pb _{int}	²¹⁴ Pb	²¹² Pb	²¹⁰ Pb	Fe _{gast}	Mn _{gast}	pH _{soil}	CaCO ₃ %	C _{org} %	N _{tot} %	Clay %	CEC	EC	Eh	Depth
Pb _{tot}	1	0.94	0.64	0.61	0.54	0.34	0.55	0.35	-0.02	-0.11	-0.39	0.60	0.37	0.19	0.22	-0.22	0.07	-0.46
Pb _{EDTA}		1	0.55	0.69	0.72	0.38	0.69	0.40	0.05	-0.38	-0.48	0.79	0.45	0.18	0.13	-0.29	0.24	-0.44
Pb _{gast}			1	0.09	0.32	-0.29	0.54	0.66	-0.11	0.08	0.28	0.51	0.44	-0.46	0.08	-0.34	-0.56	-0.57
Pb _{int}				1	0.65	0.73	0.29	0.31	0.33	-0.21	-0.71	0.27	0.04	0.40	0.04	-0.23	0.51	-0.03
²¹⁴ Pb					1	0.41	0.83	0.50	0.27	-0.59	-0.49	0.78	0.59	0.08	0.00	-0.20	0.27	-0.40
²¹² Pb						1	0.00	-0.01	0.39	-0.06	-0.88	0.06	-0.12	0.75	0.33	0.07	0.59	0.02
²¹⁰ Pb							1	0.38	0.08	-0.66	-0.11	0.96	0.88	-0.19	-0.11	0.00	-0.08	-0.65
Fe _{gast}								1	0.14	0.11	-0.03	0.39	0.14	-0.32	-0.01	-0.59	-0.25	-0.24
Mn _{gast}									1	0.05	-0.42	-0.26	0.07	-0.06	0.01	0.04	-0.14	-0.01
pH _{soil}										1	0.18	-0.73	-0.55	-0.01	0.29	-0.11	-0.44	-0.27
CaCO ₃ %											1	0.11	0.07	-0.63	-0.20	0.11	-0.62	-0.07
C _{org} %												1	1.00	-0.12	0.06	0.42	-0.07	-0.78
N _{tot} %													1	-0.16	0.07	0.39	-0.27	-0.76
Clay %														1	0.50	0.27	0.66	0.08
CEC															1	0.19	0.01	-0.24
EC																1	-0.14	-0.32
Depth																	1	0.38
Eh																		1

Critical values (*p* 0.01) of *R* (Pearson correlation coefficient) for *n*=21 (0.55), *n*=15 (C organic) (0.64).

Chapitre 5 : Bioaccessibilité du Pb dans *Dittrichia viscosa* et évaluation quantitative des risques sanitaires associés à l'exposition des habitants

Le risque sanitaire d'un polluant ne dépend pas uniquement de sa concentration dans le milieu et de son devenir mais aussi du niveau d'exposition de la cible considérée. Ceci nécessite la construction de scénarios permettant d'avoir une estimation relativement précise d'exposition des populations identifiées comme cibles.

Généralement, la concentration en Pb total dans les échantillons est utilisée dans les évaluations de risques sanitaires, alors que seule une fraction de ce Pb total, dite bioaccessible, est susceptible d'être absorbée par l'organisme, d'où l'importance d'intégrer la notion de bioaccessibilité dans les calculs de risques quel que soit la voie d'exposition.

Dans cette partie, on a étudié la contamination en Pb d'une espèce de plante sauvage *Dittrichia viscosa*, consommée largement par les habitants de la zone étudiée. Cette étude comprend une analyse du Pb total dans les échantillons de plantes et une estimation de sa bioaccessibilité. L'évaluation quantitative des risques sanitaires a été basée sur les calculs de quotients de danger, en associant deux voies d'exposition majeures ; la consommation de cette plante et l'ingestion accidentelle de poussières de sol. Elle a été appliquée à deux scénarios maximalistes réalistes, dans lesquels les récepteurs sont des consommateurs locaux enfants et adultes fréquentant les sites.



Research article

Bioaccessibility of lead in *Dittrichia viscosa* plants and risk assessment of human exposure around a fertilizer industry in Lebanon

Dany Saba^{a,b,*}, Nastaran Manouchehri^a, Stephane Besançon^a, Omar El Samad^c, Rola Bou Khozam^c, Lina Nafeh Kassir^d, Amine Kassouf^e, Hanna Chebib^e, Naim Ouaini^b, Philippe Cambier^f

^a UMR Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech, INRA, University of Paris-Saclay, 91300, Massy, France

^b Faculty of Agricultural and Food Science, Holy Spirit University of Kaslik, B.P.446, Jounieh, Lebanon

^c Lebanese Atomic Energy Commission, National Council for Scientific Research, P.O.Box 11-8281, Airport Road, Beirut, Lebanon

^d Faculty of Sciences, Lebanese University, Tripoli, Lebanon

^e Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Sciences II, Lebanese University, B.P.90656, Jdeideth El Matn, Fanar, Lebanon

^f UMR ECOSYS, AgroParisTech, INRA, University of Paris-Saclay, Thiverval-Grignon, France



ARTICLE INFO

Keywords:

Bioaccessibility

PBET

Pb

Fertilizer industry

Human health risk assessment

Hazard quotient

ABSTRACT

Total and bioaccessible lead (Pb) concentrations in *Dittrichia viscosa* and soil samples were considered for estimating the potential health risk, related to both plant intake and accidental soil ingestion by adult and child consumers, near a Lebanese fertilizer plant. A total of 27 plant samples, from 9 uncultivated sites situated around the plant, were analyzed in order to assess the total and bioaccessible Pb content. Physiologically based extraction test (PBET) was used to estimate oral bioaccessibility of Pb in edible plant parts. Washed and unwashed leaves were compared in order to show the importance of good consumer practice on Pb intake. Extracted Pb in the intestinal medium accounted for 24 up to 87% of Pb extracted in the gastric medium. The total hazard quotient (HQ_{tot}) and the total bioaccessible hazard quotient (BHQ), related to both plants' intake and soil ingestion, for two maximalist child and adult scenarios, were calculated in order to estimate human health risk assessment. HQ_{tot} estimations considering the total concentration of Pb in soil and plant suggest that this metal is a contributor in elevating health risks problems on local plants' consumers, especially children inhabitants. However, the integration of bioaccessible concentrations of Pb in risk estimations reduces remarkably the potential risk.

1. Introduction

In recent years, exposition of populations to potentially toxic metals in the environment, related to increased human activities, has been the major concern of researches (Lamb et al., 2009; Hooda, 2010). The use of phosphate ore by fertilizer industries and the by-product phosphogypsum waste disposal are considered to be anthropogenic sources that contribute to increasing metals concentrations in the surrounding environment. Some of these heavy metals are essential to organisms, plants and soil, while others, such as cadmium (Cd) and lead (Pb), are harmful even at low doses, and present a major risk to human health (Olayinka et al., 2011). The Commission Regulation E.C., No 1881/2006, sets the concentration thresholds for contaminants of high concern, such as Pb and Cd, for different plant and food products from agriculture, e.g., 0.3 mg kg⁻¹ of fresh weight for Pb in leafy vegetables,

used also for fresh aromatic herbs.

Because of its low mobility in soils and its strong binding with colloidal materials and organic matters, Pb is little available for plant uptake (Punamiya et al., 2010) compared to other trace metals like Cd. The accidental soil ingestion is often estimated as the major exposure pathway of Pb of humans living in a polluted area (Pelfrène et al., 2012; Kan et al., 2017; Barbillon et al., 2019). However, the intake of plants contaminated by Pb has been also identified as a route of human and animal exposure to such metal (Liu et al., 2013; Augustsson et al., 2015; Barbillon et al., 2019). Plants grown near phosphate industries can be considered as pollution bio-indicators of toxic metals, such as Pb released in the environment, reaching plants by dry or wet deposition or transferred from soil to plants by root-uptake (Mann et al., 2011; Hu et al., 2013; Li et al., 2015). Workers, children or residents frequently visiting polluted areas close to such industries may be exposed to this

* Corresponding author. UMR Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech, INRA, University of Paris, Saclay, Massy, 91300, France.

E-mail address: saba.dany@hotmail.com (D. Saba).

kind of contaminant.

Since the total contaminant concentration does not correspond to the concentration that enters the bloodstream, it is essential to determine the bioaccessible fractions in the ingested matrix of toxic substances which are soluble in the gastrointestinal tract and can be absorbed into the bloodstream (Okorie et al., 2012; Juhasz et al., 2014). In order to evaluate the oral exposure risk of Pb to human health, several in vitro methods have been developed to estimate the bioaccessibility of such contaminants, like the Physiologically Based Extraction Test (PBET), the Bioaccessibility Research Group of Europe (BARGE) (Waterlot et al., 2017), and the In Vitro Gastrointestinal (IVG) (Li et al., 2014). PBET is a simple extractive scheme composed of two successive digestions; where human gastric and intestinal medium conditions are simulated, such as temperature, pH and enzymes (Ruby et al., 1996; Drexler and Brattin, 2017).

In North Lebanon, soils around a fertilizer industry located in Selaata, have been reported as affected by radioisotopes and heavy metals (Kassir et al., 2012; El Samad et al., 2014). Several studies in this area have been carried out covering soils, sediments, biota and seawater samples, showing elevated concentrations of trace metals, and elevated activities concentrations of natural radionuclides (Kassir et al., 2012; El Samad et al., 2014; Aoun et al., 2015; Saba et al., 2019a). Another study on the same area has also been carried out, focusing on Pb concentrations in uncultivated soils and estimating its bioaccessibility (Saba et al., 2019b). However, there is a lack of information on the risk assessment of human exposure to Pb through the intake of plants grown near this fertilizer industry and direct soil ingestion. Few studies on risk assessment of human exposure to heavy metals consider the bioaccessible fraction in the consumed parts of vegetables (Hu et al., 2013; Fu and Cui, 2013; Xiong et al., 2014; Zhuang et al., 2016; Barbillon et al., 2019).

This work focuses on the distribution of contamination generated by the fertilizer industry, using *Dittrichia viscosa*, a wild medicinal plant species of the *Compositae* (*Asteraceae*) family, widely spread in the area and consumed in the form of herbal tea by the habitats of the region. The shrub is considered to be a pollution indicator, knowing that it has sticky leaves capturing the atmospheric fallout and diffuse pollution (Melendo et al., 2002; Nogalez and Benítez, 2006; Parolin et al., 2014).

The aim of this research is to determine:

- (1) Anthropogenic Pb concentrations and oral bioaccessibility of Pb in consumable washed and unwashed *Dittrichia viscosa* plants, present in uncultivated sites (unfertilized), as a model of local consumed plant by inhabitants in the proximity of the fertilizer industry in Lebanon.
- (2) Total Hazard-Quotient (HQ_{tot}) and Total Bioaccessible Hazard-Quotient (BHQ_{tot}) using Hazard Quotient-based risk assessment method. Both quotients are associated with two major exposure pathways, i.e. intake of *Dittrichia viscosa* plants and accidental soil ingestion for different scenarios of local consumers.

2. Material and methods

2.1. Site description and samples collection

The study area is located in Selaata, North Lebanon, near residential areas and around a fertilizer industry that is considered to be an important source of heavy metals such as Pb (Kassir et al., 2012). A total of 27 samples of *Dittrichia viscosa* were collected in 2016–2017 from uncultivated lands, away from adjacent roads, named A, B, C, D, E, F, G, H and I, represented in Fig. 1. Site A, not impacted by the pollution, was chosen as a control site located at 1.5 km south-east the fertilizer plant and on the opposite wind direction, that is southwestern, most of the year (Afif et al., 2008). Sites B, C, D, F, G, H were taken in the north and northeast from the plant, approximately downwind bringing contaminants coming from the factory, thus submitted to wet and dry

deposition. Site E was chosen south the industry at 0.4 km in the opposite direction of the prevailing wind. Also towards the south, another site named I was chosen near adjacent roads, in the same trajectory of trucks transporting raw materials.

Dittrichia viscosa plant is a bio-indicator of potential pollution, annual, wild, and its leaves are consumed by animals and humans, especially inhabitants of the region. From each site, several plants were randomly taken from a defined parcel, in order to have a representative sample of each site. The 3 different parts of the plant were studied (leaves, stems and roots). Large intercepting leaves, showing a long time exposure, were gathered to assure maximum accumulation of Pb and study the effect of the industry on this plant species. Pb concentrations were determined in washed and unwashed leaves of this species. The pivoted plant's roots extended to 30 cm in length were collected in order to determine soil-plant transfer (Bouhadjera, 2017).

2.2. Sample preparation

Plant samples were spread on plastic films and damaged leaves were eliminated. Roots were well cleaned from the sticky sand. All three different parts (leaves, stems and roots) were cut, grounded, homogenized and then dried at 50 °C in the oven until constant weight. For the second plant series, consumable parts were well washed with deionized water and dried. Each part of the plant has been studied separately. Sample digestion was performed using *Aqua Regia* procedure according to NF X 31415 using hydrochloric and nitric acid. Certified reference Poplar leaves materials (NCS-DC73350 SCP Science) were also treated in the same way as plant samples for analytical quality assurance.

2.3. Physiologically Based Extraction Test (PBET)

The PBET was used to predict Pb bioaccessibility in studied plant samples (Drexler and Brattin, 2017). The test is divided into two sequential extraction processes: gastric phase (Pb_{gast}) and intestinal phase (Pb_{int}), that simulate human conditions (pH, temperature and enzymes). The gastric solution was prepared with 1.25 g of porcine stomach wall pepsin (activity units/mg), 0.5 g of trisodium citrate, 0.5 g of disodium DL-malate, 500 μ L of acetic acid and 420 μ L of lactic acid. The solution was then diluted in 1 L of deionized water and the pH was adjusted to 2.5 with HCl. The solutions, composed of 0.4 g of each plant sample and 40 mL of gastric solution, were placed in a dry bath vibration agitator (Fisher Scientific) at 37 °C and agitated for 1 h at 450 rpm. During the handling, the pH was adjusted every 10 min with ultrapure HCl or $NaHCO_3$ solution if necessary, to maintain the pH value equivalent to the gastric medium. A 1.5 mL aliquot of the gastric solution was pipetted, 1 h after extraction, centrifuged at 9000 rpm for 20 min, filtered through a 0.45 μ m Millipore nitrocellulose filter, and then analyzed by atomic absorption spectrometry (end of gastric phase). In the remaining gastric juice, 70 mg of pig bile salts and 20 mg of pig pancreatin were added, in order to simulate intestinal environment conditions and were continuously shaken at 450 rpm for 3 h at 37 °C. In order to maintain the same volume, an additional 1.5 mL of the gastric solution was also added to the mixtures. The solutions were titrated with saturated $NaHCO_3$ in order to simulate the pH 7 of the intestinal medium. After 3 h extraction, 1.5 mL of the intestinal aliquot was centrifuged at 9000 rpm for 15 min, filtered through a 0.45 μ m Millipore nitrocellulose filter, and then analyzed by atomic absorption spectrometry (end of intestinal phase). All products are imported from Sigma Chemical unless otherwise stated. Triplicates were performed in order to assess the method's precision.

2.4. Atomic absorption spectrometry instrumentation

Atomic Absorption Spectrometry (AAS), multielement German instrumentation (2006), was used to determine Pb concentrations in

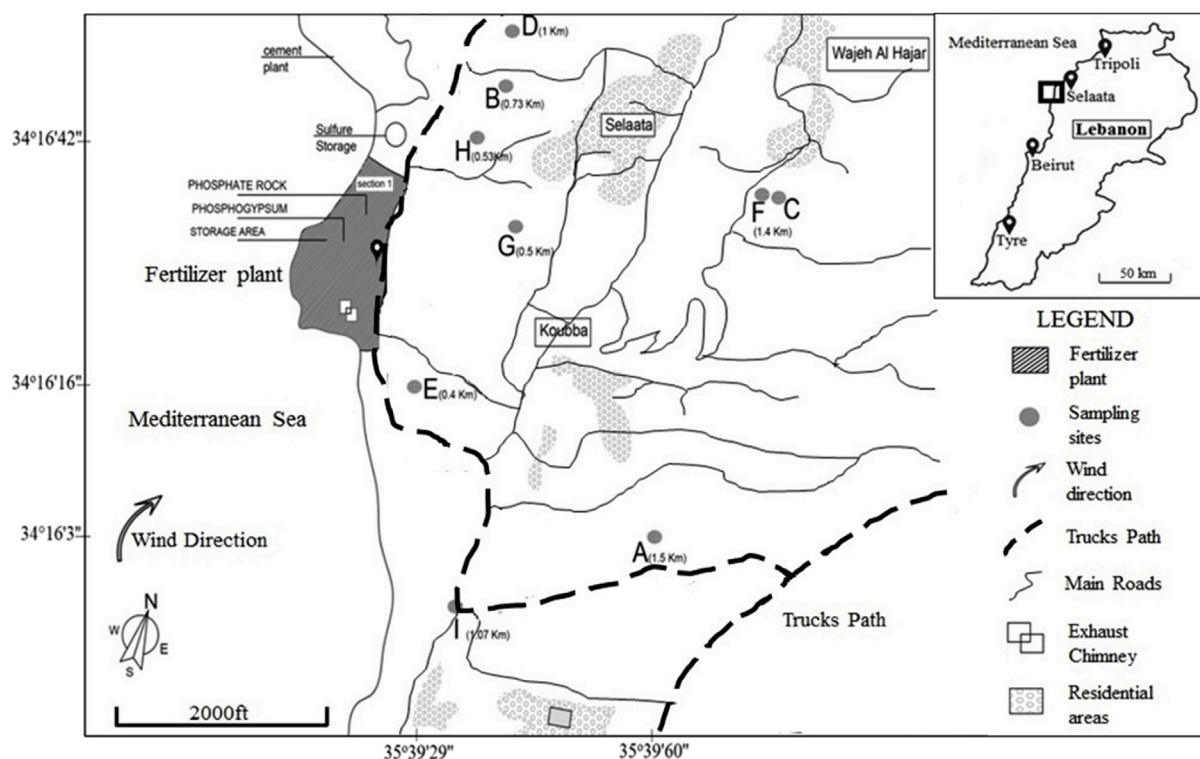


Fig. 1. Fertilizer plant and study area.

studied plant samples. Furnace atomization mode was used for Pb absorbance measurements. Standard solutions, 0 ppb, 10 ppb and 20 ppb, were used for the calibration of the instrument, prepared in the same medium used for plant sample extraction. All measurements were performed in triplicates.

2.5. Human health risk assessment

2.5.1. Hazard scenarios

Two exposure pathways were selected in this study: accidental ingestion of soil and *Diitrichia viscosa* infusion leaves intake. Two possible maximalist realistic exposure scenarios were considered: (a) the first consists in studying children inhabitants of the contaminated region, (b) the second one studies adult gardeners' inhabitants as the most exposed receivers. A semi-structured questionnaire with inhabitants of the region and field observations were conducted in order to define these two types of scenarios. The population, age category (child or adult), gender, quantity of plants consumed, the way these plants are consumed and the frequency of visiting the sites were asked. The survey included 9 sites in the region and 45 participants, whose 13 children and 32 adults.

2.5.2. HQ-based risk assessment method

The HQ-based risk assessment (USEPA, 2007; MTES (Ministry of Ecological and Solidarity Transistion), 2017) in this study was applied for Pb in soils and in *Diitrichia viscosa* plant samples. The estimated daily plants' intake (EDI_{plant}), the estimated daily accidental soil ingestion (EDI_{soil}) and the hazard quotient (HQ) were calculated according to the following formulas:

$$EDI_{plant} = \frac{C_{plant} \times Q_{plant} \times ED \times EF_{plant}}{BW \times AT} \quad (mg \text{ kg}^{-1} BW \text{ d}^{-1}) \quad (1)$$

$$EDI_{soil} = \frac{C_{soil} \times Q_{soil} \times ED \times EF_{soil}}{BW \times AT} \quad (mg \text{ kg}^{-1} BW \text{ d}^{-1}) \quad (2)$$

$$EDI_{total} = EDI_{soil} + EDI_{plant} \quad (mg \text{ kg}^{-1} BW \text{ d}^{-1}) \quad (3)$$

$$HQ = \frac{EDI}{TDI} \quad (4)$$

$$HQ_{total} = HQ_{soil} + HQ_{plant} \quad (5)$$

where, C_{plant} is the concentration of Pb in *Diitrichia viscosa* washed leaves samples ($mg \text{ kg}^{-1}$ fresh weight), C_{soil} is the average Pb concentration in the first 5 cm layers of soil ($mg \text{ kg}^{-1}$), Q_{plant} is the time average plants consumed rate of fresh weight vegetables ($kg \text{ day}^{-1}$), Q_{soil} is the time average soil and dust ingestion rate ($2 \times 10^{-4} \text{ kg day}^{-1}$) according to the French national policy for managing contaminated land (MTES (Ministry of Ecological and Solidarity Transistion), 2017) for adults and children, in order to consider the highest potential exposure), ED is the exposure duration (30 years for adults and 6 years for children), EF_{plant} is the exposure frequency to plants (365 days over the 365 days of the year, if assuming that people eat plants every day), EF_{soil} is the exposure frequency to soil and dust, per day over the 365 days of the year, BW is the average body weight (69.5 kg for adults and 14.6 kg for children) (Tanguy et al., 2007), AT is the averaging time of exposure (years) (AT = ED for a threshold substance). EDI_{total} is the estimated daily intake related to inhabitants of the region that consume plants and accidental dust. The TDI is the tolerable daily intake, selected according to the current French regulations ($6.3 \times 10^{-4} \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ for a threshold substance (ANSES and French Agency for Food, 2013)). HQ_{total} represents the risk related to inhabitants of the region that consume plants and accidental dust.

In order to have a more realistic estimation of the health risks of plants intake and accidental ingestion of soil and dust to the local consumers, the Bioaccessible Hazard Quotient (BHQ) for plants and soils were respectively calculated according to the following equations:

$$BHQ_{plant \text{ or soil}} = BA_{plant \text{ or soil}} \times HQ_{plant \text{ or soil}} \quad (6)$$

$$BHQ_{total} = BHQ_{plant} + BHQ_{soil} \quad (7)$$

where BA is the corresponding Pb bioaccessibility in intestinal medium, for both plants and soil samples, expressed in %. The Pb bioaccessible

fraction in the intestinal medium is more physiologically relevant than the bioaccessible fraction in gastric conditions (Pelfrêne et al., 2013). BHQ_{total} is the estimated Bioaccessible HQ related to inhabitants of the region that consume *Dirtrichia viscosa* plants and accidental dust.

2.6. Statistical analysis

The data were statistically analyzed using IBM SPSS Version 22 software. The paired student's t-test was conducted on leaves data for washed and unwashed samples in order to see whether good practices conditions should be applied before consuming. The One-Way ANOVA test was used on total Pb concentrations to compare between the different parts of the plant (leaves, stems and roots) and between the sites. The posthoc test: Bonferroni-Holm was used to inspect significant difference between couples (unwashed leaves, stems and roots) and sites. The Two-Way ANOVA test was used on Pb gastric and intestinal concentrations for washed and unwashed leaves for each site. Pearson Correlation test was conducted on soil physicochemical parameters, in order to show their effect on the HQ. The probability value for statistical significance is $p < 0.05$.

3. Results and discussions

3.1. Total Pb concentration

Results of total Pb concentrations in the certified reference Poplar leaves materials ($1.52 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$) complied with the certified value of $1.5 \pm 0.2 \text{ mg kg}^{-1}$, proving thus the accuracy of the analytical method. Fig. 2 shows Pb average concentrations in unwashed leaves, stems and roots for each sample of *Dirtrichia viscosa* taken from the different locations. The average repeatability of triplicates was 5%, 4% and 4% for leaves, stems and roots respectively. Pb concentrations varied from 0.75 ± 0.04 to $2.04 \pm 0.04 \text{ mg kg}^{-1}$, 0.29 ± 0.01 to $0.49 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$ and 0.92 ± 0.02 to $3.70 \pm 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$ of fresh weight respectively in leaves, stems and roots. The One-Way ANOVA test showed significant differences between Pb concentrations in unwashed leaves, stems and roots for all sites as well as between sites. As seen in Fig. 2, higher Pb concentrations in leaves were shown in site B, while site C presented the highest Pb concentrations in stems and in roots. *Dirtrichia viscosa* showed higher Pb in leaves and roots compared to Pb in stems. This plant appears to be a strong Pb accumulator in the aerial part due to its hairy, sticky and rough leaves

(Turkan et al., 1989). Sites B, C and D showed higher Pb leaves concentrations compared to other sites, while site E presented the lowest Pb leaves concentrations. This can be probably due to the atmospheric fallout and to the location of sites B, C and D regarding the dominant southwest wind that brings dust released by the industry and dispersed contaminants in the North East lands relative to the factory, while site E, located south the industry was not affected by its pollution (Afif et al., 2008).

Results of Pb_{tot} concentrations in washed leaves, expressed in mg kg^{-1} fresh weight, are also presented in Fig. 2. Total Pb concentration in washed leaves varied from 0.20 ± 0.01 to $0.68 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$. The values in dry weight for washed and unwashed plants varied respectively from 1.15 ± 0.01 to $2.93 \pm 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$ and 1.7 ± 0.01 to $4.7 \pm 0.1 \text{ mg kg}^{-1}$. A study conducted in Spain showed that Pb concentrations in the leaves of the same plant species were not detected in uncontaminated soils (Nogalez and Benítez, 2006). The paired student's t-test showed that significant differences exist between Pb concentrations in washed and unwashed leaves and that for all sites. As seen in Fig. 2, values of total Pb concentrations were two to three times lower in washed plants than those which were unwashed, indicating the need of good consumer practices, such as washing, to remove soil particles containing contaminants. Lowest Pb values were found in leaves of the site (E), located 0.4 km south the plant, while highest ones were found in the site (B), located 0.73 km north the industry, for washed and unwashed leaves. Results of total Pb concentrations in unwashed leaves of all sites were found to be higher than the European standards (Commission Regulation E.C., No 1881/2006) for leafy vegetables and herbs, which is 0.3 mg kg^{-1} FW. For washed leaves, only sites (B), (C), (D) and (I) were found to be higher than this threshold. Thus, even a part of washed leaves presented relatively high Pb concentrations and this may be explained by their gluing properties surfaces that can accumulate contaminants such as Pb even after washing.

3.2. Relationship with soil data

3.2.1. Transfer factor

The transfer factor (TF) expressed the ratio of Pb concentration that can be transferred from soils to plants. It is calculated according to the following equations (Mirecki et al., 2015):

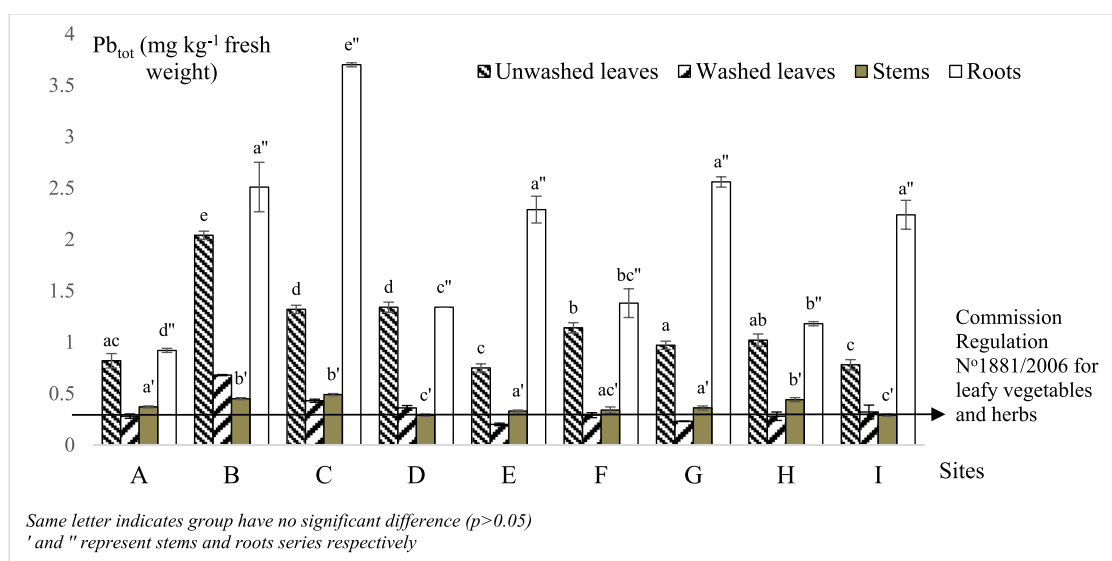


Fig. 2. Pb_{tot} concentrations (mg kg^{-1} fresh weight) in washed, unwashed leaves, stems and roots of *Dirtrichia viscosa* of each site.

$$TF_{\text{soil/leaves}} = \frac{C_{\text{leaves}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ dry weight of plant} \right)}{C_{\text{soil}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ dry weight of soil} \right)} \quad (1)$$

$$TF_{\text{soil/roots}} = \frac{C_{\text{roots}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ dry weight of plant} \right)}{C_{\text{soil}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ dry weight of soil} \right)} \quad (2)$$

where C_{leaves} , C_{roots} and C_{soil} represent respectively the Pb concentrations in unwashed leaves, roots and the Pb concentration in the 0–25 cm soil surface in dry weight (mg kg^{-1}). In fact, in order to study soil-plant transfer factor, the three section of soil depths should be taken into consideration, since the pivoting plant's roots can reach approximately 30 cm in length (Bouhadjera, 2017).

Pb concentrations in soil samples have been previously published (Saba et al., 2019b) and given as supplementary material (Table S1). The results of $TF_{\text{soil/leaves}}$ and $TF_{\text{soil/roots}}$ for the different sites are far less than 1 showing no behavior of the metal accumulator (Yoon et al., 2006; Augustsson et al., 2015). No correlation was found between any of the transfer factors and soil characteristics (Tables S2 and S3). Also, there was no correlation between Pb concentrations in leaves with Pb concentrations in soil samples (0–25 cm). This shows that the presence of Pb in plant leaves samples is independent of the soil and it is probably due to aerial deposition and not roots-leaves transfer (Pelfrène et al., 2013; Mirecki et al., 2015; Saba et al., 2019a).

3.3. Lead bioaccessibility

Fig. 3 shows extracted Pb in gastric (Pb_{gast}) and intestinal (Pb_{int}) mediums of each plant sample in mg kg^{-1} . For unwashed leaves, the average bioaccessibility of Pb in the gastric phase ranged from 0.11 ± 0.01 to $0.43 \pm 0.03 \text{ mg kg}^{-1}$, while values varied from 0.043 ± 0.001 to $0.18 \pm 0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ in the intestinal medium. As for washed leaves, average bioaccessible Pb in the gastric phase ranged from 0.040 ± 0.005 to $0.12 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$, while values varied from 0.02 ± 0.004 to $0.07 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$ in the intestinal medium. Results showed that Pb was more available in the gastric extraction phase than in the intestinal medium for both washed and unwashed plants. This can be due to the low pH that leads to dissolution and solubilization of Pb in gastric medium (Pelfrène et al., 2011). While high pH and the presence of enzymes in the intestinal phase can create chemical and biochemical reactions with Pb ions leading to adsorption and precipitation (Pelfrène et al., 2011; Leufroy et al., 2012).

Furthermore, different leave's sub-cellular components can cause Pb accumulation, affecting its ability to be released from the plant during gastric and intestinal digestion (Hall, 2002; Fu and Cui, 2013). Average values of washed leaves were lower than unwashed ones for gastric and intestinal Pb concentrations. The Two-Way ANOVA test showed significant differences between Pb concentrations in washed and unwashed leaves for both gastric and intestinal mediums for each site. But the differences between Pb_{gast} and Pb_{int} appeared lower in washed leaves than in unwashed ones. There were not even significant differences between Pb_{gast} and Pb_{int} of the washed leaves samples from sites D, E, H and I. This can be due to the absence of soil particles in washed leaves since soil constituents facilitate re-adsorption phenomena and a sharp drop of extracted Pb between the two phases when pH rises (Saba et al., 2019b). Results also showed that differences between Pb extracts in soil samples in both gastric and intestinal mediums (Saba et al., 2019b) were much higher compared to differences observed with plants.

The averages of Pb bioaccessible results, expressed in % of total Pb content are presented in Fig. 3. Average values of Pb bioaccessibility ranged from 13 to 31% in the gastric phase and from 5 to 20% in the intestinal phase. These results were in accordance with other studies conducted on Pb in aerial parts of leaf mustard, morning glory, leaf lettuce, bitter lettuce and lettuce in China (Pan et al., 2016) but lower than previous work conducted on leaves of spinach, pumpkin, okro, waterleaf and celosia (Intawongse and Dean, 2008) and on spinach and lettuce results reported in South China (Zhuang et al., 2016). Pb bioaccessibility can be influenced by the total Pb concentration and the plant species (Intawongse and Dean, 2008; Fu and Cui, 2013).

3.4. HQ-based risk assessment related to soil and plants ingestion

The HQ values were calculated in all sites, as seen in Table 1. Three typical sites have been chosen for further discussion below: site B, where a maximum of the total Pb concentration in washed leaves was observed, site C, where a maximum of the total Pb concentration in the topsoil layer was observed, and site E, where lower Pb total concentration in soil and plants were presented.

From the questionnaires, two maximalist exposure scenarios, taking into account the accidental soil and washed *Digitaria viscosa* intake exposures, were determined for an adult gardener (30 years old and 80 kg body weight) and a child gardener (6 years old and 20 kg body weight) in the studied area. The average quantities of *Digitaria viscosa*

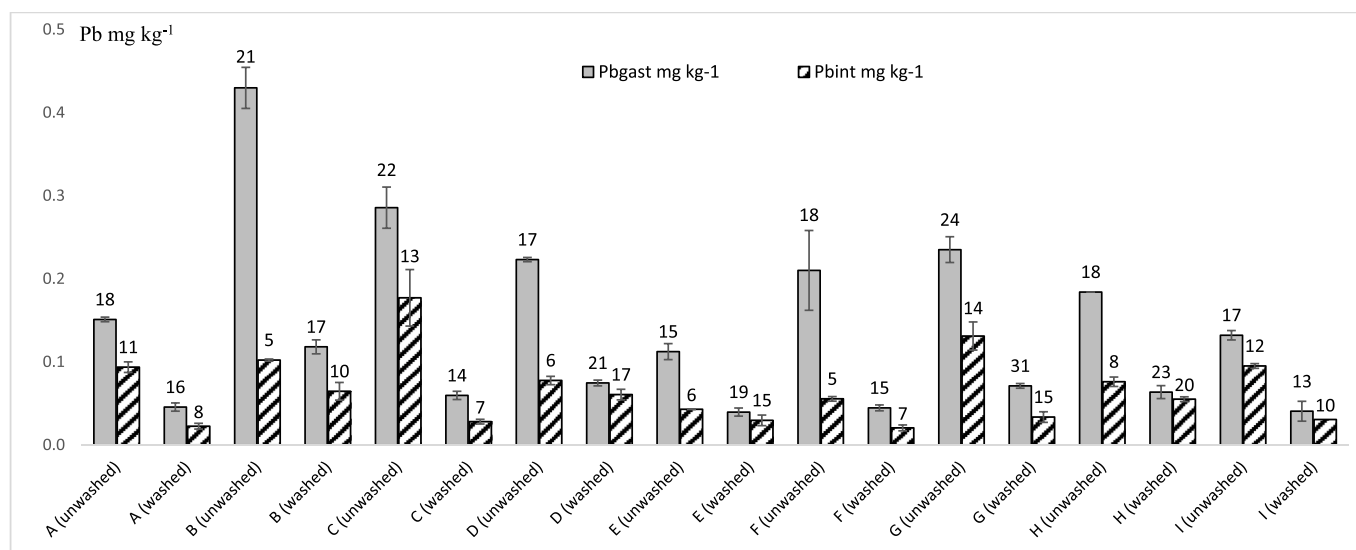
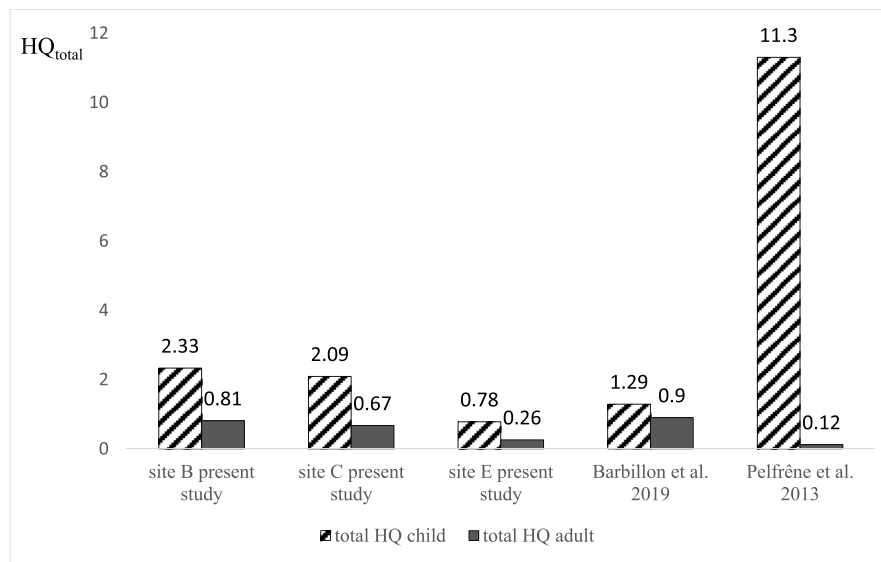


Fig. 3. Pb bioaccessibility in gastric (Pb_{gast}) and intestinal (Pb_{int}) mediums of washed and unwashed leaves (in mg kg^{-1} , histogram, and in % of total Pb content, above each bar).

Table 1

Human Health Risk Assessment calculation of Pb for the two maximalist scenarios via plants consumption and accidental soil ingestion in the different sites.

Site	Scenario	EDI _{plant}	EDI _{soil}	EDI _{total}	HQ _{plant}	HQ _{soil}	HQ _{total}	BHQ _{plant}	BHQ _{soil}	BHQ _{total}
(× 10 ⁻⁴ mg kg ⁻¹ BW day ⁻¹)										
A	Adult	1.8	0.5	2.3	0.28	0.08	0.36	0.023	0.000	0.023
	Child	4.8	2.1	6.9	0.76	0.33	1.09	0.061	0.000	0.061
B	Adult	4.3	0.8	5.1	0.69	0.12	0.81	0.066	0.000	0.066
	Child	11.6	3.1	14.7	1.84	0.50	2.34	0.175	0.001	0.176
C	Adult	2.7	1.5	4.2	0.43	0.23	0.66	0.028	0.001	0.029
	Child	7.3	5.9	13.2	1.16	0.93	2.09	0.076	0.002	0.078
D	Adult	2.3	0.9	3.2	0.37	0.14	0.51	0.062	0.000	0.062
	Child	6.2	3.6	9.8	0.98	0.57	1.55	0.165	0.002	0.167
E	Adult	1.3	0.4	1.7	0.21	0.06	0.27	0.030	0.000	0.030
	Child	3.5	1.4	4.9	0.55	0.22	0.77	0.080	0.000	0.080
F	Adult	1.9	0.5	2.4	0.30	0.07	0.37	0.021	0.000	0.021
	Child	5.0	1.8	6.8	0.79	0.29	1.08	0.055	0.001	0.056
G	Adult	1.5	0.4	1.9	0.23	0.06	0.29	0.034	0.000	0.034
	Child	3.9	1.5	5.4	0.62	0.24	0.86	0.091	0.000	0.091
H	Adult	1.8	0.5	2.3	0.28	0.08	0.36	0.056	0.000	0.056
	Child	4.8	1.9	6.7	0.76	0.31	1.07	0.150	0.000	0.150
I	Adult	2.1	1.1	3.2	0.33	0.17	0.50	0.032	0.000	0.032
	Child	5.5	4.2	9.7	0.87	0.67	1.54	0.084	0.001	0.085

**Fig. 4.** Health risk-based total HQ for adult and child scenarios through soil particle accidental ingestion and plants intake.

used for the preparation of infusion tea, respectively for the adult and child, were estimated at 0.06 kg of fresh weight day⁻¹ and 0.04 kg of fresh weight day⁻¹. In order to be in a maximalist state, these quantities were used for the calculation of the HQ, as being totally ingested in both scenarios (Q_{plant}). The exposure duration (ED) and the averaging time of exposure (AT) considered were respectively 30 years for the adult and 6 years for the child. The exposure frequency to plants (EF_{plant}) and soil (EF_{soil}) over the 365 days of the year were estimated at 0.85, considering that both individuals are consuming *Dittrichia viscosa* plants and visiting corresponding sites, 6 days per week.

The estimated daily intake (EDI), the hazard quotient (HQ) and the bioaccessible hazard quotient (BHQ), for the corresponding plants intake and accidental soil ingestion, for the two maximalist scenarios related to polluted sites B and C, and the unpolluted site E, and all other sites (A, D, F, G, H and I) are presented in Table 1.

The total EDI and HQ for an adult maximalist scenario ranged from 1.7×10^{-4} to 5.1×10^{-4} mg kg⁻¹ day⁻¹ and 0.27 to 0.81 respectively, while for a child maximalist scenario, values ranged from 4.9×10^{-4} to 14.7×10^{-4} mg kg⁻¹ day⁻¹ and 0.77 to 2.34 respectively. All the lowest values of total EDI and HQ were observed in site E

unpolluted, while the highest values were observed in site B, probably due to the highest plants' contamination, for both adults and children scenarios. For children, the EDI and HQ values were remarkably higher than for adults. The total HQ values were found lower than 1 for the child scenario in unpolluted site E, site G, and for adult scenario in all sites and were generally assumed to be safe. The total HQ values of Pb in sites A, B, C, D, F, H and I for the child scenario were observed higher than 1. The results suggested that the two exposure pathways produce no significant risk for local adults living near the industry. However, results for sites A, B, C, D, F, H and I were different for children receptors, where probable health risk effects appear, due to greater intake of contaminants per unit of body weight than adults, which is in accordance with previous study (Pelfrène et al., 2013; Barbillion et al., 2019). However, since the values taken for Q_{plant} represented the total amounts of plant intake, in order to consider a maximalist scenario, HQ results were overestimated, knowing that the true intake route by the inhabitants is by tea infusion. The highest percentage of EDI and HQ for both scenarios in all sites was attributable to plant intake (> 97%). In fact, despite the generally low phytoavailability of Pb, it has been found that the sticky leaves of *Dittrichia viscosa* can accumulate Pb soil

particles fallout (Melendo et al., 2002; Nogalez and Benítez, 2006; Parolin et al., 2014). Also, the Pb content of the contaminated soils remains relatively low compared to soils of other studies (Pelfrène et al., 2013; Pan et al., 2016; Barbillon et al., 2019). As seen in Fig. 4, HQ_{total} values for child scenario in sites B and C were higher than in site E and higher than in another study conducted in suburbs of Ile-de-France region for child gardeners in an area strongly contaminated by Pb (mean of Pb contents higher than 300 mg kg⁻¹) (Barbillon et al., 2019). However, these values were 5 times lower than in another study conducted on consumers in the vicinity of the former Metaleurop Nord smelter (Pb soil contents between 190 et 1425 mg kg⁻¹) (Pelfrène et al., 2013). HQ_{total} values for adult scenario in sites B and C were comparable to the study conducted on adult gardeners in Ile-de-France (Barbillon et al., 2019), but higher than site E and higher than values of the study conducted for adults in residential areas near the former Metaleurop Nord smelter (Pelfrène et al., 2013). HQ investigations of the present paper showed that the risks in both sites C and B are mainly related to plant intake pathway and not to soil ingestion as seen in other studies (Pelfrène et al., 2013; Barbillon et al., 2019). These findings were consistent with other studies showing significant risk related to the presence of Pb in plants in Pearl River Delta and around a waste-incinerator site (Pan et al., 2016). When seeking for relationships between the soil physicochemical properties and the HQ, it appeared mostly independent since no significant correlations were found.

In order to estimate the oral exposure risk of Pb, the total BHQ was also calculated, since the total contaminant concentration does not correspond to the concentration that enters bloodstream (Okorie et al., 2012; Juhasz et al., 2014). The total BHQ values for the adult maximalist scenario ranged from 0.021 to 0.066, while values for the child maximalist scenario were from 0.056 to 0.176. The lowest values of total BHQ were found in unpolluted site E, site F and site C representing soil pollution, while the highest value was found in site B, representing plant's pollution. Even though higher HQ_{total} values for children in sites B and C, the BHQ_{total} for both scenarios in these sites were at an acceptable level (BHQ_{total} < 1), suggesting that inhabitants of the region are not affected by Pb contamination while consuming *Digitaria viscosa* plant and accidental soil ingestion. (Table 1).

Conclusively, the potential health risk of Pb for the adult scenario in all sites was acceptable, according to its HQ_{total} and BHQ_{total}. This may be ascribed to the relatively low concentration of Pb in soil and to its low bioaccessibility in intestinal medium (Pan et al., 2016). However, children are more potentially affected by the fertilizer plant's pollution and the dominant exposure pathway is the plants intake. Despite the low potential health risk estimated by bioaccessibility study, the surrounding inhabitants, especially children, need to pay attention to the accidental potential soil ingestion and to good consumer practices before plant intake in order to avoid the Pb chronic toxicity.

4. Conclusion

In this work, total and bioaccessible Pb concentrations in *Digitaria viscosa* and soil were considered for estimating the potential health risk, related to both plant intake and accidental soil ingestion by adult and child consumers, near a Lebanese fertilizer plant. Pb total concentrations in plants were found remarkably higher in unwashed leaves than in washed ones, indicating the importance of good consumer practice. Pb concentrations in unwashed leaves exceeded the European threshold for Pb in leafy vegetable, and this limit remained exceeded for washed leaves in sites located Northeastern to the industry, so downwind following the main wind direction and probably impacted by Pb particles fallout. Despite the relatively low concentrations of Pb in soil, the wild plant's leaves showed a high contribution in the hazard quotient estimations, even though it's washed. HQ_{total} estimations considering the total concentration of Pb in soil and plant suggest that this metal is a contributor in elevating health risks problems on consumers living around the industry, especially through plant intake by inhabitant

children (the riskiest scenario). However, the integration of bioaccessible concentrations of Pb in risk estimations reduces the potential risk by a factor ranging between 9 and 27. For sensitive populations like as children in the studied context, taking into account the bioaccessibility of Pb appeared decisive with respect to potentially deleterious health effects. In order to clear up the question of lead's passage into the bloodstream, blood tests investigation should be conducted on the most exposed local consumers living around the fertilizer industry.

Declaration of interest

The authors declare no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

Acknowledgment

The authors of this paper extend great appreciation to the National Council for Scientific Research (CNRS-Lebanon) for the financial support of this research.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109537>.

References

- USEPA, (US Environmental Protection Agency), 2007. Integrated Risk Information System-Database. (Philadelphia PA; Washington, DC, USA).
- Afif, C., Chléla, C., Borbon, A., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Jambert, C., Zaarour, R., Saliba, N.B., Perros, P.E., Rizk, T., 2008. SO₂ in Beirut: air quality implication and effects of local emissions and long-range transport. *Air Qual. Atmos. Health* 1, 167–178.
- ANSES, (French Agency for Food, 2013. Environmental and occupational health and safety). Annual Report In: Expositions au plomb: Effets sur la santé associés à des plombémies inférieures à 100 µg L⁻¹, ANSES ed. ISSN 2257-1051, report.
- Aoun, M., El Samad, O., Bou Khouzam, Z., Lobenski, R., 2015. Assessment of committed effective dose due to the investigation of ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb in consumed Lebanese fish affected by a phosphate fertilizer plant. *Environ. Radioact.* 140, 25–29.
- Augustsson, A.L., Uddh-Söderberg, T.E., Hogmalm, K.J., Filipsson, M.E., 2015. Metal uptake by homegrown vegetables - the relative importance in human health risk assessments at contaminated sites. *Environ. Res.* 138, 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.01.020>.
- (Commission Regulation) E.C., 2006. No 1881/2006 of 19 December 2006 Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs.
- Barbillon, A., Aubry, C., Nold, F., Besancon, S., Manouchehri, N., 2019. Health risks assessment in three urban farms of Paris Region for different scenarios of urban agricultural users: case of soil trace metals contamination. *J. Agric. Sci.* 10 (3), 352–370. <https://doi.org/10.4236/as.2019.103029>.
- Bouhadjara, W., 2017. Etude histométrique de l'espèce *Inula viscosa*, dans la région de Tlemcen.
- Drexler, J.W., Brattin, W.J., 2017. An in Vitro procedure for estimation of Lead relative bioavailability: with validation. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 13 (2), 383–401.
- El Samad, O., Aoun, M., Nsouli, B., Khalaf, G., Hamze, M., 2014. Investigation of the radiological impact on the coastal environment surrounding a fertilizer plant. *Environ. Radioact.* 133, 69–74.
- Fu, J., Cui, Y., 2013. In vitro digestion/Caco-2 cell model to estimate cadmium and lead bioaccessibility/bioavailability in two vegetables: the influence of cooking and additives. *Food Chem. Toxicol.* 59, 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.06.014>.
- Hall, J.L., 2002. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *J. Exp. Bot.* 53 (366), 1–11.
- Hooda, P.S., 2010. Trace Elements in Soils: Bioavailability, Risk Assessment and Remediation, first ed. John Wiley & Sons Ltd., London, UK, pp. 227–265 Chichester, School of Geography, Geology and the Environment, Kingston University.
- Hu, J., Wu, F., Wu, S., Cao, Z., Lin, X., Wong, M.H., 2013. Bioaccessibility, dietary exposure and human risk assessment of heavy metals from market vegetables in Hong Kong revealed with an in vitro gastrointestinal model. *Chemosphere* 91, 455–461.
- Intawongse, M., Dean, J.R., 2008. Use of the physiologically-based extraction test to assess the oral bioaccessibility of metals in vegetable plants grown in contaminated soil. *Environ. Pollut.* 152 (1), 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.05.022>.
- Juhasz, A.L., Smith, E., Nelson, C., Thomas, D.J., Bradham, K., 2014. Variability associated with as in vivo-in vitro correlations when using different bioaccessibility methodologies. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11646–11653.
- Kan, J., Sima, J., Cao, X., 2017. Transformation and bioaccessibility of lead induced by steamed bread feed in the gastrointestinal tract. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 137, 58–64.

- Kassir, L.N., Lartiges, B., Ouaini, N., 2012. Effects of fertilizer industry emissions on local soil contamination: a case study of a phosphate plant on the east Mediterranean coast. *Environ. Technol.* 33 (8), 873–885.
- Lamb, D.T., Ming, H., Megharaj, M., Naidu, R., 2009. Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils. *J. Hazard Mater.* 171 (1–3), 1150–1158.
- Leufroy, A., Noel, L., Beauchemin, D., Guerin, T., 2012. Use of a continuous leaching method to assess the oral bioaccessibility of trace elements in seafood. *Food Chem.* 135, 623–633.
- Li, H., Cui, X., Li, K., Li, J., Juhasz, A.L., Ma, L.Q., 2014. Assessment of in vitro lead bioaccessibility in house dust and its relationship to in vivo lead relative bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 48 (15), 8548–8555.
- Li, N., Kang, Y., Pan, W., Zeng, L., Zhang, Q., Luo, J., 2015. Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste incinerator site, South China. *Sci. Total Environ.* 521–522, 144–151.
- Liu, X., Song, Q., Tang, Y., Li, W., Xu, J., Wu, J., Wang, F., Brookes, P.C., 2013. Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: a multi-medium analysis. *Sci. Total Environ.* 463–464, 530–540.
- Mann, R.M., Vijver, M.G., Peijnenburg, W., 2011. *Metals And Metalloids In Terrestrial Systems: Bioaccumulation, Biomagnification and Subsequent Adverse Effects. Ecological Impacts of Toxic Chemicals, Metals and metalloids in terrestrial systems: bioaccumulation, biomagnification and subsequent adverse effects.* Bentham Science Publishers Ltd., pp. 43–62. <https://doi.org/10.2174/978160805121210043>.
- Melendo, M., Benítez, E., Nogales, R., 2002. Assessment of the feasibility of endogenous Mediterranean species for phytoremediation lead contaminates areas. *Fresenius Environ. Bull.* 11, 1105–1109.
- Mirecki, N., Agic, R., Sunic, L., Milenkovic, L., Ilic, Z.S., 2015. Transfer factor as indicator of heavy metals content in plants. *Fresenius Environ. Bull.* 24 (11c), 4212–4219.
- MTES (Ministry of Ecological and Solidarity Transition), 2017. *National Policy for Managing Contaminated Land.* http://www.ssp-infoterre.brgm.fr/sites/default/files/upload/documents/leaflet_french_methodology_2018_12_19.pdf.
- Nogalez, R., Benítez, E., 2006. Absorption of zinc and lead by *Dittrichia viscosa* grown in a contaminated soil amended with olive-derives wastes. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 76, 538–544.
- Okorie, A., Entwistle, J., Dean, J.R., 2012. Estimation of daily intake of potentially toxic elements from urban street dust and the role of oral bioaccessibility testing. *Chemosphere* 86 (5), 460–467.
- Olayinka, K.O., Oyeyiola, A.O., Odujibe, F.O., Obob, B., 2011. Uptake of potentially toxic metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their potential bioavailability using sequential extraction. *J. Soil Sci. Environ. Manag.* 2 (8), 220–227.
- Pan, W., Kang, Y., Li, N., Zeng, L., Zhang, Q., Wu, J., Lu, P., Luo, J., Guo, X., 2016. Bioaccessibility of heavy metals in vegetables and its association with the physico-chemical characteristics. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 26 (3), 5335–5341. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5726-6>.
- Parolin, P., Ion-Scotta, M., Bresch, C.G., 2014. Biology of *Dittrichia viscosa*, a Mediterranean ruderal plant: a review. *J. Exp. Bot.* 83, 251–262.
- Pelfrène, A., Waterlot, C., Douay, F., 2011. In vitro digestion and DGT techniques for estimating cadmium and lead bioavailability in contaminated soils: influence of gastric juice pH. *Sci. Total Environ.* 409, 5076–5085.
- Pelfrène, A., Waterlot, C., Mazzuca, M., Nisse, C., Cuny, D., Richard, A., Denys, S., Heyman, C., Roussel, H., Bidar, G., Douay, F., 2012. Bioaccessibility of trace elements as affected by soil parameters in smelter-contaminated agricultural soils: a statistical modelling approach. *Environ. Pollut.* 160, 130–138.
- Pelfrène, A., Douay, F., Richard, A., Roussel, H., Girondelot, B., 2013. Assessment of potential health risk for inhabitants living near a former lead smelter. Part 2: site-specific human health risk assessment of Cd and Pb contamination in kitchen gardens. *Environ. Monit. Assess.* 185, 2999–3012.
- Punamya, P., Datta, R., Sarkar, D., Barber, S., Patel, M., Das, P., 2010. Symbiotic role of *Glomus mosseae* in phytoextraction of lead in vetiver grass. *J. Hazard Mater.* 177, 465–474.
- Ruby, M.V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., Sellstone, C.M., 1996. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ. Sci. Technol.* 30 (2), 422–430. <https://doi.org/10.1021/es950057z>.
- Saba, D., El Samad, O., Baydoun, R., Bou Khozam, R., Manouchehri, N., Kassir, L.N., Kassouf, A., Chebib, H., Cambier, P., Ouaini, N., 2019a. Radiological impact of a Lebanese Coastal fertilizer plant on uncultivated soil and on *Dittrichia viscosa* plant. *Environ. Earth Sci* submitted for publication.
- Saba, D., Manouchehri, N., Besançon, S., El Samad, O., Baydoun, R., Bou Khozam, R., Kassir, L.N., Kassouf, A., Chebib, H., Ouaini, N., Cambier, P., 2019b. Bioaccessibility and radioisotopes of lead in soils around a fertilizer industry in Lebanon. *Environ. Geochem. Health.* <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00320-8>.
- Tanguy, J., Zeghnoun, A., Dor, F., 2007. Description du poids corporel en fonction du sexe et de l'âge dans la population française. *Environnement, Risques & Santé* 6 (3), 179–187.
- Turkan, I., Ozturk, M., Sukatar, A., 1989. Heavy metal accumulation by the algae in the bay of izmir. *R. Int. Océanogr. Méd.* 71–76.
- Waterlot, C., Douay, F., Pelfrène, A., 2017. Chemical availability of Cd, Pb and Zn in anthropogenically polluted soil: assessing the geochemical reactivity and oral bioaccessibility. *Pedosphere* 27 (3), 616–629.
- Xiong, T., Leveque, T., Shahid, M., Foucault, Y., Mombo, S., Dumat, C., 2014. Lead and Cadmium phytoavailability and human bioaccessibility for vegetables exposed to soil or atmospheric pollution by process ultrafine particles. *J. Environ. Qual.* 43 (5), 1593–1600.
- Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., Ma, L.Q., 2006. Accumulation of Pb, Cu and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Sci. Total Environ.* 368, 456–464.
- Zhuang, P., Li, Y., Zou, B., Su, F., Zhang, C., Mo, H., Li, Z., 2016. Oral bioaccessibility and human exposure assessment of cadmium and lead in market vegetables in the Pearl River Delta, South China. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23 (23), 24402–24410.

Table S1: Total Pb concentrations (mg kg⁻¹) and Pb extracted in gastric (μg g⁻¹) and intestinal (μg g⁻¹) mediums in the three different soil layers (cm)

Site	Pb _{tot} mg kg ⁻¹	Pb _{gast} (μg g ⁻¹)	Pb _{gast} /Pb _{tot} (%)	Pb _{int} (μg g ⁻¹)	Pb _{int} / Pb _{tot} (%)
A 0-5	24.08 ± 0.6	4.84 ± 0.44	20.1	0.025 ± 0.001	0.10
A 6-15	21.42 ± 0.3	4.50 ± 0.78	20.9	0.020 ± 0.003	0.09
A 16-25	18.94 ± 0.3	1.94 ± 0.08	10.2	0.017 ± 0.002	0.09
B 0-5	36.51 ± 0.6	8.18 ± 0.46	22.4	0.110 ± 0.021	0.30
B 6-15	29.67 ± 0.6	4.60 ± 0.27	15.5	0.029 ± 0.004	0.10
B 16-25	22.82 ± 1.1	2.17 ± 0.42	9.5	0.144 ± 0.028	0.63
C 0-5	68.51 ± 1.3	6.23 ± 1.18	9.1	0.150 ± 0.024	0.22
C 6-15	24.88 ± 0.7	1.12 ± 0.14	4.5	0.113 ± 0.012	0.45
C 16-25	22.97 ± 1.0	0.63 ± 0.03	2.7	0.163 ± 0.029	0.72
D 0-5	42.07 ± 1.2	3.70 ± 0.10	8.8	0.128 ± 0.008	0.30
D 6-15	33.22 ± 0.4	1.65 ± 0.11	5.0	0.248 ± 0.017	0.75
D 16-25	22.69 ± 0.1	0.34 ± 0.03	1.5	0.184 ± 0.036	0.81
E 0-5	16.57 ± 0.7	0.37 ± 0.02	2.2	0.013 ± 0.001	0.08
E 6-15	24.90 ± 1.0	1.83 ± 0.14	7.3	0.045 ± 0.007	0.18
E 16-25	23.25 ± 1.2	0.79 ± 0.03	3.4	0.023 ± 0.000	0.10
F 0-5	21.09 ± 0.4	1.19 ± 0.12	5.7	0.079 ± 0.012	0.38
F 6-15	19.54 ± 0.6	1.14 ± 0.08	5.8	0.065 ± 0.011	0.33
F 16-25	18.29 ± 0.1	0.61 ± 0.16	3.4	0.039 ± 0.004	0.21
G 0-5	17.40 ± 0.2	0.88 ± 0.05	5.0	0.008 ± 0.001	0.05
G 6-15	14.20 ± 0.1	0.19 ± 0.02	1.3	0.014 ± 0.000	0.10
G 16-25	12.83 ± 0.2	0.27 ± 0.06	2.1	0.003 ± 0.000	0.02
H 0-5	22.64 ± 0.1	3.68 ± 0.53	16.3	0.007 ± 0.001	0.03
H 6-15	16.21 ± 0.4	3.06 ± 0.32	18.9	0.007 ± 0.002	0.04
H 16-25	14.34 ± 1.9	1.77 ± 0.22	12.4	0.007 ± 0.001	0.05
I 0-5	49.27 ± 2.6	14.03 ± 2.18	28.5	0.105 ± 0.014	0.21
I 6-15	44.61 ± 1.0	9.47 ± 0.72	21.2	0.056 ± 0.002	0.13
I 16-25	46.91 ± 1.3	7.84 ± 0.11	16.7	0.057 ± 0.002	0.12

Results are expressed in means ± standard deviation

Table S2: Physico-chemical parameters for soil samples in the three different layers (cm).

Site	pH _{soil}	Carbonates %	N _{tot} %	C _{org} %	Clay %	CEC (cmol ⁺ kg ⁻¹)	EC (mS m ⁻¹)	Eh (mV)
A 0-5	8.1 ± 0.4	20.7 ± 0.5	0.14	1.40	32.1	29.8 ± 0.8	643 ± 4	375 ± 2
A 6-15	8.2 ± 0.4	21.1 ± 1.4	0.12	1.14	36.5	31.7 ± 1.5	442 ± 19	410 ± 3
A 16-25	8.3 ± 0.4	20.8 ± 0.7	0.09	0.87	38.8	30.9 ± 1.0	383 ± 11	430 ± 0
B 0-5	8.0 ± 0.1	21.6 ± 1.1	0.25	2.44	3.5	24.8 ± 0.8	569 ± 8	338 ± 4
B 6-15	8.1 ± 0.2	12.8 ± 1.3	0.13	1.24	13.1	28.6 ± 1.0	328 ± 4	395 ± 4
B 16-25	8.0 ± 0.1	2.9 ± 0.4	0.09	0.82	29.5	30.5 ± 0.7	314 ± 3	427 ± 9
C 0-5	8.2 ± 0.2	2.3 ± 0.3	0.17	1.89	67.0	32.9 ± 0.7	929 ± 139	430 ± 4
C 6-15	8.2 ± 0.1	0.6 ± 0.3	0.13	1.39	68.0	33.9 ± 3.0	904 ± 2	470 ± 0
C 16-25	8.1 ± 0.1	0.9 ± 0.0	0.10	1.01	76.4	28.3 ± 0.8	864 ± 11	483 ± 7
D 0-5	6.6 ± 0.1	0.2 ± 0.3	0.30	3.27	51.4	28.5 ± 0.4	430 ± 6	526 ± 8
D 6-15	7.5 ± 0.4	0.9 ± 0.0	0.17	1.70	44.5	25.4 ± 0.8	837 ± 7	516 ± 1
D 16-25	7.7 ± 0.1	0.9 ± 0.0	0.10	1.01	53.5	26.5 ± 0.8	894 ± 1	468 ± 7
E 0-5	8.1 ± 0.2	1.1 ± 0.3	0.19	2.06	32.1	35.0 ± 0.5	307 ± 4	382 ± 6
E 6-15	8.3 ± 0.1	0.9 ± 0.0	0.21	2.04	21.1	29.4 ± 0.0	348 ± 1	398 ± 4
E 16-25	8.4 ± 0.1	1.3 ± 0.6	0.15	1.41	9.2	28.7 ± 0.4	721 ± 25	427 ± 10
F 0-5	7.9 ± 0.5	12.7 ± 0.2	0.17	-	59.7	32.9 ± 1.0	1727 ± 4	428 ± 0
F 6-15	7.9 ± 0.4	8.6 ± 1.1	0.10	-	62.3	33.2 ± 0.3	1208 ± 11	466 ± 1
F 16-25	7.9 ± 0.4	7.3 ± 1.0	0.09	-	54.8	32.5 ± 0.1	1156 ± 199	476 ± 4
G 0-5	7.7 ± 0.4	11.5 ± 1.9	0.29	-	39.7	27.5 ± 1.0	1822 ± 108	381 ± 1
G 6-15	7.8 ± 0.5	12.3 ± 0.9	0.09	-	39.7	25.7 ± 0.7	1007 ± 57	439 ± 2
G 16-25	7.9 ± 0.5	12.1 ± 1.0	0.06	-	28.4	22.3 ± 1.0	820 ± 41	449 ± 1
H 0-5	7.6 ± 0.4	25.8 ± 2.1	0.33	-	27.1	32.0 ± 1.6	1842 ± 161	370 ± 2
H 6-15	7.7 ± 0.7	32.0 ± 0.9	0.16	-	34.9	28.0 ± 0.9	1023 ± 75	419 ± 2
H 16-25	7.8 ± 0.6	36.6 ± 0.5	0.09	-	23.5	24.1 ± 0.9	936 ± 54	432 ± 3
I 0-5	7.6 ± 0.7	30.4 ± 0.1	0.27	-	51.3	32.8 ± 0.3	2265 ± 49	388 ± 11
I 6-15	7.9 ± 0.6	33.0 ± 0.0	0.19	-	55.3	27.2 ± 0.4	1318 ± 74	419 ± 1
I 16-25	8.0 ± 0.7	31.3 ± 0.0	0.22	-	54.0	25.2 ± 0.6	1212 ± 111	442 ± 5

EC, electrical conductivity; CEC, cation exchange capacity; Eh, redox potential

Results are expressed in means ± standard deviation

Table S3: Correlation coefficients between the two ratios (leaves/soil and roots/soil) and average properties of the three analyzed soil layers

Soil 0-25cm properties	Pb _{total}	pH	%Carbonates	%Azote	%Clay	CEC
Leaves/soil	-0.72	-0.17	0.09	-0.34	-0.48	-0.53
Roots/soil	-0.40	0.18	-0.20	-0.17	-0.29	-0.44

Critical values (p 0.01) of R (Pearson correlation coefficient) for $n=9$ (0.8)

CEC: Cation Exchange Capacity

Chapitre 6 : Discussion Générale et Conclusion

Le fil conducteur du présent travail est l'étude de l'impact sanitaire des radionucléides naturels émetteurs gamma et du Pb, présents dans la matière première et les produits d'une usine de fertilisants au Liban, sur les habitants des zones périphériques. Les deux principales questions de recherche abordées sont :

- (i) Caractériser la contamination diffuse et la mobilité des polluants étudiés dans des systèmes sols-plantes non cultivés dans une optique d'évaluation des risques.
- (ii) Etudier l'intégration de la notion de bioaccessibilité dans les calculs de risques sanitaires relatifs à l'ingestion du Pb présent dans *Dittrichia viscosa* et la poussière de sol par les populations qui fréquentent les sites.

Dans un premier temps, un rappel des différents résultats obtenus concernant les radionucléides et le Pb est présenté.

1. Rappel des principaux résultats de l'étude

1.1. Impact radiologique sur les sols non cultivés et sur les plantes *Dittrichia viscosa*

Dans cette partie, les concentrations d'activité des radionucléides naturels émetteurs gamma ont été mesurées, dans les sols et les plantes *Dittrichia viscosa*, prélevés autour de l'usine de fertilisant au Nord du Liban.

Les résultats de cette étude ont montré que les concentrations d'activité de radionucléides naturels dans les échantillons de sol étudiés étaient légèrement supérieures à ceux déterminés dans d'autres régions libanaises et aux valeurs moyennes mondiales. Les concentrations d'activité les plus élevées correspondent aux radionucléides de la chaîne de désintégration du ^{238}U des sites localisés dans la direction du vent (Nord-Est de l'usine) et sur la trajectoire des camions alimentant l'usine avec les matières premières. Ceci indique que l'industrie des engrais et le dépôt du PG à proximité augmentent les teneurs de radionucléides naturels dans les sols. L'étude du ^{210}Pb en particulier dans les différents horizons des sols a montré des concentrations d'activité supérieures dans les horizons de surface par rapport aux horizons profonds. Cette distribution verticale indique que les sites étudiés présentent un apport exogène en ^{210}Pb et sont affectés par les dépôts de PG riche en ^{226}Ra et ses descendants dont le ^{210}Pb (Bayrak et al. 2018).

Les trajets des camions, la direction du vent et les données météorologiques influencent également les retombées des radionucléides dans l'environnement.

Les résultats dans les échantillons de *Dittrichia viscosa* ont montré des concentrations d'activité en radionucléides naturels inférieures aux limites de détection dans tous les organes analysés, sauf dans les feuilles pour ^{210}Pb et ^{40}K . Les facteurs de transferts calculés pour ces radionucléides montrent un faible transfert entre le sol et les plantes sauf pour ^{40}K . La présence du ^{210}Pb sur les feuilles pourrait être due aux dépôts atmosphériques du Pb venant de l'industrie (El Samad et al. 2014) et celle de ^{40}K , à la haute mobilité et phytodisponibilité du K (Ababneh et al. 2005).

D'après les paramètres radiologiques, les valeurs moyennes du débit de dose absorbée et la dose efficace annuelle sont conformes aux valeurs moyennes mondiales et inférieures à la valeur maximale autorisée (1 mSv). Les valeurs moyennes de l'indice de risque externe et du radium équivalent restent également inférieures aux moyennes mondiales, 1 mSv year⁻¹ et 370 Bq kg⁻¹ respectivement (UNSCEAR 2000).

1.2. Bioaccessibilité et distribution des radio-isotopes du Pb dans les sols

Cette étude présente les teneurs pseudo totales en Pb et la distribution de ses 3 radio-isotopes ^{214}Pb , ^{212}Pb et ^{210}Pb , et évalue également sa mobilité et sa bioaccessibilité dans les sols non cultivés des zones résidentielles de proximité. Différents paramètres physicochimiques du sol ont été mesurés afin de mieux appréhender la mobilité du Pb. Des extractions chimiques, à l'aide de l'EDTA et selon le protocole PBET, ont été utilisées pour estimer, respectivement, les fractions disponibles et bioaccessibles du Pb dans les sols.

Les résultats ont montré que les concentrations de Pb pseudo-total et les concentrations d'activité de ses radio-isotopes dans les sols restent plus élevées dans les sites se situant sur la trajectoire des camions alimentant l'usine avec les matières premières et dans la direction des vents dominants (Nord-Est de l'usine). Par ailleurs, elles sont plus faibles dans les sites au Sud de l'industrie. Les concentrations en Pb pseudo-total demeurent inférieures aux seuils imposés par la Directive Européenne (86 / 278 / CEE) appliquée aux sols recevant des boues d'épuration, mais supérieures à celles mesurées dans les sols agricoles de la région de Bekaa au Liban (Darwish et al. 2008). Le Pb pseudo-total, Pb_{EDTA} et l'azote total ont montré une tendance décroissante avec la profondeur dans tous les sites, à l'exception des sites E et I, probablement en raison de perturbations des sols de ces deux sites. Cependant, le ^{210}Pb diminue avec la

profondeur pour tous les sites. Les deux isotopes du Pb, ^{214}Pb et ^{210}Pb , ont été positivement corrélés entre eux, ce qui est compréhensible en raison de leur provenance de la même chaîne de désintégration ^{238}U , mais le ^{214}Pb ne montre pas des variations avec la profondeur aussi claires que celles de ^{210}Pb . Les fractions Pb_{EDTA} varient entre 12,4 et 72,3% du Pb pseudo-total. Les pourcentages les plus élevées correspondent aux sites les plus touchés par un apport exogène en Pb. Parmi les fractions bioaccessibles, le Pb_{gast} représente 1,3 jusqu'à 28,5%, alors que le Pb_{int} ne représente que 0,02 à 0,81% du Pb pseudo-total et ne montrait pas de relation avec la profondeur, ni avec l'azote des échantillons de sols. Hormis les deux fractions bioaccessibles (Pb_{gast} et Pb_{int}), toutes les autres formes chimiques du Pb des sols ont été corrélées positivement entre elles, montrant un comportement similaire du Pb disponible (Pb_{EDTA}) et de Pb_{gast} . Par ailleurs, l'activité de ^{210}Pb était corrélée avec le Pb_{EDTA} mais pas avec les autres fractions chimiques.

1.3. Bioaccessibilité du Pb dans *Dittrichia viscosa* et évaluation quantitative des risques sanitaires associés à l'exposition des habitants

Dans cette partie, les concentrations en Pb total et bioaccessible dans *Dittrichia viscosa* et dans les sols ont été prises en compte pour estimer le risque potentiel pour la santé des habitants, lié à la consommation de plantes et à l'ingestion accidentelle de sol à proximité de l'usine. Le même test *in vitro* (PBET) que pour le sol, a été utilisé pour estimer la bioaccessibilité orale du Pb dans les parties comestibles de la plante. L'évaluation quantitative des risques sanitaires a été basée sur les calculs de quotients de danger (HQ) et appliquée aux deux scénarios maximalistes réalistes, dans lesquels les récepteurs sont des consommateurs locaux enfants et adultes fréquentant les sites. Afin d'avoir une estimation plus réaliste du risque d'exposition orale au Pb, ce quotient de danger a aussi été calculé en intégrant les concentrations bioaccessibles en phase intestinale (BHQ).

Les résultats ont montré que les plus fortes concentrations en Pb_{total} correspondent aux échantillons collectés dans les sites localisés au Nord-Est de l'usine dans le sens des vents dominants. Les concentrations en Pb_{total} dans les feuilles lavées sont nettement inférieures à celles des feuilles non lavées ce qui montre la nécessité des bonnes pratiques de consommation. Les concentrations en Pb_{total} dans les feuilles non lavées de tous les sites se sont avérées supérieures aux normes européennes pour les légumes-feuilles. En ce qui concerne les feuilles lavées, seuls les sites les plus exposés (situés au Nord-Est de l'industrie), ont présenté un dépassement de ce seuil.

Les facteurs de transfert, $\text{TF}_{\text{sol/feuille}}$ and $\text{TF}_{\text{sol/racine}}$ sont relativement faibles et sans relation avec

les analyses de sols. En conséquence, les concentrations relativement élevées en Pb dans les feuilles sont attribuées aux dépôts aériens (retombées atmosphériques ou réenvol de poussières de sol) et non à un transfert racinaire. Ainsi, même après rinçage, cette plante est sensible aux dépôts des particules en raison de ses feuilles velues, collantes et rugueuses.

Exprimées en pourcentage de la teneur totale en Pb, les valeurs moyennes de bioaccessibilité allaient de 13 à 31% dans la phase gastrique et de 5 à 20% dans la phase intestinale.

L'estimation des risques sanitaires a montré que les quotients de danger (HQ) et (BHQ) sont les plus faibles pour le site non affecté par les activités de l'usine (E) et les plus élevés pour le site (B) le plus affecté, pour les deux scénarios adulte et enfant. L'ingestion des plantes s'est révélée la voie d'exposition principale, contrairement à d'autres études (Pelfrène et al. 2013; Barbillon et al. 2019). Le risque potentiel de Pb pour la santé chez les adultes dans tous les sites est acceptable, selon HQ_{total} et BHQ_{total} . Cela a été attribué à la concentration relativement faible de Pb dans le sol et à sa faible bioaccessibilité dans le milieu intestinal. Cependant, pour les enfants, HQ_{total} étaient supérieures à 1 dans la plupart des sites alors que BHQ_{total} étaient inférieures à 1 dans tous les sites. Ces valeurs étaient dans les deux cas remarquablement supérieures à celles des adultes. Ceci montre que les enfants sont plus susceptibles d'être affectés par la pollution de l'usine et la consommation de plantes. Cette sensibilité est connue en raison d'une ingestion de contaminant par unité de poids corporel supérieure à celle des adultes (Pelfrène et al. 2013; Barbillon et al. 2019).

Malgré le faible risque potentiel pour la santé, estimé par l'étude de bioaccessibilité, les habitants locaux, en particulier les enfants, doivent prêter attention à l'ingestion accidentelle de sol et aux bonnes pratiques de consommation avant la consommation effective de cette espèce végétale afin d'éviter la toxicité chronique du Pb.

Le schéma conceptuel du scénario environnemental et les apports du présent travail sont illustrés dans la **Figure 23**.

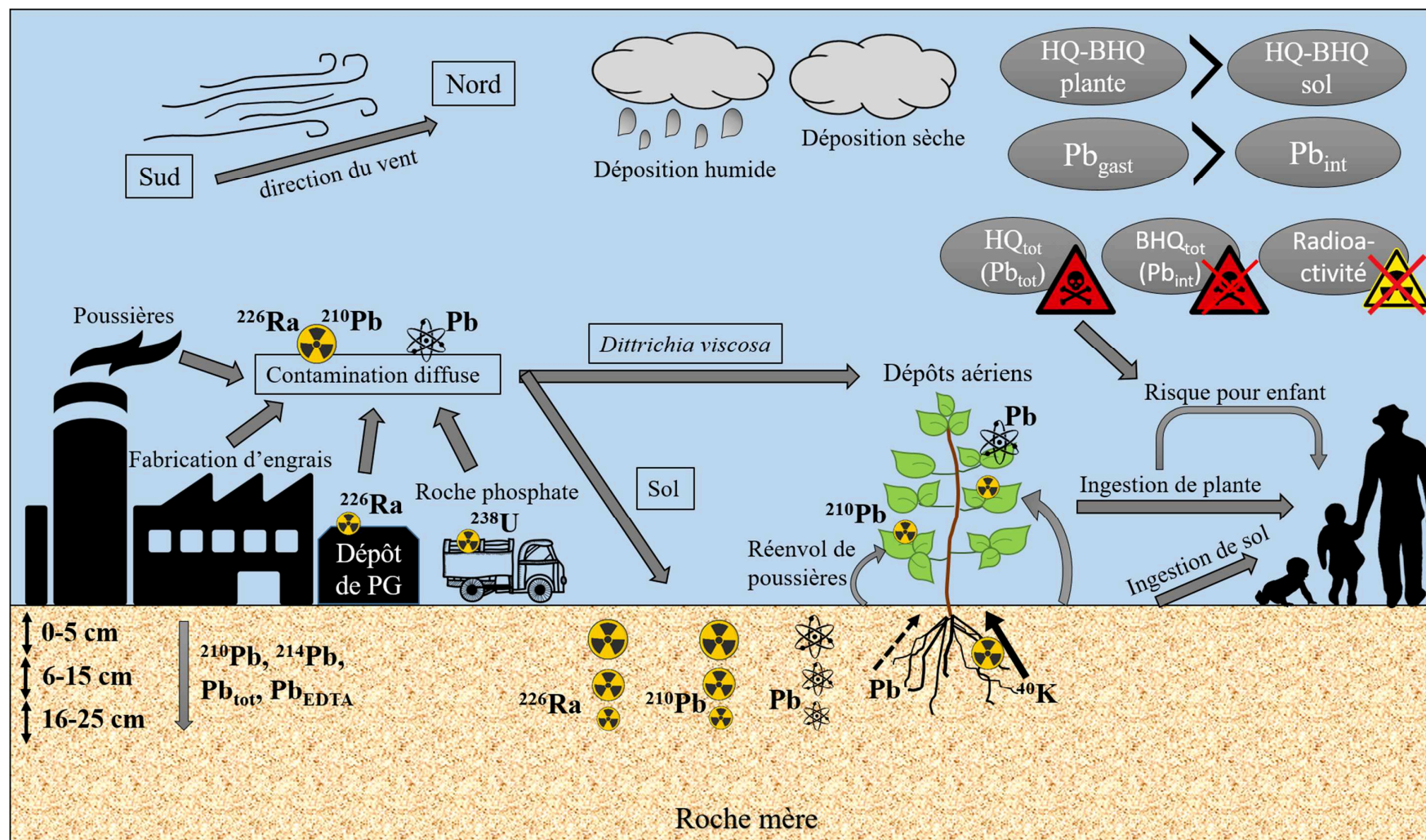


Figure 23. Résumé graphique

2. Discussions et conclusions

2.1. Caractérisation de la contamination diffuse par les radionucléides et le Pb

L'ensemble des travaux a montré que l'usine de fertilisants engendre une contamination diffuse qui augmente les niveaux de radionucléides et du Pb dans l'environnement proche, plus précisément dans les sols (pour ^{238}U , ^{226}Ra et leurs descendants ^{214}Pb , ^{212}Pb et ^{210}Pb , ainsi que pour Pb), et dans les parties aériennes des plantes *Dittrichia viscosa* (pour Pb et ^{210}Pb). De façon générale, les sites localisés dans le sens du vent, apparaissent plus affectés par l'activité de l'usine. Dans la mesure où les radionucléides sont distribués de façon homogène dans le sol et que le Pb est un élément peu mobile, la diminution de ses concentrations totales et de ses concentrations d'activité avec la profondeur, renforce l'hypothèse d'un apport exogène.

Le Pb disponible extrait par EDTA et le radio-isotope ^{210}Pb montrent plus clairement les apports aux sols issus de l'activité de l'usine que le Pb pseudo-total. Ces deux fractions, corrélées entre elles, sont de natures différentes et apportent des informations complémentaires pour caractériser l'apport en Pb dû à l'activité de l'usine.

Le ^{210}Pb , en raison de sa demi-vie relativement courte (22 ans), est en effet un marqueur de contamination récente lié uniquement aux apports des radionucléides présents dans les matières manipulées par l'usine, alors que le Pb_{EDTA} correspond au pool potentiellement mobile du Pb total du sol quel que soit son origine. Par exemple, parmi les 9 profils de sol étudiés, deux se sont révélés physiquement perturbés à une époque indéterminée, néanmoins ils ont montré une diminution en ^{210}Pb avec la profondeur. La présence du Pb et de son radio-isotope ^{210}Pb dans les parties aériennes des plantes et sur la surface des sols est générée par les dépôts aériens (retombées atmosphériques ou réenvol de poussières de sol) et peu par transfert racinaire.

En conclusion, l'analyse des radio-isotopes et des fractions chimiques du Pb ont permis de mieux caractériser la contamination diffuse liée à l'activité l'usine : localisation et mobilité à l'échelle du système sol-plante pour chaque site, contamination des profils de sol, influence de l'histoire des sites.

2.2 Bioaccessibilité et évaluation des risques sanitaires

L'originalité de cette question de recherche consiste en l'étude de deux schémas d'évaluation des risques sanitaires du Pb. Un premier schéma classique considère les quantités totales de Pb ingérées dans les sols et les plantes. Dans le deuxième schéma, les fractions pouvant atteindre la circulation systémique ont été évaluées et considérées dans les calculs de risque. Ces deux

schémas ont été appliqués à deux scénarios de forte exposition issus d'enquête de terrain.

Les teneurs en Pb dans les extraits gastriques et intestinales des plantes ont été nettement supérieures à celles mesurées dans ceux du sol. La matrice végétale semble favoriser la solubilisation du Pb dans les deux phases gastriques et intestinales. De façon générale, le Pb est relativement peu solubilisé dans la phase intestinale quel que soit la voie d'ingestion. Cette fraction intestinale a été choisie dans l'estimation du risque lié à l'exposition des habitants au Pb à travers les quotients de danger (HQ) et (BHQ). Ce choix se justifie par l'absence d'absorption au niveau gastrique (Cave et al. 2011; Pelfrène et al. 2013).

Par ailleurs, cette étude montre que dans un sol aux concentrations en Pb en dessous des seuils acceptables, on peut constater un dépassement de seuil dans les cultures. Comme on l'a constaté, l'ingestion de *Dittrichia viscosa* peut représenter un niveau de risque significatif ($HQ > 1$) pour les enfants lorsque le schéma classique de calcul de risque est appliqué.

De toutes les façons, quel que soit le schéma de calcul de risque retenu (HQ ou BHQ), l'ingestion des plantes reste la voie principale d'exposition pour les deux scénarios maximalistes probablement en raison des quantités de tisanes consommées et des dépassements de seuil en Pb dans l'espèce *Dittrichia viscosa*. Cette dominance de la voie d'ingestion de plante n'est pas souvent reconnue dans la littérature. Cette dernière rapporte des résultats qui conclut généralement à la contribution importante de la voie d'ingestion de sol et de poussières dans l'augmentation du risque sanitaire. Ceci confirme une fois de plus que les évaluations quantitatives du risque sont sites- et scénarios- spécifique.

En ce qui concerne le risque radiologique, les teneurs constatées supérieures aux valeurs moyennes mondiales dans les sols, ont imposé le calcul des paramètres radiologiques, tels que le débit de dose absorbée, la dose efficace annuelle, l'indice de risque externe et l'activité de Radium équivalent, comme indicateurs du risque relatif à l'exposition externe du corps humain. Pour ce faire, les concentrations d'activité quantifiables dans les sols de chacun des radionucléides émetteurs gamma ont été utilisées. Des corrélations positives ont été observées entre les radio-isotopes du Pb du sol (^{214}Pb et ^{212}Pb) et une fraction bioaccessible Pb_{int} . En vue d'interpréter ces corrélations, les concentrations d'activité dans les extraits gastriques et intestinaux ont été mesurés, mais elles ont été trouvées inférieures à la limite de détection par les techniques utilisées.

En conclusion, ce travail révèle une augmentation du risque sanitaire lié à l'exposition au Pb

pour les enfants qui fréquentent les sites et qui consomment les plantes, alors que aucun risque radiologique significatif n'a été identifié d'après l'estimation du risque pour un habitant type de la zone d'étude.

Perspectives

Plusieurs perspectives sont envisageables pour la suite de ce travail de recherche :

La présente étude est focalisée sur une seule espèce « *Dittrichia viscosa* », qui s'est avérée accumulatrice des polluants par dépôts atmosphériques de par sa physiologie spécifique. Il serait toutefois intéressant d'étudier une autre plante consommable, accumulatrice et indicatrice de pollution dans la même région, permettant de faire un focus sur le rôle du transfert sol-plante par les parties racinaires dans l'exposition des consommateurs.

Ce travail a révélé des corrélations significatives et positives entre les radio-isotopes (^{214}Pb et ^{212}Pb) et le Pb dans les extraits intestinaux. Il serait donc intéressant d'expliquer de telles corrélations en caractérisant la biodisponibilité et la bioaccessibilité de ces radio-isotopes. Cela nécessiterait le développement d'approches analytiques permettant de quantifier ces fractions dans les extraits gastro-intestinaux. Cela permettrait ainsi d'étudier l'exposition interne aux radionucléides, ce qui n'a pas pu être développé dans ce travail.

Cette étude montre que la prise en compte de la notion de bioaccessibilité est déterminante dans l'estimation des risques et leurs effets potentiellement délétères pour la santé. Cette notion est rarement considérée lors d'une démarche classique d'EQRS. Les résultats de ce travail pourraient servir de base de réflexion pour intégrer cette notion dans les calculs de risque par les agences de santé afin d'éviter des surestimations du risque sanitaire.

Enfin, compte tenu des données de cette étude sur le risque sanitaire pour les populations sensibles, comme les enfants, il serait pertinent d'appréhender la question du passage *in vivo* du Pb dans le sang. Des analyses de plombémie des populations exposées pourraient apporter des éléments complémentaires quant à la justesse des EQRS basées sur des analyses *in vitro*.

Références Bibliographiques

- Ababneh AM, Masa'deh MS, Ababneh ZQ, Awawdeh MA, Alyassin AM (2009) Radioactivity concentrations in soil and vegetables from the Northern Jordan Rift Valley and the corresponding dose estimates. *Radiat Prot Dosimetry* 134(1):30-37.
- Abboud-Abi Saab M, Fakhri M, Kassab MT (2012). Effect of chemical input on the temporal and spatial abundance of tintinnid ciliates in Lebanese coastal waters (Eastern Mediterranean). *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment*, 18(3):299-328.
- Abril JM, García-Tenorio R, Enamorado-Baez SM, Hurtado MD, Andreu L, Delgado A (2008). The cumulative effect of three decades of phosphogypsum amendments in reclaimed marsh soils from SW Spain: ^{226}Ra , ^{238}U and Cd contents in soils and tomato fruit. *Science of the Total Environment*, 403(1-3):80-88.
- Adriano DC (2001). Trace Elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. 2nd Edition, Springer, New York, p. 867. <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>.
- Afif C, Chélala C, Borbon A, Abboud M, Adjizian-Gérard J, Farah W, Jambert C, Zaarour R, Badaro Saliba N, Perros PE, Rizk T (2008). SO₂ in Beirut: air quality implication and effects of local emissions and long-range transport. *Air Qual Atmos Health*, 1:167-178.
- AFNOR, NF EN ISO 17402 (2011) – Qualité du sol – Lignes directrices pour la sélection et l'application des méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants dans le sol et les matériaux du sol.
- Ajmal PY, Bhargare RC, Tiwari M, Sahu SK, Pandit GG (2014). External gamma radiation levels and natural radioactivity in soil around a phosphate fertilizer plant at Mumbai. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 300(1):23-27.
- Analytik Jena contrAA® 800 series for HR-CS AAS <https://www.analytik-jena.fr>
- Anderson RF, Bacon MP, Brewer PG (1982). Elevated concentration of actinides in Mono Lake. *Science*, 216:514-516.
- Aoun M, El Samad O, Bou Khozam R, Lobinski R (2015). Assessment of committed effective dose due to the ingestion of ^{210}Po and ^{210}Pb in consumed Lebanese fish affected by a phosphate fertilizer plant. *Journal of Environmental Radioactivity*, 140:25-29.
- Asgharizadeh F, Ghannadi M, Samani AB, Meftahi M, Shalibayk M, Sahafipour SA, Gooya ES (2013). Natural radioactivity in surface soil samples from dwelling areas in Tehran city, Iran. *Radiation Protection Dosimetry*, 156(3):376-382.
- Ashworth DJ, Alloway BJ (2008). Influence of dissolved organic matter on the solubility of heavy metals in sewage-sludge-amended soils. *Communications in Soil Science and Plant*

- Analysis, 39(3-4):538-550.
- Augustsson AL, Uddh-Söderberg TE, Hogmalm KJ, Filipsson ME (2015). Metal uptake by homegrown vegetables - the relative importance in human health risk assessments at contaminated sites. *Environmental Research*, 138:181-90. doi: 10.1016/j.envres.2015.01.020.
- Aydin I, Aydin F, Saydut A, Bakirdere EG, Hamamci C (2010). Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazidag, SE Anatolia, Turkey). *Microchemical Journal*, 96(2):247-251.
- Azouazi M, Ouahidi Y, Fakhi S, Andres Y, Abbe JC, Benmansour M (2001). Natural radioactivity in phosphates, phosphogypsum and natural waters in Morocco. *Journal of Environmental Radioactivity*, 54(2):231-242.
- Badawy SH, Helal MI, Chaudri AM, Lawlor K, McGrath SP (2002) Soil solid-phase controls lead activity in soil solution. *Journal of Environmental Quality*, 31(1):162-167.
- Baize D (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris: Eds. Institut national de la recherche agronomique (INRA).
- Baize D (2009). Eléments traces dans les sols. fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles: définitions et utilités. *Courrier de l'environnement de l'INRA* n°57.
- Balasubramanian A (2017). Characteristics of soil profile, Technical Report. Center for Advanced Studies in Earth Science, University of Mysore, Mysore. <https://www.researchgate.net/publication/314497793>
- Barbillon A, Aubry C, Nold F, Besancon S, Manouchehri N (2019). Health risks assessment in three urban farms of Paris Region for different scenarios of urban agricultural users: Case of soil trace metals contamination. *Journal of Agricultural Science*, 10(3):352-370. <https://doi.org/10.4236/as.2019.103029>.
- Bassot S, Mallet C, Stammose D, Experimental study and modeling of radium sorption onto goethite (2001). *Mat Res Soc Symp Proc* 663-1081. Symposium scientific basis for nuclear waste management XXIV. <https://doi.org/10.1557/PROC-663-1081>.
- Basta NT, Ryan JA, Chaney RL (2005). Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality*, 34(1):49-63.
- Bayrak G, Keles E, Atik D (2018). Estimation of radioactivity caused by chemical fertilizers on Trakya sub-region soils and its potential risk on ecosystem. *European Journal of Sustainable Development*, 7(3):413-424.
- Belon E, Boisson M, Deportes IZ, Eglin TK, Feix I, Bispo AO, Galsomies I, Leblond S, Guellier CR (2012). An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 439:87-95.
- Bonin B, Blanc PL (2001). L'uranium dans le milieu naturel, des origines jusqu'à la mine. EDP Sciences (Ed.). Chapitre1 : L'uranium de l'environnement à l'Homme, Collection IPSN, Les Ulis, p 7-41.

- Bouhadjera W (2017). Etude histométrique de l'espèce *Inula viscosa*, dans la région de Tlemcen. <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/12109>
- Bradl HB (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1):1-18.
- Bridgen K, Stringer R, Santillo D (2002). Heavy metal and radionuclide contamination of fertilizer products and phosphogypsum waste produced by the Lebanese Chemical Company. Greenpeace Research Laboratories. Technical note 13/2002.
- Brown GE, Parks GA (2010). Sorption of trace elements on mineral surfaces: Modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. *International Geology Review*, 43:963–1073.
- Bruce S, Noller B, Matanitobua V, Ng J (2007). In vitro Physiologically Based Extraction test (PBET) and bioaccessibility of arsenic and lead from various mine waste materials. *Journal of toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues*, 70(19),1700-1711.
- Cambier P, Charlatchka R (2000). Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 118(1-2):143-168.
- Carvalho FP (2006). Agriculture, pesticides, food security and food safety. *Environmental Sciences and Policy*, 9(7-8):685-692.
- Cave MR, Wragg J, Denys S, Jondreville C, Feidt C (2011). Oral Bioavailability, Chapter 7. *Dealing with Contaminated Sites*, Eds. Swartjes FA, p. 291.
- CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives) (2018). La Radioactivité : Des radioéléments aux applications scientifiques, Livret Pédagogique p. 20.
- Chaignon V (2001). Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse de Doctorat de l'Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, p. 183.
- Chauhan P, Chauhan RP, Gupta M (2013). Estimation of naturally occurring radionuclides in fertilizers using gamma spectrometry and elemental analysis by XRF and XRD techniques. *Microchemical Journal*, 106:73-78.
- Chelet Y (2006). L'utilisation des radionucléides. In: *La radioactivité manuel d'initiation*. EDP Sciences, Paris p. 305-306.
- Chen X, Wright JV, Concha JL, Peurrung LM (1997). Effects of pH on heavy metals sorption on mineral apatite. *Environmental Science and Technology*, 31(3):624-631.
- Choppin GR, Morse JW (1987). Laboratory studies of actinides in marine systems. *Environmental Research on actinides elements*. Office of scientific and technical information, 49-72.
- CLEFS-CEA. (2003a). Des rayonnements aux doses, encadré F. CEA (Paris) 48, p. 66.

- CLEFS-CEA. (2003b). Radioactivité naturelle et radioactivité artificielle, encadré A. CEA (Paris) 48, p. 6.
- Colle C, Garnier-Laplace J, Roussel-Debet S, Adam C, Baudin JP (2001). Comportement de l'uranium dans l'environnement. EDP Sciences (Ed.), L'uranium de l'environnement à l'Homme. Collection IPSN, Les Ulis, p. 187-213.
- Craft E, Abu-Qare A, Flaherty M, Garofolo M, Rincavage H, Abou-Donia M (2004). Depleted and natural uranium: chemistry and toxicological effects. *Journal of Toxicology and Environmental Health B, Critical Reviews*, 7(4):297-317.
- Currie LA (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical Chemistry*, 40(3):586-593.
- Dabin C, Guigonnnet-Sergent A, Algros E, Charissou AM (2012). RECORD, Biodisponibilité et bioaccessibilité des polluants dans le cas des sols pollués. Etat des connaissances et pistes de recherche p259, n°10-0671/1A.
- Da Conceição FT, Bonotto DM (2006). Radionuclide, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil and their industrial (by) products. *Environmental Pollution*, 139(2):232-243.
- Darwish T, Khawlie MR, Jomaa I, Abou Daher M, Awad M, Masri T, Shaban A, Faour G, Bou Kheir R, Abdallah C, Haddad T (2006). Soil Map of Lebanon 1/50000. National Council for Scientific Research Monograph Series, 4:367.
- Darwish TM, Jomaa I, Awad M, Boumetri R (2008). Preliminary contamination hazard assessment of land resources in central Bekaa plain of Lebanon. *Lebanese Science Journal*, 9(2):3-15
- Defo C, Yerima BP, Noumsi IM, Bemmo N (2015). Assessment of heavy metals in soils and groundwater in an urban watershed of Yaoundé (Cameroon-West Africa). *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(3):77-93.
- Denaix L (2007). Transfert sol-eau-plante d'éléments traces dans les écosystèmes cultivés contaminés. Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches à l'Université de Pau et des pays de l'Adour, p. 117.
- Deneux-Mustin S, Roussel-Debet S, Mustin C, Henner P, Munier-Lamy C, Colle C, Berthelin J, Garnier-Laplace J, Leyval C (2003). Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. Eds. Tec and Doc, Lavoisier, Paris, p. 304.
- Drexler JW, Brattin WJ (2007). An in Vitro procedure for estimation of Lead relative bioavailability: with validation. *Human and Ecological Risk Assessment*, 13(2):383-401
- Dumat C, Chiquet A, Goody D, Aubry E, Morin G, Juillot F, Benedetti MF (2001). Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 172(5):539– 548.
- Duquette MC (2010). Mesure de la concentration en métaux traces dans la solution du sol par la microlysétrie. Mémoire de Maitre en Sciences en Géographie à l'Université de Montréal, p. 147

- Durand A, Piutti S, Rue M, Morel JL, Echevarria G, Benizri E (2015). Improving nickel phytoextraction by co-cropping hyperaccumulator plants inoculated by plant growth promoting rhizobacteria. *Plant and Soil*, 399(1-2):179-192. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-015-2691-2>
- Dyer A, Pillinger M, Newton J, Harijula R, Moller T, Amin S (2000). Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides. *Chemistry of Materials*, 12:3798-3804
- Dziri S (2014). Études expérimentales et simulations Monte Carlo en spectrométrie gamma : Correction des effets de cascade et de matrice pour des mesures environnementales. Thèse de Doctorat, Physique nucléaire expérimentale, Université de Strasbourg.
- El Afifi EM, Hilal MA, Attallah MF, EL-Reefy SA (2009). Characterization of phosphogypsum wastes associated with phosphoric acid and fertilizers production. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(5)407-412.
- El Kateb A, Stalder C, Rüggeberg A, Neururer C, Spangenberg JE, Spezzaferri S (2018). Impact of industrial phosphate waste discharge on the marine environment in the Gulf of Gabes (Tunisia). *PLOS-ONE*, 13(5). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0197731>.
- El Samad O, Baydoun R, Nsouli B, Darwish T (2013). Determination of natural and artificial radioactivity in soil at North Lebanon province. *Journal of Environmental Radioactivity*, 125:36-39.
- El Samad O, Aoun M, Nsouli B, Khalaf G, Hamze M (2014). Investigation of the radiological impact on the coastal environment surrounding a fertilizer plant. *Journal of Environmental Radioactivity*, 133:69-74.
- El Samad O, Baydoun R, Abdallah M (2018). Radioactive map of soil at Mount Lebanon province and external dose assessment. *Environmental Earth Science*, 77:114.
- Essington ME (2004). *Soil and water chemistry: An integrative approach*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Freire C, Amaya E, Gil F, Fernández MF, Murcia M, Llop S, Andiaarena A, Aurrekoetxea J, Bustamante M, Guxens M, Ezama E, Fernández-Tardón G, Olea N (2018). Prenatal co-exposure to neurotoxic metals and neurodevelopment in preschool children: the environment and childhood (INMA) project. *Science of the Total Environment*, 621:340–351.
- Gaafar I, El-Shershaby A, Zeidan I, Sayed El-Ahll L (2016). Natural radioactivity and radiation hazard assessment of phosphate mining, Quseir-Safaga area, Central Eastern desert, Egypt, *NRIAG journal of Astronomy and Geophysics* 5:160-172.
- Gaffney JS, Marley NA (2007). *Radionuclide Sources*. Pöschl M and Nolllet LML Eds., *Radionuclide Concentrations in Food and the Environment*, CRC Press Taylor & Francis group, Paris, p. 23-37.
- Gascoyne M (1992). *Geochemistry of the actinides and their daughters*. Dans : Ivanovich, M. and Harmon R.S. Eds., *Uranium series disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental sciences*, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, p. 34-61.

- Ge Y, Murray P, Hendershot WH (2000). Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental Pollution*, 107(1):137-144.
- Ghosh D, Deb A, Bera S, Sengupta R, Patra K (2008). Measurement of natural radioactivity in chemical fertilizer and agricultural soil: evidence of high alpha activity. *Environmental Geochemistry and Health*, 30:79–86.
- Giesler R, Lundstrom US, Grip H (1996). Comparison of soil solution chemistry assessment using zero-tension lysimeters or centrifugation. *European Journal of Soil Science*, 47(3):395-405. doi 10.1111/j.1365-2389.1996.tb01413.x
- Goix S, Mombo S, Schreck E, Pierart A, Lévêque T, Deola F, Dumat C (2015). Field isotopic study of lead fate and compartmentalization in earthworm-soil-metalparticle systems for highly polluted soil near Pb recycling factory. *Chemosphere*, 138:10-17.
- Gouzy AR, Ducos G (2008). La connaissance des éléments traces métalliques: un défi pour la gestion de l'environnement, p. 6-10.
- Grant CA, Monreal MA, Irvine RB, Mohr RM, McLaren DL, Khakbazan M (2010). Preceding crop and phosphorus fertilization affect cadmium and zinc concentration of flaxseed under conventional and reduced tillage. *Plant and Soil*, 333(1-2):337-350.
- Hartmann A, Rothballer M, Schmid M (2008). Lorenz Hiltner, a pioneer in rhizosphere microbial ecology and soil bacteriology research. *Plant and Soil*, 312(12):7-14.
- Haut Conseil de la Santé Publique (HCSP) (2014). Expositioins au plomb : détermination de nouveaux objectifs de gestion.
- Hettiarachchi GM, Pierzynski GM (2002). In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *Journal of Environmental Quality*, 31:564-572.
- Hettiarachchi GM, Pierzynski GM (2004). Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead contaminated soils: A review. *Environmental Progress*, 23(1):78–93.
- Hooda PS (2010). Trace Elements in Soils: Bioavailability, Risk assessment and Remediation. School of Geography, Geology and the Environment, Kingston University London, UK, p. 227-265. doi:10.1002/9781444319477
- Huguet S (2009). Etude du devenir du cadmium dans un sédiment de curage fortement contaminé et des mécanismes d'accumulation du cadmium chez *Arabidopsis halleri*. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1, p. 336.
- Hu H (2012). Heavy Metal Poisoning. *Harrison's principles of internal medicine.*, Mc Graw-Hill Companies
- Husson O, Husson B, Brunet A, Babre D, Alary K, Sarthou JP, Charpentier H, Durand M, Benada J, Henry M (2016). Practical improvements in soil redox potential (Eh) measurement for characterisation of soil properties. Application for comparison of conventional and conservation agriculture cropping systems. *Analytica Chimica Acta*, 906:98-109

- International Agency for Research on Cancer (IARC) (1993). Beryllium, Cadmium, Mercury and Exposures in the Glass Manufacturing Industry. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 58. Lyon, France. 444 pp. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol58/volume58.pdf>.
- Institut de Radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN) (2001). Fiche Radionucléide : Uranium naturel et environnement.
- Institut de Radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN) (2009). Bilan de l'état radiologique de l'environnement français en 2009.
- Institut de Radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN) (2017). Nuclear Fusion Reactors: safety and radiation protection considerations for demonstration reactors that follow the ITER facility IRSN, Report 2017/199.
- International Atomic Energy Agency (IAEA) (2010). Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 19, IAEA, Vienna.
- ISO/IEC 17025: 2005/1, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- Iurian AR, Olufemi Phaneuf M, Mabit L (2015). Mobility and Bioavailability of Radionuclides in Soils. In: Radionuclides in the Environment: Influence of chemical speciation and plant uptake on radionuclide migration. Eds: C. Walther and D.K. Gupta. Springer, 37–59.
- Iurian AR, Olufemi Phaneuf M, Mabit L (2016). Mobility and Bioavailability of Radionuclides in soils. Radionuclides in the Environment, 38(2):37-59.
- Jadiyappa S (2018). Radioisotope: Applications, Effects, and Occupational Protection, Chapter 2, doi: 10.5772/intechopen.79161
- Jankovic M, Nikolic J, Pantelic G, Rajacic M, Sarap N, Todorovic D (2013). Radioactivity in Chemical Fertilizers. Proceedings of 9th Symposium of the Croatian Radiation Protection Association, p. 578.
- Jaradat QM, Massadeh AM, MA, Z, Maitah BM (2006). Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scrapyard of discarded vehicles. Environmental Monitoring and Assessment, 112(1-3):197-210.
- Jardim WF (2014). Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais. Química Nova, 37(7):1233-1235. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140207>
- Jena V, Gupta S, Dhundhel RS, Matic N, Bilinski SF, Devic N (2013). Determination of total heavy metal by sequential extraction from soil. International Journal of Research in Environmental Science and Technology, 3(1):35-38.
- Jiao W, Chen W, Chang AC, Page AL (2012). Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review. Environmental Pollution, 168:44-53.

- Jibiri NN, Adewuyi GO (2008). Radionuclide contents and physico-chemical characterization of solid waste and effluent samples of some selected industries in the city of Lagos, Nigeria. *Radioprotection*, 43(2):203-212.
- Joo H, Choi JH, Burm E, Park H, Hong YC, Kim Y, Ha EH, Kim Y, Kim BN, Ha M (2018). Gender difference in the effects of lead exposure at different time windows on neurobehavioral development in 5-year-old children. *Science of the Total Environment*, 615:1086–1092.
- Juste (1988). Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en trace du sol. *Science du sol*. 26(2):103-112.
- Juste C, Chassin P, Gomez A, Linères M, Mocquot B, Feix I, Wiart J (1995). Les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. In Collection « Valorisation agricole des boues d'épuration », Connaître pour agir. Adème, ISBM 2-86817-100- 1, p. 209.
- Juste C, Robert M (2000). Les apports et les sources de contaminants en traces. *Compte Rendus de l'Academie d'Agriculture de France*, 86(3):13-24.
- Kabata-Pendias A (1993). Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry*, 8(2):3-9.
- Kabir K, Islam S, Rahman M (2009). Distribution of Radionuclides in Surface Soil and Bottom Sediment in the District of Jessore, Bangladesh and Evaluation of Radiation Hazard. *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, 33(1):117-130.
- Kaliprasad CS, Vinutha PR, Narayana Y (2018). Studies on distribution of radionuclides and behavior of clays minerals in the soils of river environs. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 316(2):609-617
- Kall B, Donne Z, Rasolonirina M, N. Rabesiranana et G. Rambolamanana (2015). Contribution à l'étude de dose due à la radioactivité gamma du sol sur la rive de la baie des Français, Antsiranana, Madagascar. *Afrique Science : Revue Internationale des Sciences et Technologie*, 11:122-135.
- Kan J, Sima J, Cao X (2017). Transformation and bioaccessibility of lead induced by steamed bread feed in the gastrointestinal tract. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 137:58–164.
- Kassir LN, Lartiges B, Ouaini N (2011). Effects of fertilizer industry emissions on local soil contamination: A case study of a phosphate plant on the east Mediterranean coast. *Environmental Technology*, 33:873-885.
- Kassir LN, Darwish T, Shaban A, Olivier Guirec, Ouaini N (2012). Mobility and bioavailability of selected trace elements in Mediterranean red soil amended with phosphate fertilizers: Experimental study. *Geoderma*, 189:357-368.
- Khandaker MU (2011). High purity germanium detector in gamma-ray spectrometry. *International Journal of Fundamental Physical Sciences*, 1:42-46. doi:10.14331/ijfps.2012.330011

- Kim C, Lee Y, Ong SK (2003). Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51(9):845-53.
- Kim Y, Yiacoumi S, Tsouri C (2015). Surface charge accumulation of particles containing radionuclides in open air. *Journal of Environmental radioactivity*, 143:91-99
- Kioupi V, Florou H, Kapsanaki-Gotsi E, Gonou-Zagou Z (2015). Bioaccumulation of the artificial ^{137}Cs and the natural radionuclides ^{232}Th , ^{226}Ra , and ^{40}K in the fruit bodies of Basidiomycetes in Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(1):613–624.
- Knoll GF (2000). *Radiation Detection and Measurement*. Third Edition, John Wiley and Sons.
- Ku TL (1972). Radium in the oceans. Fairbridge RW Eds. *Encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*. Van Nostrand Reinhold, New York, p. 1008-1675.
- Lee MH, Jung EC, Song KS (2008). Determination of a minimum detectable activity through a measurement of Pu isotopes in environmental samples. *Bulletin Korean Chemical Society*, 29:1162-1166. doi:10.5012/bkcs.2008.29.6.1162
- Lehto J, Hou X (2010). *Chemistry and Analysis of radionuclides laboratory techniques and methodology*. Edition V. Wiley
- Lemière B, Seguin JJ, Le Guern C, Guyonnet D, Baranger Ph, Darmendrail D, Conil P (2001). *Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes*. BRGM 99-F-194, MATE/DPPR 13/1999.
- Li H, Cui X, Li K, Li J, Juhasz AL, Ma LQ (2014). Assessment of in vitro lead bioaccessibility in house dust and its relationship to in vivo lead relative bioavailability. *Environmental Science and Technology*, 48(15):8548-8555.
- Li J, Li K, Cave M, Li HB, Ma LQ (2015). Lead bioaccessibility in 12 contaminated soils from China : Correlation to lead relative bioavailability and lead in different fractions. *Journal of Hazardous Materials*, 295:55-62. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.03.061
- Lin CC, Chen YC, Su FC, Lin CM, Liao HF, Hwang YH, Hsieh WS, Jeng SF, Su YN, Chen PC (2013). In utero exposure to environmental lead and manganese and neurodevelopment at 2 years of age. *Environmental Research*, 123:52–57.
- Lin JC, Broecker WS, Anderson RF, Hemming S, Rubenstone JL, Bonani G (1996). New $^{230}\text{Th}/\text{U}$ and ^{14}C ages from lake Lahontan carbonates, Nevada, USA and a discussion of the origin of initial thorium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60:2817-2832.
- Madrid DF, Lopez NR, Cabrera F (2007). Metal accumulation in soil after application of municipal solid waste compost under intensive farming conditions. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 119(3-4):249-256
- Manceau A, Hargé JC, Hazemann JL (1996). *Etude de la spéciation in-situ de métaux lourds dans des sols contaminés*. Rapport final Convention de Recherche 93150, Ministère de l'Environnement, Paris, France.
- Manceau A, Marcus MA, Nobumichi T (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils

- and sediments by synchrotron X-ray techniques. P. Fenter, M. Rivers, N. Sturchio, S. Sutton Eds., *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*, 341-428.
- Manouchehri N, Besançon S, Bermond A (2006). Major and trace elements extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. *Analytica Chimica Acta*, 559:105-112.
- Manouchehri N, Bermond A (2011). Mobilité et biodisponibilité des Éléments Trace Métalliques (ETM) du sol : approches physicochimiques. *Bulletin de Veille Scientifique*, 66-70.
- Manouchehri N, Nguyen TML, Besançon S, Le LA, Bermond A (2014). Use of sequential, single and kinetic extractive schemes to assess cadmium (Cd) and lead (Pb) availability in Vietnamese urban soils. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5:1214-1227.
- Marseille F, Denot A (2007). Mobilité et biodisponibilité des contaminants présents dans les sols aux abords des infrastructures et impact sur la santé - Rapport intermédiaire. Utilisation de CALTOX pour la dispersion multimédia. n° procert: 52311-11. Lyon, 1-85.
- Mar SS, Okazaki M (2012). Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. *Microchemical Journal*, 104:17-21.
- Martinez CE, Motto HL (2000). Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*, 107(1):153-158.
- Matong JM, Nyaba L, Nomngongo PN (2016). Fractionation of trace elements in agricultural soils using ultrasound assisted sequential extraction prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Chemosphere*, 154:249-257.
- Mc Bride MB (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Mc Bride MB (2016). Extractability of Pb in urban gardens and orchards linked to soil properties. *European Journal of Soil Science*, 67:686-694.
- McLaughlin MJ, Zarcinas BA, Stevens DP, Cook N (2000). Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31:1661-1700.
- Meers E, Samson R, Tack F, Ruttens A, Vandegehuchte MB, Vangronsveld J, Verloo M (2007). Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *phaseolus vulgaris*. *Environemental and Experimental Botany*, 60(3):385-396.
- Mehra R, Bala P (2014). Assessment of radiation hazards due to the concentration of natural radionuclides in the environment. *Environmental Earth Science*, 71:901-909
- Melendo M, Benítez E, Nogales R (2002). Assessment of the feasibility of endogenous Mediterranean species for phytoremediating lead contaminates areas. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11:1105-1109.
- Minca KK, Basta NT, Scheckel KG (2013). Using the mehlich-3 soil test as an inexpensive screening tool to estimate total and bioaccessible lead in urban soil. *Journal of Environmental Quality*, 42(5):1518-26. doi: 10.2134/jeq2012.0450.

- Ministry of Ecological and Solidarity Transistion (MTES) (2017). National Policy for managing contaminated land. http://www.ssp-infoterre.brgm.fr/sites/default/files/upload/documents/leaflet_french_methodology_2018_12_19.pdf.
- Mir F, Rather S (2015). Measurement of radioactive nuclides present in soil samples of district Ganderbal of Kashmir Province for radiation safety purposes. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8:155-159.
- Mourad NM, Sharshar T, Elnimr T, Mousa MA (2009). Radioactivity and fluoride contamination derived from a phosphate fertilizer plant in Egypt. *Applied Radiation and Isotopes*, 67(7-8):1259-1268.
- Nakhlé K (2003). Le mercure, le cadmium et le plomb dans les eaux littorales libanaises : apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (éponges, bivalves et gastéropodes). Thèse de Doctorat. Université Paris 7, p. 255.
- Nasreddine L, Nashalian O, Naja F, Itani L, Parent-Massin D, Nabhani-Zeidan M, Hwalla N, (2010). Dietary exposure to essential and toxic trace elements from a Total diet study in an adult Lebanese urban population. *Food and Chemical Toxicology*, 48:1262-1269.
- Nicholson FA, Smith SR, Alloway BJ, Carlton-Smith C, Chambers BJ (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment*, 311:205-219.
- Nogalez R, Benítez E (2006). Absorption of Zinc and Lead by *Dittrichia viscosa* grown in a contaminated soil amended with olive-derives wastes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 76:538-544.
- NourKhalifa A, Abdel G, El-Arabi M (2005). Natural radioactivity in farm soil and phosphate fertilizer and its environmental implications in Qena governorate, Upper Egypt. *Journal of Environmental Radioactivity*, 84:51-64.
- Nziguheba G, Smolders E (2008). Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. *Science of The Total Environment*, 390:53-57.
- Olayinka OO, Akande OO, Bamgbose K, Adetunji MT (2017). Physicochemical Characteristics and Heavy Metal Levels in Soil Samples obtained from Selected Anthropogenic Sites in Abeokuta, Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 21(5):883-891.
- Olofsson U, Allard B (1983). Complexes of actinides with naturally occurring organic substances. Literature survey. SKBF KBS Teknisk rapport 83-09 Sweden.
- Omaka NO, Offor IF, Chukwu ER, Ewuzie U (2015). Comparison of the extraction efficiencies of four different solvents used in trace metal digestion of selected soils within Abakaliki, Nigeria. *Journal of Applied Science and Environmental Management*, 19(2):225-232.
- Omale PE, Okeniyi SO, Faruruwa MD, Ngokat AB (2014). Determination for levels of radionuclides of uranium, thorium and potassium in water, sediments and algae samples from selected coastal areas of Lagos, Nigeria; using energy dispersive x-ray fluorescence. *Global Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 2(1):1-24.

- Oomen AG, Hack A, Cornelis C, Schoeters G, Verstraete W, Van De Wiele T, et al. (2002). Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environmental Science and Technology*, 36:3326–3334.
- Osakwe SA, Okolie LP (2016). Physicochemical characteristics and heavy metals contents in soils and cassava plants from farmlands along a major highway in Delta State, Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 19(4):695-704.
- Othman I, Al-Masri MS (2007). Impact of phosphate industry on the environment: A case study. *Applied Radiation and Isotopes*, 65:131–141.
- Parolin P, Ion-Scotta M, Bresch CG (2014). Biology of *Dittrichia viscosa*, a Mediterranean ruderal plant: a review. *Journal of Experimental Botany*, 83:251-262.
- Patra M, Bhowmick N, Bandopadhyay B, Sharma A (2004). Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environmental and Experimental Botany*, 52:199-223.
- Payne TE, Edis R (2012). Mobility of radionuclides in tropical soils and groundwater. *Radioactivity in the environment*. doi: 10.1016/B978-0-08-045016-2.00003-5
- Pelfrène A, Waterlot C, Mazzuca M, Nisse C, Cuny D, Richard A, Denis S, Heyman C, Roussel H, Bidar G, Douay F (2012). Bioaccessibility of trace elements as affected by soil parameters in smelter-contaminated agricultural soils: A statistical modeling approach. *Environmental Pollution*, 160:130–138.
- Pelfrène A, Douay F, Richard A, Roussel H, Girondelot B (2013). Assessment of Potential Health Risk for Inhabitants Living near a Former Lead Smelter. Part 2: Site-Specific Human Health Risk Assessment of Cd and Pb Contamination in Kitchen Gardens. *Environmental Monitoring Assessment*, 185:2999-3012. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2767-x>
- PNTTA (2000). Programme National de Transfert de Technologie en Agriculture. Bulletin N° 9. MADREF/DERD, Rabbat.
- Qasim B, Motelica-Heino M (2014). Potentially toxic elements fractionation in technosols using two sequential extraction schemes. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*, 21:5054-65.
- Radulescu I, Blebea-Apostu AM, Margineanu RM, Mocanu N (2013). Background radiation reduction for a high-resolution gamma-ray spectrometer used for environmental radioactivity measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics, Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 715:112-118.
- Radvanyi P (2010). Ernest Rutherford : La transformation radioactive. *Bibnum*, 5(6) :576-591. <http://journals.openedition.org/bibnum/837>
- Rajaie M, Karimian N, Maftoun M, Yasrebi J, Assad MT (2006). Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. *Geoderma*, 136(3-4):533-541.
- Ravisankar R, Chandramohan J, Chandrasekaran A, Prince Prakash Jebakumar J, Vijayalakshmi I, Vijayagopal P, Venkatraman B (2015). Assessments of radioactivity concentration of

- natural radionuclides and radiological hazard indices in sediment samples from the East coast of Tamilnadu, India with statistical approach. *Marine Pollution Bulletin*, 97:419-430.
- Reguigui N (2006). *Gamma Ray Spectrometry, Practical Information*. Centre National des Sciences et Technologies Nucléaires, (CNSTN), Tunisia.
- Rentería-Villalobos M, Vioque I, Mantero J, Manjón G (2010). Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3):193-203.
- Richer de Forges A, Feller C, Jamagne M, Arrouays D (2008). Perdus dans le triangle des textures. *Etude Gest. des Sols*, 15(2), 97–111.
- Rieuwerts JS (2007). The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 19(2):75-85.
- Ruby MV, Davis A, Timothy EL, Rosalind Schoof CRL, Freeman GB, Bergstrom P (1993). Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environmental Science and Technology*, 27:2870–2877.
- Ruby MV, Davis A, Schoof R, Eberle S, Sellstone CM (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science Technol.* 30(2):422–430. doi: 10.1021/es950057z
- Runde W (2002). Geochemical interactions of actinides in the environment, Viney KM, editors. *Geochemistry of soil radionuclides*. SSSA Special publication, 59:21-45.
- Saby N, Arrouays D, Boulonne L, Jolivet CC, Pochot A (2006). Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France. *Science of the Total Environment*, 367:212-221. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.11.028
- Saint-Fort R (2006). Sulfolane attenuation by surface and subsurface soil matrices. *J of environmental science and health part A*, 41(6):1211-1231.
- Saint-Fort R (2018). Understanding sorption behavior and properties of radionuclides in the environment. Chapter 6. Principles and applications in nuclear engineering – radiation effects, thermal hydraulics, radionuclide migration in the environment. doi:10.5772/intechopen.76215
- Sahu SK, Ajmal PY, Bhangare RC, Tiwari M, Pandit GG (2014). Natural radioactivity assessment of a phosphate fertilizer plant area. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(1):123-128.
- Saleh H, Abu Shayeb M (2014). Natural radioactivity distribution of southern part of Jordan (Ma'an) soil. *Annals of Nuclear Energy*, 65:184-189.
- Santoro A, Held A, Linsinger TPJ, Perez A, Ricci M (2017). Comparison of total and aqua regia extractability of heavy metals in sewage sludge: The case study of a certified reference material. *Trends in Analytical Chemistry*, 89:34-40. doi 10.1016/j.trac.2017.01.010
- Santos AJG, Mazzilli BP, Favaro DIT, Silva PSC (2006). Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction

- methods. *Journal of Environmental Radioactivity*, 87:52-61.
- Saueia CHR, Mazzilli BP (2006). Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 89(3):229-239
- Saxena S, Prasad M, D'Souza SF (2006). Radionuclide sorption onto low-cost mineral adsorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41:9122-9128
- Scheckel KG, Ryan JA (2004). Spectroscopic approaches to defining the inorganic and organic constituents of biosolids. *Sustainable Land Application Conference*, Lake Buena Vista, FL. 4–8 Jan. 2004. Univ. of Florida, Gainesville, p. 121.
- Schlieker M, Schuring J, Hencke J, Mai H, Schulz HD (2001). The influence of advective transport on redox fronts in column experiments and their numeric modeling. Part 2: modeling of the solid phase and secondary redox reactions. *Environmental Geology*, 41:17-24.
- Schnur J, John RM (2014). Childhood lead poisoning and the new centers for disease control and prevention guidelines for lead exposure. *Journal of the American Association of Nurse Practitioners*, 26:238–247.
- Shahid M, Pinelli E, Dumat C (2012). Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. *Journal of Hazardous Materials*, 219-220:1-12
- Sipter E, Rozsa E, Gruiz K, Tatrai E, Morvai V (2008). Site-Specific Risk Assessment in Contaminated Vegetable Gardens. *Chemosphere*, 71(7):1301-1307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.11.039>
- Sirven JB (2006). Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), *Physique atomique*. Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux 1, p. 252.
- Sleiman H (2000). Pollution atmosphérique : Plombémie et trafic routier à Beyrouth. *Pollution Atmosphérique*, 166:283-289.
- Smical A, Hotea V, Oros V, Juhasz J, Pop E (2008). Studies on transfer and bioaccumulation of Heavy Metals from soil into lettuce. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(5):609-615.
- Sparks DL (2001). Elucidating the fundamental chemistry of soils: Past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma*, 100:313-319.
- Sposito G (2008). *The chemistry of soils*. 2e éd. Oxford University Press. Chapitre 1: The Chemical Composition of Soils.
- Sterckeman FD, Proix N, Fourrier H (2000). Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution*, 107(3):377–389.
- Sterckeman T, Douay F, Baize D, Fourrier H, Proix N, Schwartz C, Carignan J (2006). Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France. *European Journal of Soil Science*, 57:392-410.

- Sungur A, Soylak M, Ozcan H (2014). Investigation of heavy metals mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 26(4):219-230. <https://doi.org/10.3184/095422914X14147781158674>
- Tan CL (2016). Big Gaps and short bridges: A model for solving the discontinuity problem. *Answers Research Journal*, 9:149-162.
- Tanguy J, Zeghnoun A, Dor F (2007). Description du poids corporel en fonction du sexe et de l'âge dans la population française. *Environnement, Risques et Santé*, 6(3):179-187.
- Teasdale PR, Minett AI, Dixon K, Lewis TW, Batley GE (1998). Practical improvements for redox potential (Eh) measurements and the application of multiple electrode redox probe (MERP) for characterising sediment in situ. *Analytica Chimica Acta*, 367(1-3):201-213.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51:844-851.
- Thabayneh KM, Jazzar NM (2012). Natural radioactivity levels and estimation of radiation exposure in environmental soil samples from Tulkarem Province-Palestine. *Journal of Soil Science*, 2:7-16.
- Tomarchio E (2006). Environmental Sample Measurements with low background gamma-ray spectrometric systems. *IRPA, IAEA, International Nuclear Information System*, 38:1-13.
- United Nations Environment Program, Mediterranean Action Plan (UNEP/MAP) (2008). *International Waters 9: Land and water*.
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) (1993). *Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report to the General assembly with annexes*. United Nations, New York, USA.
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) (2000). *Source and Effects of Ionizing Radiation, Report to the General Assembly New York: UNSCEAR United Nations*.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (2007). *Integrated risk information system-database*; Philadelphia PA; Washington, DC, USA.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (2014). *Human Health Risk Assessment Research*. <https://www.epa.gov/risk/human-health-risk-assessment>.
- Unver I, Mdenoglu S, Dilsiz A, Namli A (2013). Influence of rainfall and temperature on DTPA extractable nickel content of serpentine soils in Turkey. *Geoderma*, 202-203:203-211.
- Uwah EI, Ndahi NP, Abdulrahman FI, Ogugbuaja VO (2011). Heavy metal levels in spinach (*Amaranthus caudatus*) and lettuce (*Lactuca sativa*) grown in Maiduguri, Nigeria. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3(10):264-271.
- Van Oort F, Labanowski J, Jongmans AG, Thiry M (2007). Le devenir des polluants métalliques dans les sols : révélateur d'impacts de l'activité humaine sur la pédogenèse ? *Etudes et Gestions des Sols, Association Française pour l'étude des sols*, 14(4):287-303.

- Vidmar T, Çelik N, Cornejo Díaz N et al (2010). Testing efficiency transfer codes for equivalence. *Applied Radiation and Isotopes*, 68:355–359.
- Violante A (2013). Elucidating mechanisms of competitive sorption at the mineral/Water interface. In *Advances in Agronomy*, 118:111-176.
- Völgyesi P, Kis Z, Szabó Z, Szabó C (2014). Using the 186-keV peak for ^{226}Ra activity concentration determination in Hungarian coal-slag samples by gamma-ray spectroscopy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 302:375–383.
- Von Gunten HR, Benes P (1995). Speciation of radionuclides in the environment. *Radiochimica Acta*, 69:1-29.
- Voyslavov T, Georgieva S, Arpadjan, S, Tsekova K (2013). Phytoavailability Assessment of Cadmium and Lead in Polluted Soils and Accumulation by *Matricaria Chamomilla* (Chamomile). *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 27(4):3939-3943.
- Walker ME, McFarlane J, Glasgow DC, Chung E, Taboada-Serrano P, Yiaccoumi S, Tsouris C (2010). Influence of radioactivity on surface interaction forces. *Journal of colloid and interface science*, 350:595-598
- Warming M, Hansen MG, Holm PE, Magid J, Hansen TH, Trapp S (2015). Does Intake of Trace Elements through Urban Gardening in Copenhagen Pose a Risk to Human Health? *Environmental Pollution*, 202:17-23. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.03.011>
- Waterlot C, Douay F, Pelfrêne A (2017). Chemical availability of Cd, Pb and Zn in anthropogenically polluted soil: Assessing the geochemical reactivity and oral bioaccessibility. *Pedosphere*, 27(3):616-629.
- Welz B (2005). High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381:69-71. doi 10.1007/s00216-004-2891-8
- Wragg J, Cave M, Basta N, Brandon E, Casteel S, Denys S, Gron C, Oomen A, Reimer K, Tack K, Van de Wiele T (2011). An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Science of the Total Environment*, 409:4016–4030.
- Yamaguchi N, Kawasaki A, Iiyama I (2009). Distribution of uranium in soil components of agricultural fields after long-term application of phosphate fertilizers. *Science of the Total Environment*, 407:1383-1390.
- Yanagisawa K, Takeda H, Miyamoto K, Fuma S (2000). Transfer of technetium from paddy soil to rice seedling. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 243:403–408.
- Yu B, Wang Y, Zhou Q (2014). Human health risk assessment based on toxicity characteristic leaching procedure and simple bioaccessibility extraction test of toxic metals in urban street dust of Tianjin, China. *Risk Assessment on Environment and Human*, 9(3). doi:10.1371/journal.pone.0092459
- Zaim N, Atlas H (2016). Assessment of radioactivity levels and radiation hazards using gamma spectrometry in soil samples of Edirne, Turkey. *Journal of Radioanalytical Nuclear*

Chemistry, 310:959-967.

Zhang M, Pu J (2011). Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils. *Journal of Environmental Sciences*, 23(4):607-615.

Zhu QH, Huang DY, Liu SL, Luo ZC, Zhu HH, Zhou B, Lei M, Rao ZX, Cao XL (2012). Assessment of single extraction methods for evaluating the immobilization effect of amendments on cadmium in contaminated acidic paddy soil. *Plan, Soil and Environment*, 58(2):98-103.

Annexe 1

Résultats de l'étude préliminaire P_s pour les concentrations en activités des radionucléides

Elément Bq kg ⁻¹	⁴⁰ K	¹³⁷ Cs	²²⁸ Ac	²¹⁰ Pb	²²⁶ Ra	²³⁸ U	²³⁵ U
Sol							
P ₁ (0-5cm)	330 ± 9	10.2 ± 0.3	46 ± 2	105 ± 4	92 ± 10	51 ± 7	4 ± 0.5
P ₁ (5-20cm)	326 ± 10	10.2 ± 0.3	48 ± 2	68 ± 3	71 ± 8	56 ± 7	< 5
P ₂ (0-10cm)	269 ± 8	9.3 ± 0.3	44 ± 2	76 ± 3	62 ± 7	57 ± 6	3 ± 0.5
P ₂ (10-20cm)	276 ± 8	9.8 ± 0.3	48 ± 2	30 ± 2	71 ± 7	60 ± 5	3 ± 0.4

P₁ Profile 1 de l'étude préliminaire

P₂ Profile 2 de l'étude préliminaire

Titre : Les radionucléides et le plomb émis par une usine de fertilisants au Liban : Etude de leurs mobilités dans les sols et les plantes pour une évaluation du risque sanitaire.

Mots clés : usine de fertilisants; radionucléides naturels; plomb; phosphogypse; bioaccessibilité; évaluation quantitative des risques sanitaires.

Résumé : L'utilisation des engrais chimiques phosphatés, et les usines de fertilisants, ayant comme matière première la roche phosphate et rejetant du phosphogypse, contribuent à l'élévation des teneurs des radionucléides naturels et des éléments traces métalliques dans l'environnement. Ces contaminations risquent d'affecter l'écosystème et la santé humaine. Cette étude évalue l'impact sanitaire des radionucléides naturels émetteurs gamma des séries de désintégration de ^{238}U , ^{232}Th , de l'élément naturel radioactif ^{40}K et du Pb, présents dans la matière première et les produits d'une usine de fertilisants au Liban.

L'objectif principal est de caractériser la contamination diffuse de ces polluants dans une optique d'évaluation du risque sanitaire dans 9 sites résidentiels, non-cultivés autour de l'usine. Un focus est spécifiquement porté sur l'évaluation quantitative du risque sanitaire lié à la consommation de la plante sauvage *Dittrichia viscosa* et l'ingestion accidentelle de poussières de sol pour les habitants de la zone étudiée. La notion de bioaccessibilité du Pb des sols et des plantes est intégrée dans ces évaluations. Des extractions chimiques par EDTA et le Physiologically Based Extraction Test (PBET) ont été utilisés pour une estimation *in vitro*, des fractions disponibles et bioaccessibles du Pb. Ces dernières ont été intégrées dans les calculs des risques. Les risques radiologiques relatifs aux rayonnements ionisants gamma des radionucléides ont également été estimés via les paramètres radiologiques. L'ensemble des travaux a montré que l'usine de fertilisants engendre une contamination diffuse qui augmente les niveaux de radionucléides et du Pb dans l'environnement proche,

plus précisément dans les sols (pour ^{238}U , ^{226}Ra et leurs descendants ^{214}Pb , ^{212}Pb et ^{210}Pb , ainsi que pour Pb), et dans les parties aériennes des plantes *Dittrichia viscosa* (pour Pb et ^{210}Pb). L'étude de la distribution du ^{210}Pb et les fractions Pb_{EDTA} apportent des informations complémentaires pour caractériser l'apport en Pb dû à l'activité de l'usine. Les résultats ont montré que les valeurs moyennes des concentrations d'activité des radionucléides dans les échantillons de sol étaient légèrement supérieures à ceux déterminés dans d'autres régions libanaises et aux valeurs moyennes mondiales. D'après les paramètres radiologiques, aucun risque significatif n'a été identifié pour la population fréquentant la zone.

Les concentrations en Pb pseudo-total de sol ont été inférieures aux seuils applicables. Des dépassements de seuil ont été constatés pour les teneurs en Pb dans les feuilles de *Dittrichia viscosa*.

Deux schémas d'évaluation de risque sanitaire du Pb ont été étudiés : un premier schéma classique basé sur l'hypothèse de l'ingestion des teneurs totales en Pb dans les sols et les plantes ; un deuxième schéma où seulement les fractions pouvant atteindre la circulation systémique ont été évaluées et considérées dans les calculs de risque. Ces deux schémas ont été appliqués à deux scénarios de terrain à forte exposition. La prise en compte des concentrations de Pb bioaccessible dans les calculs réduit considérablement (au moins d'un facteur de 10) le risque potentiel pour les deux scénarios alors que les calculs du risque selon le schéma classique montrent un risque significatif pour les enfants. Quel que soit le schéma de calcul de risque retenu, l'ingestion des plantes reste la voie principale d'exposition pour les deux scénarios maximalistes.

Title: Radionuclides and lead emitted by a fertilizer plant in Lebanon: Study of their mobility in soils and plants for a health risk assessment.

Keywords: Fertilizers plants; natural radionuclides; lead; phosphogypsum; bioaccessibility; human health risk assessment.

Abstract: The use of phosphate fertilizers and phosphate rock as raw material by fertilizer plants, and the by-product phosphogypsum, contribute in increasing the levels of natural radionuclides and trace metals in the environment. This may affect the ecosystem and human health.

This study evaluates the radiological impact of natural gamma-emitting radionuclides, mainly ^{238}U , ^{232}Th and their decay product, and ^{40}K . As well as, it evaluates the health impact of Pb, present in the raw material and fertilizers produced by a fertilizer plant in Lebanon.

The main objective is to characterize the diffuse contamination of these pollutants with a view to assess the health risk in 9 non-cultivated residential sites around the plant. A focus on the quantitative assessment of the health risk is specifically linked to the consumption of the wild plant *Dittrichia viscosa* and the accidental ingestion of soil dust for the inhabitants of the study area. The concept of bioaccessibility of soil and plant Pb is integrated into these assessments. Chemical extractions using EDTA and the Physiologically Based Extraction Test (PBET) were used for *in vitro* estimation of available and bioaccessible Pb fractions. These were incorporated into the risk calculations. The radiological risks related to gamma ionizing radiation from radioelements were also estimated via radiological parameters.

All of the work has shown that the fertilizer plant generates diffuse contamination that increases the levels of radionuclides and Pb in the

near environment, specifically in soils (for ^{238}U , ^{226}Ra and their decay products ^{214}Pb , ^{212}Pb and ^{210}Pb , as well as for Pb), and in the aerial parts of *Dittrichia viscosa* plants (for Pb and ^{210}Pb). The study of the distribution of ^{210}Pb and Pb_{EDTA} fractions provide additional information to characterize the Pb contribution due to the activity of the plant. The results showed that the mean values of activity concentrations of radioelements in soil samples were slightly higher than those determined in other Lebanese regions and worldwide average values. Based on the radiological parameters, no significant risk has been identified for the population frequenting the area. The pseudo-total soil Pb concentrations were below the applied thresholds. Threshold exceedances were observed for Pb levels in *Dittrichia viscosa* leaves.

Two health risk assessment schemes for Pb were studied: a first classical scheme based on the hypothesis of the total ingestion of total Pb levels in soils and plants; a second scheme where only fractions reaching the systemic circulation have been measured and considered in risk calculations. These two schemes were studied for two high-exposure field scenarios. Taking into account the bioaccessible Pb concentrations in the calculations greatly reduces (at least by a factor of 10) the potential risk for both scenarios, whereas the classical risk calculations show a significant risk for the children. Whatever the chosen risk calculation scheme, ingestion of plants remains the main route of exposure for the two maximalist scenarios.

