

## Lettre à la rédaction

# Comparaison des concentrations de 34 métaux et éléments minéraux dans les ongles des mains et des pieds chez 50 sujets volontaires sains

## *Comparison of concentrations of 34 metals and minerals in fingernails and toenails in 50 healthy volunteers*

Jean-Pierre Goullé<sup>1,2\*</sup>, Loïc Mahieu<sup>1</sup>, Elodie Sausseureau<sup>1</sup>, Sophie Groenwont<sup>1</sup>, Michel Guerbet<sup>2</sup>, Christian Lacroix<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de pharmacocinétique et de toxicologie Cliniques, Groupe Hospitalier du Havre, BP 24, 76083 Le Havre Cedex, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Toxicologie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, 22 boulevard Gambetta, 76183 Rouen Cedex, France

**Mots clés :** ICP-MS, métaux, ongles, main, pied

**Key words:** ICP-MS, metals, fingernails, toenails

Reçu le 5 avril 2008, accepté après modifications le 22 septembre 2008

Publication en ligne le 31 janvier 2009

### 1 Objectif

Nous avons précédemment décrit la validation d'une technique de dosage simultanée d'éléments minéraux par spectrométrie d'émission à plasma induit (ICP-MS) dans les ongles de la main chez 130 sujets volontaires [1]. Rappelons que les xénobiotiques sont incorporés dans les ongles par un double mécanisme : dépôt des substances véhiculées dans l'ongle qui se forme par le flux sanguin au niveau de la matrice ; incorporation jusqu'au début de la marge libre à partir de la lunule *via* le lit unguéal. La fixation sur les cheveux ou les ongles de certains xénobiotiques possédant une forte affinité pour les matrices kératinisées, comme l'arsenic ou le mercure, est connue de longue date. Bien que le dosage dans les cheveux soit le plus courant, l'analyse des ongles comporte cependant un certain nombre d'avantages par rapport à celle des cheveux. En effet, les cheveux présentent l'inconvénient d'avoir une croissance beaucoup plus irrégulière que celle des ongles au cours des différentes phases : anagène, catagène, télogène. Leur analyse peut être faussée par les nombreux traitements cosmétiques : shampoings, permanentes, colorations, décolorations.

\* Correspondance : Jean-Pierre Goullé, Tél. 02 32 73 32 23, Fax 02 32 73 32 38, [jpgoull@ch-havre.fr](mailto:jpgoull@ch-havre.fr)

Par ailleurs, la teneur en mélanine, inexistante dans les ongles, influe sur l'incorporation capillaire d'un certain nombre de xénobiotiques. D'autre part, avec sa structure en « écailles », le cheveu n'est pas étanche à l'environnement extérieur et il existe une certaine perméabilité de sa cuticule, source de pollution externe. L'élimination totale de cette contamination externe par lavage, en particulier dans les ambiances de travail, est difficile du fait de cette organisation anatomique. Si les ongles de par leur structure sont moins exposés à ce type de pollution, ils ne sont pas à l'abri de toute contamination principalement au niveau de la cuticule unguéale, surtout au niveau de la main. Ainsi, chez des dentistes exposés aux amalgames dentaires, il a été montré que la concentration moyenne en mercure dans les ongles de la main est plus élevée que dans les ongles du pied (respectivement 1,42 µg/g et 0,43 µg/g), alors que dans le groupe témoin de sujets non exposés les concentrations sont voisines (respectivement 0,24 µg/g et 0,18 µg/g) [2]. C'est la raison pour laquelle il nous a paru utile, en particulier dans un contexte de surveillance professionnelle, d'établir des valeurs normales pour les éléments minéraux dans les ongles de pied. Il nous a aussi semblé intéressant de comparer chez le même sujet les concentrations pour 34 éléments dans les ongles de la main et dans les ongles de pied.

## 2 Méthode

L'appareil est une torche à plasma de type ThermoElectron X Series couplée à un spectromètre de masse, modèle X7/CCT (ThermoElectron, Courtaboeuf, France). L'appareil est équipé d'une torche en quartz de 1,5 mm, d'un nébuliseur concentrique en verre borosilicaté de 1 mL (Meinhard) avec un débit d'échantillon de 0,85 mL/min, d'une chambre simple de nébulisation à bille d'impact en quartz munie d'un refroidisseur à effet Peltier régulant sa température à 3 °C, et d'un passeur d'échantillons de type CETAC ASX-510. L'ensemble des acquisitions est enregistré sur une station informatique dotée du logiciel d'analyse PlasmaLab version 2.0 sous Windows NT. Les paramètres instrumentaux sont les suivants : puissance de la torche 1200 W ; débits d'argon : plasmagène 15 L/min, nébuliseur 0,95 L/min, auxiliaire 0,66 L/min ; interface : cônes échantillonneur et écréteur en nickel de diamètres respectifs de 1 mm et de 0,4 mm ; vide au niveau de l'interface : 1,9 mbar et du quadripôle :  $1,6 \times 10^{-7}$  mbar. Les réactifs, de qualité Suprapur pour analyses de traces et les solutions étalon de métaux proviennent de chez Merck (Darmstadt, Allemagne) et CPI (Amsterdam, Hollande). La décontamination comporte trois lavages successifs de deux minutes chacun avec 5 mL d'acétone, puis 8 mL d'eau à une température voisine de 37 °C, enfin 5 mL d'acétone. Vingt milligrammes d'ongles sont ensuite minéralisés par 200 µL d'acide nitrique suprapur pendant une heure à 70 °C dans un tube en polypropylène bouché (soit 10 mg pour 100 µL). S'assurer que le minéralisat obtenu est parfaitement clair. Après refroidissement, à 100 µL de la solution acide obtenue (il est donc possible de réduire la prise d'essai à 10 mg), on ajoute 100 µL d'acide nitrique à 2 % et 3800 µL de diluant (0,5 % de butanol, 1 % d'acide nitrique, In et Rh 1 ppb, 0,01 % triton). Trente quatre éléments sont quantifiés simultanément dans les ongles : lithium, béryllium, bore, aluminium, vanadium, chrome, manganèse, cobalt, nickel, cuivre, zinc, gallium, germanium, arsenic, sélénium, rubidium, strontium, molybdène, palladium, argent, cadmium, étain, antimoine, tellure, baryum, lanthane, gadolinium, tungstène, platine, mercure, thallium, plomb, bismuth, uranium. L'étalonnage est réalisé en milieu aqueux. Le protocole de validation utilisé est celui décrit dans un travail précédent [3].

Le laboratoire a utilisé différentes sources pour valider les résultats obtenus. Il s'agit d'une part, en l'absence de matériel certifié pour les ongles, de l'analyse d'un matériau certifié dans une matrice « cheveux » (Human Hair NCS reference material – référence ZC81002b – GBW09101b fourni par Analab, Hoeneim, France). Nous avons également acquis deux échantillons titrés de cheveux vendus par l'institut national de santé publique du Québec (Sainte Foy, Canada). Enfin, le laboratoire a participé à un exercice récent ponctuel de dosage dans une poudre d'ongles comprenant 23 éléments dont 14 ont été fortifiés.

L'analyse de cheveux et d'ongles de la main et du pied, dans un cas familial d'exposition domestique au plomb est rapportée. Il s'agit d'une femme âgée de 34 ans et de son époux âgé de 42 ans qui ont entrepris des travaux de peinture des portes, des fenêtres et des volets de leur habitation. Pour éliminer les anciennes peintures, ils ont utilisé un décapeur thermique, dans un espace ventilé. L'exposition a duré plusieurs

mois. Dans un premier temps, c'est la femme qui a entrepris seule ce travail, environ un an avant que les prélèvements de phanères ne soient réalisés, puis son époux a pris le relais environ six mois avant le recueil des ongles de la main, du pied et des cheveux.

## 3 Résultats

Les résultats de l'analyse des deux contrôles titrés de cheveux ainsi que ceux de la matrice certifiée de cheveux sont reportés tableau I.

Les concentrations normales obtenues pour les 34 éléments dans des ongles de la main et de pied sont établies chez 50 sujets des deux sexes, groupe composé de 31 femmes et de 19 hommes. Pour chaque élément, la médiane et la dispersion des mesures du 5<sup>e</sup> au 95<sup>e</sup> percentile sont indiquées tableau II.

Le tableau III rassemble les mesures effectuées dans les phanères d'un cas familial d'exposition domestique au plomb.

## 4 Discussion

L'examen des résultats globaux montre que pour quelques éléments, les concentrations médianes dans les ongles de la main et de pied sont nettement différentes. Les rapports des concentrations médianes entre les ongles de la main et les ongles de pied supérieurs à 1,5 concernent l'argent ( $r = 6,0$ ), l'étain ( $r = 3,5$ ), le bismuth ( $r = 2,7$ ), le cadmium ( $r = 2,6$ ), le nickel ( $r = 2,4$ ), le molybdène ( $r = 2,0$ ), le cuivre ( $r = 1,8$ ) et le plomb ( $r = 1,7$ ). Les résultats obtenus avec le tungstène et le platine ( $r = 2,0$ ) doivent être interprétés avec prudence en raison des faibles concentrations. Pour l'argent, en fonction du sexe, la teneur dans les ongles de la main montre une médiane 6 à 8 fois supérieure à celle des ongles de pied. Cette constatation est probablement liée au port de bijoux contenant de l'argent. L'analyse des résultats par sexe montre que les hommes présentent par ailleurs un rapport de concentration médiane entre les ongles de la main et ceux de pied supérieur à celui des femmes pour les éléments suivants : Ag (7,5 contre 5,7), Ni (3,6 contre 2,1), W (2,7 contre 2,1), La (2,5 contre 1,2), Gd (1,9 contre 1,0), V (1,5 contre 1,0), Mn (1,5 contre 1,0), Pb (1,5 contre 1,1). Ces constatations sont compatibles avec les activités de l'homme et une contamination possible des ongles de la main liée aux activités de bricolage de l'homme. Les femmes quant à elles montrent pour ce même rapport des valeurs supérieures à un et supérieures à celui des hommes pour trois éléments : Bi (4,4 contre 2,3), Pt (3,8 contre 1,8) et Sn (3,6 contre 2,7). Ceci pourrait être en rapport avec l'incorporation dans les ongles de la main de métaux contenus dans des bijoux (Pt, Sn) ou des cosmétiques (Bi).

En revanche, pour trois éléments, les résultats globaux montrent des rapports de teneurs médianes entre les ongles de pied et celles des ongles de la main supérieurs à 1,5. Il s'agit du rubidium ( $r = 2,8$ ), du chrome ( $r = 1,7$ ), du strontium ( $r = 1,7$ ), du lithium ( $r = 1,6$ ). Les résultats obtenus avec le thallium ( $r = 1,6$ ) doivent être interprétés avec prudence en raison des faibles concentrations mesurées. En ce qui concerne le chrome, cette différence est nettement sexe dépendante, chez la femme la concentration médiane dans les ongles

**Tableau I.** Concentrations mesurées dans des contrôles titrés de cheveux, ainsi que dans une matrice certifiée de cheveux.

	07-H-07		08-H-03		NCS-DC-73347	
	Concentrations	Biais	Concentrations	Biais	Concentrations	Biais
	cibles (ng/g)	(%)	cibles (ng/g)	(%)	cibles (ng/g)	(%)
<sup>7</sup> Li					2,00	-1,9
<sup>9</sup> Be	0,72	0,7	0,71	5,0	0,06	-7,5
<sup>11</sup> B					1,30	6,3
<sup>27</sup> Al	65	7,2	97,50	7,2		
<sup>51</sup> V	1	-28,9	0,94	4,9		
<sup>53</sup> Cr	6,25	-3,9	1,06	-4,7	0,37	115,7
<sup>55</sup> Mn	1,67	-1,8	1,38	5,5	6,30	-5,8
<sup>59</sup> Co	1,5	6,7	3,94	11,9	0,07	-23,1
<sup>60</sup> Ni	2,5	4,4	1,98	11,6	0,83	-19,2
<sup>65</sup> Cu	245	2,5	205,00	7,0	10,60	4,7
<sup>66</sup> Zn	630	2,0	238,00	3,4	190,00	-5,2
<sup>69</sup> Ga						
<sup>74</sup> Ge						
<sup>75</sup> As	0,94	3,3	2,43	15,3	0,28	12,8
<sup>82</sup> Se	5,96	-11,4	3,28	0,5	0,60	18,6
<sup>85</sup> Rb						
<sup>88</sup> Sr					24,00	3,6
<sup>98</sup> Mo	0,96	0,6	1,73	9,5	0,07	-6,3
<sup>105</sup> Pd						
<sup>107</sup> Ag	2,72	-8,1	0,54	0,8	0,03	15,5
<sup>111</sup> Cd	6,14	-2,8	1,00	8,3	0,11	1,5
<sup>118</sup> Sn			5,00	7,8		
<sup>121</sup> Sb	0,73	-0,7	1,36	5,1	0,10	-20,0
<sup>125</sup> Te	0,85	2,5	0,05	11,5		
<sup>137</sup> Ba	3,8	1,7	2,33	14,6	17,00	-1,1
<sup>139</sup> La					0,05	-21,1
<sup>157</sup> Gd						
<sup>182</sup> W						
<sup>195</sup> Pt	0,031	11,8	0,10	14,3		
<sup>202</sup> Hg			1,62	-2,0	0,36	8,0
<sup>205</sup> Tl	0,32	1,2	0,28	3,4		
<sup>208</sup> Pb	14,3	-2,4	27,60	5,7	8,80	1,8
<sup>209</sup> Bi			1,93	2,6	0,34	-6,1
<sup>238</sup> U	0,136	-2,6	0,09	6,5		

**Tableau II.** Valeurs fréquentes dans la population générale de 34 éléments dans les ongles de la main et du pied chez 50 sujets.

	Ongles de la main ( <i>n</i> = 50)		Ongles du pied ( <i>n</i> = 50)	
	Médiane	Valeurs normales	Médiane	Valeurs normales
	(ng/g)	(5 <sup>e</sup> –95 <sup>e</sup> percentile)	(ng/g)	(5 <sup>e</sup> –95 <sup>e</sup> percentile)
lithium	19	5–60	30	3–94
béryllium	5	1–10	5	1–10
bore	410	90–1450	460	70–750
aluminium	14 900	4900–36 600	10 700	2300–30 900
vanadium	32	15–81	29	7–70
chrome	420	180–760	1140	200–8750
manganèse	360	140–1670	360	120–2080
cobalt	17	8–43	13	6–33
nickel	910	290–2840	380	80–1270
cuivre	6500	4300–9400	3600	2100–6800
zinc	108 000	83 000–143 000	83 000	63 000–105 000
gallium	32	15–120	29	12–102
germanium	4	3–10	3	2–8
arsenic	72	24–404	86	33–413
sélénium	740	470–1060	680	370–880
rubidium	170	50–450	480	240–1210
strontium	540	280–1000	940	320–2080
molybdène	14	6–34	7	3–15
palladium	44	11–72	40	11–67
argent	170	40–1550	28	9–137
cadmium	31	11–137	11	3–42
étain	350	160–680	100	30–350
antimoine	28	14–86	26	9–83
tellure	0,3	0,3–9	0,3	0,3–10
baryum	650	260–2440	560	200–1980
lanthane	33	4–170	22	3–110
gadolinium	2	0,3–11	2	0,1–7
tungstène	2	1–5	1	1–3
platine	0,2	0,1–0,5	0,1	0,1–0,2
mercure	200	90–560	160	70–380
thallium	0,3	0,2–0,1	0,5	0,3–0,9
plomb	720	220–3820	460	70–1800
bismuth	11	3–130	4	1–35
uranium	3	1–5	2	1–6

**Tableau III.** Deux cas d'exposition domestique au plomb.

Sexe, âge	Date	Ongles ( $\mu\text{g/g}$ )		Cheveux ( $\mu\text{g/g}$ ) Segments de 3 cm		Sang ( $\mu\text{g/L}$ )	Urine ( $\mu\text{g/g}$ créatinine)
		$N < 3,8$	$N < 1,8$	$N < 4,6$			
F, 34	07/06/2007	Main	Pied				
		14,5	13,3				
	27/06/2007	Main	Pied	Racine	Milieu 1		
		13,9	23,7	9,3	13,7		
09/07/2007			Milieu 2	Pointe	25	3,0	
				23,6	25,1		
M, 42	27/06/2007	Main	Pied	Racine	Pointe		
		10,5	10,2	44,3	73,7		
	09/07/2007					82	2,8

de pied est 5 fois plus importante que celles des ongles de la main, alors que les teneurs chez l'homme sont identiques pour les deux phanères. Cette forte teneur en chrome pourrait être liée à l'utilisation de ce métal pour le tannage du cuir. En effet, les femmes portent plus fréquemment que les hommes des chaussures en cuir sans chaussettes, source possible d'une faible contamination externe.

Les deux cas d'exposition domestique au plomb découverts fortuitement à l'occasion de ce travail, montrent l'intérêt de la détermination du profil métallique dans les phanères qui apporte des informations complémentaires à la mesure ponctuelle de la plombémie. Les résultats de l'analyse des cheveux sont en cohérence avec une exposition remontant à environ 1 an chez la femme avec une décroissance de celle-ci liée au fait que c'est son époux qui a repris secondairement l'essentiel des travaux de décapage thermique. Ceci explique que la teneur dans les ongles de l'épouse soit plus élevée que celle mesurée dans les ongles de l'homme, la partie correspondant à l'exposition maximale de ce dernier n'étant pas encore accessible. Pour les cheveux, il est possible qu'une partie de la contamination externe n'ait pu être éliminée lors du lavage. Le dosage de la plombémie chez les deux sujets montre qu'il n'existe plus d'exposition significative pour la femme treize jours après les derniers prélèvements de phanères, la plombémie étant strictement

normale, alors que celle-ci est encore augmentée chez l'homme. Les concentrations en plomb dans la peinture d'une porte (2,6 %) et dans la peinture d'un volet (2,3 %), alors que la concentration maximale autorisée est de 0,5 %, confirme l'origine de l'exposition. Cette double observation montre que l'analyse des différents milieux, sang, urines, cheveux, ongles de la main et de pied, apporte des informations non contradictoires mais complémentaires sur la période d'exposition.

## Références

- Goullé JP, Mahieu L, Sausseureau E, Bouige D, Groenwont S, Lacroix C. Validation d'une technique de dosage multiélémentaire des métaux et métalloïdes dans les ongles par ICP-MS. Valeurs usuelles chez 130 sujets volontaires. *Ann Toxicol Anal.* 2007; 19(2): 125-134.
- Morton J, Mason HJ, Ritchie KA, White M. Comparison of hair, nails and urine for biological monitoring of low level inorganic mercury exposure in dental workers. *Biomarkers.* 2004; 9: 47-55.
- Goullé JP, Mahieu L, Bonneau L, Lainé G, Bouige D, Lacroix C. Validation d'une technique de dosage multiélémentaire des métaux et métalloïdes dans les cheveux par ICP-MS. Valeurs de référence chez 45 témoins. *Ann Toxicol Anal.* 2005; 17(2): 97-103.