

## **Remédiation/ Décontamination**

C. Mouvet, Brgm D3E/DIR, septembre 2018

### **Contexte**

Les mécanismes impliqués dans la contamination par la chlordécone (CLD) de toutes les composantes, y compris humaine, des écosystèmes antillais sont très nombreux et diversifiés. Bien que beaucoup d'entre eux restent insuffisamment connus, tenter d'ores et déjà de supprimer ou réduire les sources de la contamination est une des étapes à passer pour optimiser la gestion de la situation.

De par le mode d'application de la CLD et les propriétés de la molécule, le compartiment « sol » (le terme sol est utilisé ici par simplification : il doit être compris comme toute la zone racinaire et la zone non saturée sous-jacente) a été et reste la source principale de la CLD pour tous les autres compartiments des écosystèmes. Des travaux de recherche ont donc été menés sur cette matrice, mais elle n'est pas la seule à avoir retenu l'attention des chercheurs. L'eau destinée à la consommation humaine a également fait l'objet de recherches visant à optimiser les procédés permettant d'en retirer la CLD.

De manière simplificatrice, les procédés de décontamination de ces deux grands types de matrices naturelles peuvent être classés, selon le mécanisme principal impliqué, en deux types d'approche : biologique (biodégradation ou phytoremédiation) ou physico-chimique (réduction ou séquestration).

La majorité des études de ces dix dernières années ont été réalisées en conditions de laboratoire avec des milieux synthétiques simplifiés, en particulier pour l'approche de biodégradation. Les travaux en conditions réelles de terrain sont restés limités à l'approche physico-chimique appliquée à des sols de bananeraie.

### **Quelques travaux prospectifs**

La réflexion prospective menée en 2010 par un ensemble d'experts internationaux a identifié le procédé d'In Situ Chemical Reduction (ISCR) comme la voie la plus prometteuse de décontamination des sols (Clostre et al., 2010). Cette analyse a motivé les travaux menés sur le procédé d'ISCR, ou son principe de base, par le Brgm entre 2010 et 2018 pour le compte du Ministère de l'Environnement (Direction Générale de la Prévention des Risques), travaux dont les résultats sont présentés plus loin.

Un autre travail prospectif a traité la question : « En théorie, la CLD est-elle biodégradable ? ». Des calculs ont montré (Dolfing et al., 2012) qu'il n'y a pas d'empêchement thermodynamique aux réactions de minéralisation ultime ou de transformation partielle (e. g. déchloration) de la CLD, et que la quantité d'énergie libérée au cours de ces réactions devrait être suffisante pour permettre une croissance microbienne. Autrement dit, il n'y a pas d'impossibilité théorique à la dégradation microbienne de la CLD et, dans les sols antillais, elle serait donc plutôt limitée par des conditions environnementales. En effet, l'anoxie (absence d'oxygène), condition la plus favorable à une biodégradation de la CLD, ne prévaut pas dans les conditions environnementales des sols antillais. Des pistes pour modifier ces conditions et accélérer la dégradation naturelle de la CLD incluent la diminution temporaire de l'oxygénation des sols à partir de l'atmosphère, par légère compaction et forte irrigation du sol, ou la stimulation de la consommation d'oxygène par les microorganismes grâce à l'ajout de matières organiques facilement biodégradables (Macarie et al, 2016).

Par ailleurs, une publication scientifique inclut la comparaison des rapports massiques des concentrations en 5b-hydroCLD (un dérivé mono-déchloré de la CLD) et la molécule mère dans 800 sols antillais et dans 4 échantillons de formulations commerciales de CLD utilisées autrefois aux Antilles. Il y a en moyenne 25 fois plus de 5b-hydroCLD dans les sols que ce qui aurait pu y être apporté par les formulations commerciales. Ces résultats suggèrent donc une transformation naturelle partielle de la CLD en 5b-hydroCLD dans les sols de Martinique, avec toutefois un très faible taux apparent de conversion,  $\approx 2\%$  en 40 ans (Devault et al., 2017). Il se peut toutefois qu'existe un équilibre dynamique entre la formation de la 5b-hydroCLD et sa dégradation ultérieure en d'autres molécule non analysées. Par ailleurs, une partie de la 5b-hydroCLD formée peut avoir été entraînée par lixiviation. Ce taux de conversion est donc apparent, et peut-être sous-estimé.

D'autres réflexions prospectives ont sûrement été menées mais n'ont à ce stade pas fait l'objet de publications accessibles et ne sont pas citées ici.

## Développements analytiques

La structure chimique très particulière de la CLD lui confère des propriétés physico-chimiques spécifiques nécessitant des développements analytiques préalables à toute étude sur sa transformation/dégradation, même pour des matrices synthétiques simples et a fortiori pour des matrices environnementales, en particulier les sols.

Dans ce but, des techniques de quantification basées sur la GC/MS ont été développées et validées (Bristeau et al., 2014) avec e. g. l'emploi de  $^{13}\text{C}$ -chlordécone comme traceur (Martin-Laurent et al., 2014). Une attention particulière a également été apportée à l'analyse dans des matrices aqueuses telles que eaux de surface et boues de STEP en LC/MS (Cimetiere et al, 2014) ou par GC/MS pour des matrices simples utilisées dans des études en laboratoire sur la désorption de la CLD à partir de charbons actifs (Ranguin et al., 2017). Des travaux pour l'analyse de la CLD en SPME-GC/MS ont montré le potentiel de cette méthode pour des matrices eaux, sols et végétaux (Soler et al, 2014).

Tout récemment, une méthode analytique (Compound Specific Isotope Analysis) de suivi du fractionnement isotopique du carbone de la CLD a été développée pour des milieux liquides. Elle montre des signatures de fractionnement isotopique distinctes selon que la dégradation est microbiologique ou chimique (Chevallier et al., 2018). Moyennant adaptation aux sols (protocole d'extraction à partir de 20 – 200 g de sol nécessaires pour atteindre la limite de détection de l'analyse de CLD par CSIA), ce nouvel outil serait très utile dans le contexte environnemental où il pourrait mettre en lumière une dégradation difficile à prouver par les moyens actuels (Devault et al., 2017) et donner des indices quant aux mécanismes privilégiés opérants.

## Phytoremédiation

Le recours à des végétaux pour décontaminer des sols chargés en CLD ou réduire le transport de la CLD à partir de ces sols est resté jusqu'ici très limité.

En considérant la phytoextraction (d'autres mécanismes peuvent être envisagés, e. g. la stimulation de la biodégradation dans la rhizosphère), deux verrous subsistent.

Tout d'abord l'identification de plantes, locales pour éviter d'éventuelles invasions, dont le taux de transfert sol/plante soit suffisamment élevé pour avoir un impact significatif sur les niveaux de contamination. Les taux de transfert mesurés dans l'ensemble des végétaux cultivés étudiés (Clostre et al., 2014, 2015, 2016 ; Woignier et al., 2012, 2016) sont trop faibles pour envisager une décontamination significative des sols par ces plantes. Si d'autres végétaux ont peut-être un plus fort potentiel d'accumulation mais il reste à tester leurs réelles capacités dans toute une série de conditions climatiques, pédologiques et culturelles représentatives des milieux naturels. A titre

d'exemple, dans le cas de deux espèces de *Miscanthus*, 1 cycle de croissance ne permet d'extraire que 0,03 % de la masse de CLD ajoutée extemporanément à un sol limono-argileux pour simuler une contamination de 1 mg de CLD/kg de sol sec (Liber et al, 2018).

Le second verrou concerne la gestion des matières végétales aériennes et souterraines contaminées récoltées : aucun procédé adapté à la CLD ne semble disponible à ce jour.

⇒ ***aucune preuve opérationnelle de phytoremédiation par phytoextraction n'est actuellement disponible pour la CLD***

## Biodégradation de la CLD

Cette voie potentielle de décontamination a été étudiée, exclusivement en laboratoire, pour deux matrices : très majoritairement des milieux synthétiques liquides (avec éventuellement une certaine charge solide), et des sols réels.

Milieux synthétiques liquides avec *Archaea* en conditions de méthanogénèse

Un méthaniseur de laboratoire inoculé avec une quantité connue de boue méthanogène a été alimenté en continu pendant 81 jours avec un milieu de culture contenant 2 mg CLD/L sous forme dissoute et les éléments nutritifs nécessaires au processus de méthanisation (sources de C, N, P, S, métaux traces). Un abattement de plus de 99% de la CLD et de la CLD-5b-hydro entre l'entrée et la sortie du réacteur a été obtenu dès le début de l'alimentation en CLD. Cet abattement n'est associé qu'à l'apparition d'une monohydro-CLD (dérivé déchloré de la CLD) dont la concentration représente à peine 0,2 % en moles de la CLD apportée au réacteur. Le très fort abattement en CLD observé est donc lié à un phénomène très efficace d'adsorption sur la biomasse (Macarie et al., 2014), non à une dégradation.

Une des sources d'*Archaea* méthanogènes disponibles gratuitement aux Antilles est donc capable en conditions de laboratoire de déchlorer la CLD en milieu liquide, mais le taux de déchloration est si faible qu'il est illusoire de penser utiliser ces procaryotes pour faire de la bio-remédiation dans les sols. Ces résultats suggèrent toutefois que la déchloration de la CLD pourrait avoir lieu dans les environnements naturels des Antilles où des conditions favorables à la méthanogénèse peuvent se mettre en place (sédiments de mangroves ou de marais, sédiments marins), à condition que ces environnements soient régulièrement alimentés en CLD pour qu'un processus d'enrichissement des populations bactériennes actives sur la CLD ait pu avoir lieu.

Milieux synthétiques liquides avec souche fongique en conditions aérobies

A partir d'un andosol très contaminé (35,4 mg de CLD/kg de sol), une seule des 103 souches fongiques isolées après une phase d'enrichissement de 14 mois est capable de se développer en conditions de laboratoire sur un milieu de culture avec de la CLD comme seule source de carbone. Cette souche est capable de ne plus rendre détectable, après filtration du milieu de culture, que 60 % de la  $^{14}\text{C}$ -CLD initiale (1,5 mg  $\text{L}^{-1}$ ). Cet effet est attribué principalement à de la sorption sur la biomasse et non à une dégradation vu que le  $^{14}\text{CO}_2$  formé ne représente que 1,2 % de la  $^{14}\text{C}$ -CLD initiale et qu'une relation linéaire est démontrée entre la biomasse impliquée et la masse de CLD fixée (Merlin et al., 2014).

Milieux synthétiques liquides avec des bactéries en conditions anaérobies

Il s'agit ici du domaine ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études.

De nombreuses expériences en cultures liquides ainsi qu'en microcosmes ont été menées en exploitant au maximum la diversité microbienne présente dans des sols de Guadeloupe contenant de la CLD, des sols et sédiments contaminés par d'autres micropolluants organo-chlorés, et des boues des bassins aérobies et anaérobies de la station d'épuration d'Evry (Fig. S2, Chaussonnerie et al.,

2016). Plusieurs consortia de bactéries, ainsi que des bactéries anaérobies facultatives (*Citrobacter*) placés sous atmosphère 98/2 % N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, en présence de Na<sub>2</sub>S, dans un milieu minéral tamponné à pH 7,5 avec comme source de carbone du pyruvate, conduisent au bout d'une centaine de jours à l'extinction complète du signal obtenu en GC/MS pour la CLD initialement présente à 50 mg/L (Fig. 4, Chaussonnerie et al., 2016). Cette « disparition » de la CLD s'accompagne de l'accumulation d'un dérivé principal, C<sub>9</sub>Cl<sub>5</sub>H<sub>3</sub>, et de deux dérivés mineurs, une monohydrochlordécone (C<sub>10</sub>Cl<sub>9</sub>HO) et un composé ayant perdu six atomes de chlore, C<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (Chaussonnerie et al., 2016). L'analyse des génomes des bactéries isolées ainsi que les métagénomes des consortia obtenus n'ont pas permis d'identifier de gènes codant des enzymes homologues à des deshalogénases (enzymes ayant la propriété de retirer des halogènes, comme le chlore, des squelettes carbonés) connues.

Outre les trois métabolites précédemment mentionnés, d'autres hydrochlordécones ainsi qu'un autre composé en C<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub>H<sub>4</sub> ont été détectés en GC/MS au cours des essais de dégradation microbiologiques menées sur la période 2010-2016 (Chaussonnerie et al., 2016). Un suivi par LC-MS des consortia et bactéries isolées dégradant la CLD a montré la formation concomitante de quatre autres métabolites chlorés polaires (deux C<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> et deux C<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>). Un travail de production, de purification et d'élucidation structurale des principaux métabolites a alors été mis en œuvre. L'utilisation de réactions chimiques simulant des mécanismes biologiques (biomimétiques) de dégradation de la CLD a permis d'obtenir les mêmes métabolites que ceux observés lors des dégradations microbiologiques. Le développement de protocoles de purification et l'utilisation d'outils analytiques tels que la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire ont permis l'obtention de quelques mg de ces principaux métabolites purs et l'identification de leur structure chimique (Chevallier et al, 2017).

Au total, trois familles de métabolites ont été décrites (certains de ces métabolites ayant perdu jusqu'à 7 des 10 chlores de la CLD). Deux de ces familles sont particulièrement intéressantes car elles contiennent un noyau indène attestant de l'ouverture de la cage bishomocubane de la CLD. L'obtention des métabolites de la CLD avec une très grande pureté et en masse suffisante (plusieurs dizaines de mg) est très importante car elle permet i) d'étudier la toxicité de ces métabolites, ii) de voir si à partir de cette 1<sup>re</sup> phase de dégradation une minéralisation complète de la chlordécone peut être obtenue et iii) de les rechercher et les caractériser dans différentes matrices environnementales.

Certains de ces métabolites viennent d'être mis en évidence dans des échantillons de sols et eaux des Antilles Françaises (Chevallier, Della-Negra et al., 2018), démontrant dans ces milieux l'existence d'une dégradation naturelle de la CLD en des métabolites très éloignés structurellement de la CLD. Bien qu'un bilan quantitatif de l'efficacité de cette dégradation soit actuellement impossible et que les modalités de sa stimulation éventuelle restent totalement à prospecter, son existence peut modifier les solutions envisageables pour dépolluer les systèmes naturels antillais.

Des travaux en cours dans une autre équipe confirment la capacité qu'ont des communautés microbiennes issues de boues de STEP à biodégrader complètement la CLD. Lors de la biodégradation de la CLD, une augmentation concomitante de la C<sub>9</sub>Cl<sub>5</sub>H<sub>3</sub> est observée. Le principal dérivé de la CLD formé par l'ISCR (voir plus bas), une CLD -1Cl est également biodégradée, et un abattement significatif de la CLD -3Cl est mesuré (Hellal et al, 2018). Les produits issus de la dégradation de la CLD -1Cl et la CLD -3Cl sont en cours d'identification ainsi que l'identification des bactéries impliquées dans ces réactions.

**⇒ la biodégradation bactérienne de la CLD dans des milieux liquides simplifiés avec des conditions de laboratoire anaérobies optimisées pour l'expression des mécanismes microbiens est possible. Un ensemble de produits dérivés est formé, dont certains avec l'ouverture de la cage bishomocubane de la molécule. L'applicabilité de cette méthodologie à des sols reste à démontrer.**

#### Sols réels en conditions aérobies de laboratoire

Les résultats publiés proviennent d'expérimentations menées avec des microcosmes d'andosol d'une bananeraie (2 mg de CLD /kg de sol sec dans l'horizon A étudié, 0,25 mg/kg pour l'horizon B), tamisé à < 2 mm et placés en conditions aérobies avec ajout d'une solution de  $^{14}\text{C}$ -CLD dans l'acétone simulant une dose normale d'application correspondant à 20 mg de CLD /kg de sol sec. Au maximum, 4,4 % (en soustrayant la valeur du témoin stérilisé) de la dose initiale de  $^{14}\text{C}$ -CLD sont minéralisés après 215 jours, sans détection de métabolite déchloré. La décroissance d'un facteur 10 de la vitesse de minéralisation au cours de l'incubation suggère que l'activité des organismes impliqués est, pour des raisons qui restent à élucider, très limitée (Fernandez-Bayo et al., 2013).

**⇒ avec un mode opératoire optimisé, la biodégradation de la CLD dans un andosol en conditions aérobies de laboratoire est extrêmement limitée.**

#### Sols réels en conditions anaérobies de laboratoire

Les résultats, non encore publiés, des travaux en microcosmes de sols et sédiments contaminés de Guadeloupe incubés en conditions anaérobies depuis 7 ans seront présentés au colloque « Chlordécone Santé – Environnement ». Ils montrent une diminution de la concentration en CLD et la formation de produits dérivés avec différents niveaux de déchloration, sans ou avec perte d'un atome de carbone. Les communautés microbiennes sont également caractérisées.

**⇒ des perspectives semblent se dessiner pour la biodégradation de la CLD dans des sols en conditions anaérobies de laboratoire.**

#### Approche physico-chimique pour la transformation ou la séquestration de la CLD

Cette approche a été suivie en laboratoire pour des eaux ou des solutions aqueuses avec ajout d'un solvant organique, et en laboratoire et en conditions réelles de terrain pour des sols.

##### Eau déminéralisée ou ultra-pure et matrice aqueuse avec ajout de solvant

Les travaux sont menés en conditions de laboratoire (e. g. eau distillée ou ultra-pure, pH = 5 ou 7, agitation contrôlée) en vue d'applications ultérieures aux eaux destinées à la consommation humaine.

Une lampe à mercure à haute pression permet en 5 h d'éliminer presque complètement la CLD à 1 mg/L dans de l'eau déminéralisée, avec notamment formation d'une hydrochlordécone (Cruz-González et al., 2018).

Les mécanismes impliqués dans la fixation de la CLD par des charbons actifs générés à partir de bagasse de canne à sucre et dans la désorption subséquente par voie chimique ont été étudiés (Durimel et al., 2013 ; Ranguin et al., 2017). Des charbons actifs innovants, porteurs de nanoparticules de Fe(0), ont fait preuve de leur efficacité (Rana et al., 2017), de même qu'un matériau hybride charbon actif/vitamine B12 (Ranguin, 2015). D'autres travaux montrent le potentiel des cyclodextrines, seules ou greffées sur un charbon actif (CA), pour améliorer, par rapport au CA seul, l'efficacité de la fixation de la CLD à partir d'eau ultrapure (Rana et al., 2016).

Dans une solution éthanolique de CLD à 10 mg/L, l'ajout de vitamine B12 réduite par le Zn(0) permet de faire disparaître 90 % de la CLD en 20 minutes, avec la production d'un dérivé pentachloroindène,  $\text{C}_9\text{Cl}_5\text{H}_3$  (Ranguin et al., 2017).

**⇒ l'élimination de la CLD dans les eaux destinées à la consommation humaine, notamment par des charbons actifs spécifiques, peut être améliorée**

Décontamination des sols en laboratoire par ISCR et test sur une matrice aqueuse  
Le dispositif expérimental consistait en des mésocosmes en acier (matériau choisi pour éviter les phénomènes de sorption de la CLD sur des surfaces plastiques) contenant 80 kg de chacun des 3 principaux types de sols antillais, ramenés dans les laboratoires orléanais du Brgm et maintenus à 27 °C et à une teneur en eau aux alentours de 90 % de la capacité au champ.

Six cycles consistant chacun en 3 semaines de conditions réductrices suivies par 1 semaine de conditions oxydantes ont été mis en œuvre, avec l'ajout de 2 % (poids sec de l'amendement/poids sec du sol sur l'épaisseur traitée) de Daramend® (60 % de matière organique végétale et 40 % de fer zéro valent microscopique) à chaque début de cycle. Un complément de 3 % de fer zéro valent (FZV) et de zinc zéro valent a été ajouté au début des 3 premiers cycles. A la fin de ces 6 mois de traitement, la concentration en CLD a baissé de 74% dans le nitisol, 71 % dans le ferralsol et 22 % dans l'andosol. Onze produits de transformation déchlorés de la CLD, de mono- (CLD -1Cl) à penta-déchloré (CLD -5Cl), ont été identifiés. Aucun ne s'est accumulé au cours de l'expérience et six des sept tests d'écotoxicité mis en œuvre (*Vibrio fischeri*, avec le test Microtox, un crustacé d'eau douce, *Daphnia magna*, un rotifère d'eau douce, *Brachionus calyciflorus*, germination et croissance d'une monocotylédone, *Avena sativa* et d'une dicotylédone, *Brassica napus*) n'ont montré aucune différence entre les sols traités et les témoins non traités (Dictor et al., 2011 ; Mouvet et al., 2012, 2017).

Pour commencer à élucider les mécanismes, en particulier le rôle de FZV, impliqués dans ces résultats prometteurs, un système expérimental beaucoup plus simple a été étudié, une eau dopée en CLD en solution dans l'acétone.

Des pots de 40 ml d'eau distillée dopée avec 100 mg/l de CLD en solution dans l'acétone et 0,2 g de FZV ont été suivis en laboratoire pendant 30 j, les échantillons d'eau étant analysés par UPLC/MS. Dès le 14<sup>e</sup> jour, la totalité de la CLD a été transformée en 14 dérivés auxquels de 1 à 5 atomes de chlore ont été remplacés par de l'hydrogène (Belghit et al., 2015). Ces dérivés sont les mêmes que ceux observés suite au traitement ISCR des sols réels en laboratoire. Le FZV, et la très forte chute associée du potentiel d'oxydo-réduction, jouent donc très probablement un rôle majeur dans les résultats obtenus sur les sols en laboratoire. Cette hypothèse a été largement prise en compte lors du passage à la phase de validation de terrain.

**⇒ le procédé d'ISCR, adapté aux conditions de laboratoire, permet de baisser de 74 – 71 % la concentration en CLD dans un nitisol et un ferralsol, de 22 % dans un andosol, et forme des dérivés avec moins d'atomes de chlore que la CLD (dérivés déchlorés). Le Fer Zéro Valent joue un rôle prépondérant dans le procédé.**

Décontamination de sols par ISCR en conditions réelles de plein champ dans des bananeraies de Martinique (Mouvet et al., 2016 a).

Quatre types d'amendement destinés à provoquer la chute du potentiel redox du sol, principal moteur du procédé d'ISCR, ont été testés. Le produit commercial Daramend®, un Daramend commercial « à façon » à base de bagasse, un mélange bagasse - Fer Zéro Valent (FZV) réalisé avec de la bagasse locale, et du FZV seul avec 2 granulométries différentes (« fin » et « grossier »). Les doses d'application étaient de 6 % (recommandation Jim Mueller, ex Adventus, l'expert le plus coutumier de l'ISCR) pour les 3 amendements avec de la matière organique, et 4 % (compromis choisi par le Brgm entre coût et efficacité escomptée) pour le FZV seul. Une légère compaction du sol est réalisée après l'incorporation des amendements, puis une irrigation régulière est appliquée. La condition témoin n'a reçu aucun amendement et n'a pas été compactée mais a été irriguée comme les modalités traitées. Ces opérations ne mettent en œuvre que du machinisme standard disponible

dans les bananeraies. Pour l'application de la poudre de FZV, le port de lunettes et d'un masque de protection respiratoire de type FFP2 est recommandé.

#### *Nitisol*

L'essai sur nitisol (0,7 mg CLD/kg de sol sec) mené sur une durée de 3 mois a montré une diminution de la concentration en CLD dans toutes les modalités traitées, avec des taux d'abattement de 11 % pour le Daramend bagasse, 35 % pour le Daramend standard, 43 % pour bagasse + FZV, 54 % pour le FZV « grossier » et 69 % pour le FZV « fin ». Des produits de transformation ayant perdu jusqu'à 4 Cl sont mesurés dans le sol, le principal dérivé étant une monohydro CLD (CLD -1Cl) qui ne montre pas de tendance à l'accumulation dans le sol pendant la durée de l'expérience. Aucune évolution significative des concentrations en CLD n'est observée dans le témoin et aucun produit déchloré de la CLD n'y apparaît. Un 2<sup>e</sup> essai indépendant sur une parcelle adjacente, plus contaminée en CLD, mené avec seulement les traitements par le FZV a montré exactement les mêmes résultats, avec des taux d'abattement de l'ordre de 70 % et la prépondérance des 4 mêmes produits déchlorés (une CLD -5Cl a pu être détectée, probablement à cause du niveau de contamination initial plus élevé).

Une étude agronomique (partenariat CIRAD - BRGM – IRD) sur l'ensemble des modalités traitées par ISCR a été effectuée. Une modalité supplémentaire de traitement, séquestration de la CLD par ajout de 10 % de compost, a été mise en place pour comparer ce procédé à l'ISCR.

Sur le plan purement agronomique, on observe que l'implantation des 3 cultures (radis, concombre, patate douce), lancée quelques semaines après la fin des traitements par ISCR, a globalement été satisfaisante pour tous les traitements. Pour les concombres, une mortalité des plants > 80 % a été observée sur la parcelle « FZV seul ». Un meilleur contrôle de l'irrigation (voir plus loin) est probablement nécessaire à la réussite de l'implantation des concombres après ce type de traitement. La croissance et le développement des plants ont été favorisés par l'apport de compost. Ces deux paramètres agronomiques ont été impactés négativement pour les radis et patates douces par les apports de bagasse qui ont probablement engendré une faim d'azote.

En ce qui concerne les concentrations en CLD des produits récoltés, pour les radis, les traitements « Daramend standard », « Bagasse + FZV », « Compost » et « FZV seul » ont permis de baisser significativement la concentration en CLD par rapport aux témoins et de la faire passer en dessous de la Limite Maximale de Résidus en vigueur lors de l'étude (LMR, 20 µg/kg de matière fraîche), limite que dépassent les radis du sol non traité. Pour les concombres, quatre modalités (Daramend standard, Daramend bagasse, bagasse + FZV et compost ; pour rappel, la mortalité des plants repiqués dans la modalité FZV seul ne permet pas de connaître l'effet qu'aurait eu ce traitement sur les teneurs en CLD des concombres) donnent des fruits qui présentent des niveaux de CLD à la fois < LMR et < un des deux témoins. Pour les patates douces, le traitement « Bagasse + FZV » conduit à des concentrations moyennes en CLD significativement plus faibles que les témoins et inférieures à la LMR.

#### *Sol alluvionnaire*

Tous les résultats physico-chimiques obtenus en plaine du Lamentin dans une bananeraie au sol alluvionnaire plus contaminé ( $1,9 \pm 0,3$  mg CLD/kg sol sec) que le nitisol confirment de manière remarquablement similaire ceux obtenus dans les essais précédents sur nitisol : jusqu'à 61 % de diminution de la concentration en CLD et une CLD -1Cl comme principal produit de transformation formé. Le niveau maximum de déchloration est plus élevé, avec une penta-hydroCLD (CLD -5Cl) mesurée avec certitude et deux produits susceptibles d'être de la CLD -7Cl.

La partie agronomique effectuée en serre avec des cultures de radis et concombres confirme la baisse très significative des concentrations en CLD dans les radis cultivés sur les sols traités. Par rapport à la LMR, la consommation de ces radis redevient possible alors qu'elle ne l'est pas à partir

des radis cultivés sur le sol témoin. Contrairement à l'essai en plein champ, aucun problème de mortalité des concombres n'a été observé : une meilleure irrigation est peut-être la cause de ce succès. Tous les concombres, y compris ceux cultivés sur le sol non traité, ayant des concentrations en CLD < LMR, l'effet positif de l'ISCR n'est pas aussi spectaculaire que pour les radis mais il est toutefois assez net.

Quel que soit le type de sol, le coût estimé du traitement par 4% de FZV est de 170 00 €/ha. Il est principalement dû au coût de la matière première utilisée (Mouvet et al., 2016 a).

**⇒ appliqué en conditions réelles de terrain, le procédé d'ISCR permet de baisser de 60 – 70 % la concentration en CLD dans un nitisol et un sol alluvionnaire, avec des effets positifs sur les concentrations en CLD dans les végétaux cultivés après le traitement. Le coût du procédé est de l'ordre de 170 k€/ha. Les questions du devenir dans l'environnement, de l'accumulation dans les produits cultivés, de la toxicité et écotoxicité des produits de dégradation formés par ISCR ont été étudiées et leurs résultats sont présentés ci-après.**

## Propriétés des dérivés déchlorés formés par ISCR

La formation par réduction chimique de produits de transformation dont le noyau carboné reste celui de la CLD pose la question du devenir environnemental et des impacts sanitaires de ces dérivés. Trois aspects ont été étudiés : sorption/désorption, prise par les plantes, toxicité.

Sorption/désorption (Mouvet et al., 2016 b)

Un des mécanismes prépondérants dans l'entraînement par l'eau de contaminants présents dans les sols est celui de la sorption/désorption. Pour le sol alluvionnaire qui avait été traité par ISCR en conditions réelles de terrain (voir ci-dessus, Mouvet et al., 2016 a), des travaux ont été menés en laboratoire par la méthode des pots fermés (batch) et par un essai de lixiviation.

La sorption de la CLD (Kf, coefficient de sorption calculé par l'équation de l'isotherme de Freundlich, entre 63 et 169 selon le sol) est plus forte d'un facteur 4,5 à 6 que celle de la CLD -1 Cl, elle-même plus forte d'un facteur 19 à 37 que celle de la CLD-3 Cl. Au maximum, la différence de Kf entre la CLD et la CLD-3 Cl est d'un facteur 169 en faveur de la CLD. Les résultats obtenus en phase de désorption montrent une forte hystérèse (« effet mémoire ») pour la CLD alors que la CLD -1Cl ne montre pas d'hystérèse (la très faible sorption de la CLD-3Cl n'a pas permis l'étude de sa désorption). Les pourcentages de désorption obtenus après une phase de mise en contact avec du CaCl<sub>2</sub> sont de 5 à 8 fois plus forts pour la CLD -1Cl que pour la molécule mère.

L'essai de lixiviation avec un rapport liquide/solide de 2 montre que la somme des concentrations molaires de toutes les substances lixiviées à partir des sols traités par ISCR est nettement inférieure à la concentration de CLD lixiviée à partir du sol témoin.

**⇒ les dérivés déchlorés de la CLD formés par ISCR ont un potentiel d'entraînement par l'eau plus important que celui de la CLD, leur transfert vers les eaux doit donc être étudié. La masse totale de CLD et dérivés entraînée par de l'eau en laboratoire à partir d'un sol traité par ISCR est toutefois inférieure à celle entraînée à partir du sol non traité (le bilan global en termes de flux est donc en faveur des sols traités par ISCR).**

Transfert sol – plantes (Mouvet et al., 2016 c)

Le potentiel gain sanitaire lié à la baisse des concentrations en CLD des produits consommés doit prendre en compte la présence possible dans ces produits des dérivés de la CLD. Après des mises au point analytiques spécifiques, les dérivés de la CLD dont des étalons analytiques étaient disponibles ont été quantifiés dans les extraits de plantes générés pour les études agronomiques réalisées en conditions réelles de plein champ sur nitisol de bananeraie (cf ci-dessus).



La concentration totale molaire en CLD + produits dérivés dans les plantes cultivées sur les sols traités,  $C_T$ , est inférieure de 32 % à 73 % (selon le traitement) à celle mesurée dans le témoin pour les patates douces, et inférieure de 20 % à 40 % au témoin pour les concombres. En prenant l'hypothèse d'une toxicité de la CLD -1 CI équivalente à celle de la molécule mère, l'impact sanitaire lié à la consommation humaine de ces deux légumes pourrait donc être diminué suite au traitement des sols par ISCR.

Pour le radis par contre, la  $C_T$  est égale au témoin dans 2 cas sur 6, inférieure de 25 ou 54 % dans 2 cas, et supérieure de 20 ou 60 % dans les 2 derniers cas. L'effet sanitaire positif potentiel de l'ISCR sur la consommation de radis cultivés sur des parcelles traitées, moins constant que pour la patate douce et le concombre, n'est donc pas systématique.

Pour avancer dans l'estimation des bénéfices apportés par l'ISCR en termes d'impact sanitaire lié à la consommation de produits végétaux, il faudra disposer de données sur l'effet des produits déchlorés ingérés via le vecteur végétal.

**⇒ les dérivés déchlorés de la CLD formés par ISCR se retrouvent dans les plantes cultivées mais la somme des concentrations en CLD et dérivés reste généralement plus faible dans les sols traités par ISCR que dans le sol témoin non traité.**

Toxicité *in vitro* (Mouvet et al., 2016 d)

La génotoxicité et la mutagénicité (test d'Ames sur *Salmonella typhimurium* et test d'induction de micronoyaux sur cellules TK6 d'une lignée lymphoblastoïde humaine) ainsi que les propriétés angiogéniques (formation du réseau capillaire de cellules endothéliales primaires humaines) de la CLD -1CI et la CLD -3CI formées par ISCR ont été comparées *in vitro* à celles de la molécule mère.

Les deux dérivés déchlorés ne montrent aucune activité génotoxique ou mutagène, et ont une cytotoxicité de 10 à 20 fois plus faible que celle de la CLD. Dans l'essai d'angiogenèse, pour 2 des 3 concentrations testées, les longueurs des microvaisseaux formés par les cellules endothéliales sont significativement plus faibles pour la CLD -3CI que pour la molécule mère. Aucune différence statistiquement significative n'est observée entre la CLD -1CI et la CLD (Legeay et al., 2018 ; Mouvet al., 2016).

Toxicité *in vivo* (Mouvet et al., 2018)

La démarche expérimentale spécifique mise en place par l'équipe INSERM UMR 1066 CNRS 6021 MINT d'Angers consistait à créer un modèle animal de tumeur de prostate humaine, gaver quotidiennement ces animaux à différentes doses, suivre des paramètres physiologiques des animaux, rechercher la présence de tumeurs métastatiques, et mesurer l'aire des néovaisseaux par immunomarquage. Les concentrations en CLD, CLD -1CI, CLD -3CI et CLD -4CI dans le sérum ont été mesurées, après mises au point analytiques spécifiques, par le LABERCA, École Nationale Vétérinaire, Agroalimentaire et de l'Alimentation, Nantes-Atlantique.

Les déchloration successives (-1, -3, -4 CI) de la CLD réduisent la croissance tumorale et la vascularisation des tumeurs, la diminution de l'effet proangiogénique par rapport à la CLD étant statistiquement significative pour la CLD -1CI et très significative pour la CLD -3CI et la CLD -4CI (Mouvet et al., 2018). On peut donc penser que l'effet cancérigène des dérivés déchlorés de la CLD sera réduit. Des investigations plus poussées seraient nécessaires pour élucider les mécanismes moléculaires par lesquels la déchloration de la CLD réduit ses effets cancérogènes et pro-angiogéniques.

**⇒ les 3 principaux dérivés déchlorés de la CLD formés par ISCR montrent, pour toute une batterie de tests *in vitro* et *in vivo*, une moindre toxicité que celle de la CLD**

## Une alternative à la décontamination : la séquestration

La séquestration de la CLD présente dans les sols, suite à l'incorporation préalable de matières organiques exogènes, a pour objectif de limiter le transfert de CLD vers l'eau et les cultures.

### *Effets de l'apport de matières organiques sur la contamination de l'eau*

Des microcosmes contenant un andosol avec 4,7 mg CLD/kg sol sec auquel 5% de compost (poids sec de compost/poids sec de sol) riche en matière humique et à décomposition lente ont été incorporés, ont été incubés en laboratoire pendant 18, 19, 30, 45, et 82 jours. La concentration en CLD extraite après 45 j par lixiviation avec de l'eau ultra-pure est réduite d'un facteur 3 par rapport au témoin sans ajout de compost (Woignier et al., 2012 a et b). Pour un nitisol avec 0,9 mg de CLD/kg sol sec, la même expérience montre une diminution plus forte, facteur 7, et plus rapide, 28 j suffisant pour atteindre l'effet maximal (Clostre et al., 2014).

### *Effets de l'apport de matières organiques sur la contamination des cultures*

Le transfert sol/cultures a été suivi en laboratoire pour un légume racine (radis), un légume-fruit (concombre) et un légume-feuilles (laitue) à partir d'un andosol contenant 3,3 mg de CLD/kg sol sec. Grâce à l'apport de 5% (poids sec/poids sec) d'amendement organique (Végéthumus®) laissés incubés dans le sol pendant 60 jours avant le semis ou repiquage, le transfert de CLD sol/cultures est diminué, par rapport au sol non traité, d'un facteur 2 pour le concombre, 4 pour la laitue et 15 pour le radis (Woignier et al., 2012 a ; Woignier et al., 2013). La réduction plus importante de la contamination du radis s'explique par le mécanisme de transfert de la CLD qui se fait préférentiellement par contact (Woignier et al., 2012 b). Pour les andosols, la microstructure caractérisée par la présence d'argiles allophanes avec une distribution fractale de pores de petite taille favorise intrinsèquement le piégeage de la CLD (Woignier et al., 2016) et la rend moins disponible qu'à partir d'autres sols antillais, nitisol et ferralsol, pour le transfert vers les plantes (Woignier et al., 2012 b). L'ajout de matières organiques entraîne une fermeture de la porosité des agrégats d'argile, piégeant la CLD et diminuant ainsi sa disponibilité pour les transferts sol/plantes (Woignier et al., 2018).

Pour un nitisol contenant 0,69 mg de CLD/kg sol sec, l'apport de 5% d'amendement organique (Végéthumus®) incubés dans le sol pendant 30 jours avant le semis ou repiquage en plein champ permet de diminuer, par rapport au sol non traité, le transfert de CLD sol/cultures d'un facteur 1,5 pour le radis et 1,6 pour le concombre. Une dose plus faible d'apport de compost, 1, 1 %, n'apporte par contre aucun effet significatif (Clostre et al., 2014).

L'ajout de matière organique pour séquestrer la CLD dans les sols présente différents avantages agronomiques : il restaure (si besoin) les sols, accroît le rendement et réduit le temps de culture. D'autre part, ce procédé n'a pas les désavantages des procédés de décontamination classiques (chimiques, biodégradation) qui peuvent conduire à une détérioration des propriétés du sol mais aussi à l'apparition de produits de dégradation dont la nocivité est mal connue. Enfin, il est facile à mettre en œuvre pour les agriculteurs et ne présente pas de risque sanitaire pour l'utilisateur.

Il présente par contre l'inconvénient d'une durée d'efficacité limitée par la vitesse de dégradation du compost utilisé : la durée d'observation des effets positifs est actuellement limitée à quelques mois (en laboratoire : 3 mois de culture, Woignier et al., 2013 ; en plein champ : 28 j pour le radis, durée de culture du concombre non précisée; Clostre et al., 2014 b). Un maintien des effets positifs peut donc nécessiter des ajouts répétés de 5 % de ces matières organiques exogènes, dont les effets agronomiques à moyen et long terme sont pas mal connus, la dose d'application maximale recommandée par le producteur du compost utilisé étant de 1.1 % (Clostre et al., 2014 b).

Le coût de mise en œuvre du procédé, estimé à 95 000 €/ha par application de 5 % de Vegethumus (190 000 €/ha pour les travaux menés en comparaison directe avec l'ISCR, où la dose d'application était de 10 %) est principalement dû au coût de la matière première utilisée. Il est du même ordre de grandeur que le coût du traitement par ISCR (Mouvet et al., 2016).

**⇒ la séquestration de la CLD dans les sols par ajout de compost réduit l'entraînement de la CLD par l'eau et la contamination des végétaux cultivés. La durabilité de ces effets positifs reste à déterminer, de même que d'éventuels effets agronomiques négatifs à moyen terme. Le coût du procédé varie entre 95 et 190 k€/ha.**

## Perspectives générales

Toute une série de perspectives de recherche et développement peuvent naturellement être identifiées pour la remédiation/décontamination des systèmes naturels antillais contaminés par la CLD. L'accent sera mis ici uniquement, sans prétention à l'exhaustivité, sur les perspectives en vue de la mise à disposition de techniques de remédiation applicables à grande échelle pour décontaminer ou limiter les transferts de CLD dans les écosystèmes terrestres antillais.

**Phytoextraction** : une étude prospective étayée du potentiel de cette méthode, y compris la gestion des biomasses produites, reste à effectuer avant de passer à une éventuelle phase de test sur les plantes sélectionnées.

**Biodégradation** : les résultats encourageants obtenus en conditions anaérobies dans des milieux de culture en laboratoire doivent être confrontés à la réalité des matrices à décontaminer, les sols. Une 1<sup>re</sup> phase de travaux en micro-/mésocosmes de laboratoire devra permettre d'apporter une preuve de faisabilité, à valider ensuite en conditions réelles de terrain.

**Elimination de la CLD dans les eaux destinées à la consommation humaine** : une analyse technico-économique des procédés ou substrats développés est à mener en concertation avec des opérateurs susceptibles de mettre en œuvre ces développements.

**Décontamination des sols par ISCR** : en gardant le principe d'un procédé basé sur des couples d'oxydo-réduction, des voies de réduction du coût doivent être prospectées. L'emploi combiné de FZV et surfactant mérite d'être testé. Une expérimentation de terrain relative au transfert sol/plantes est à réaliser sur un andosol traité.

**Séquestration de la CLD dans les sols par ajout de compost** : la durabilité des effets positifs mesurés doit être quantifiée et l'absence d'effets négatifs suite à des apports répétés doit être vérifiée.

**Tous domaines confondus** : l'identification des dérivés de la CLD formés par les diverses approches et la mise à disposition de plusieurs dizaines (voire centaines de mg) de chacun d'entre eux avec une pureté ≥ 90% est à réaliser. Des expérimentations avec de la <sup>14</sup>C-CLD sont à mener pour permettre l'établissement de bilans de masse. Les propriétés environnementales et toxicologiques des dérivés formés doivent être déterminées. Les questions du devenir dans l'environnement, de l'accumulation dans les produits cultivés, de la toxicité et écotoxicité des produits de dégradation doivent être étudiées systématiquement.

## Remerciements

Cette note a été rédigée grâce au soutien financier apporté au projet PIVOTS par la Région Centre - Val de Loire (programme ARD 2020 et CPER 2015-2020) et le ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (CPER 2015-2020 et la subvention de service public au Brgm). Cette opération est

cofinancée par l'Union européenne. L'Europe s'engage en région Centre-Val de Loire avec le Fonds Européen de Développement Régional.

L'auteur de cette note remercie S. Gaspard, D. Le Paslier, H. Macarie, F. Martin-Laurent, P. L. Saaidi et T. Woignier pour leurs apports synthétiques qui ont servi de base à la rédaction des parties en lien avec leurs travaux.

### Références bibliographiques

- Belghit, H., Colas, C., Bristeau, S., Mouvet C. & Maunit B., 2015. Liquid chromatography – high-resolution mass spectrometry for identifying aqueous chlordecone-hydrate dechlorinated transformation products formed by reaction with zero-valent iron. *Int. J. Env. Anal. Chem.*, 95 (2), 93 - 105. DOI 10.1080/03067319.2014.994615.
- Bristeau S., Amalric L. & Mouvet C., 2014. Validation of chlordecone analysis for native and remediated French West Indies soils with high organic matter content. *Anal Bioanal Chem.*, 406 (4), 1073-1080.
- Chaussonnerie S, Saaidi PL, Ugarte E, Barbance A, Fossey A, Barbe V, Gyapay G, Bröls T, Chevallier M, Couturat L, Fouteau S, Muselet D, Pateau E, Cohen GN, Fonknechten N, Weissenbach J, Le Paslier D. Microbial Degradation of a Recalcitrant Pesticide: Chlordecone. *Front Microbiol.* 2016 Dec 20;7:2025. doi: 10.3389/fmicb.2016.02025. eCollection 2016. PubMed PMID: 28066351; PubMed Central PMCID: PMC5167691.
- Chevallier ML. Etude de la dégradation biologique et chimique d'un pesticide persistant : la chlordécone, 320 pages, Thèse, 2017. <https://www.biblio.univ-evry.fr/theses/2017/2017SACLE033.pdf>.
- Chevallier ML, Cooper M, Kümmel S, Barbance A, Le Paslier D, Richnow HH, Saaidi PL, Adrian L. Distinct Carbon Isotope Fractionation Signatures during Biotic and Abiotic Reductive Transformation of Chlordecone. *Environ Sci Technol.* 2018 Mar 20;52(6):3615-3624. doi: 10.1021/acs.est.7b05394. Epub 2018 Mar 6. PubMed PMID: 29473745.
- Chevallier ML, Della-Negra O et al., en préparation, 2018.
- Cimetiere, N., Giraudet, S., Papazoglou, M., Fallou, H., Amrane, A., & Le Cloirec, P. (2014). Analysis of chlordecone by LC/MS–MS in surface and wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 849-856.
- Clostre F., Lesueur-Jannoyer M., Cabidoche Y.-M. (2010) - Conclusions de l'Atelier « Remédiation à la pollution par la chlordécone aux Antilles ». 32 p. Disponible à <http://www.observatoire-eau-martinique.fr/les-outils/base-documentaire/conclusions-de-l2019atelier-abremediation-a-la-pollution-par-la-chlordecone-aux-antillesbb>
- Clostre F., Letourmy P., Turpin B., Carles C., Lesueur Jannoyer M. 2014 a. Soil type and growing conditions influence uptake and translocation of organochlorine (chlordecone) by cucurbitaceae species. *Water, Air and Soil Pollution*, 225 (ID 2153) : 11 p.
- Clostre F., T. Woignier, L. Rangon, P. Fernandes, A. Soler, M. Lesueur-Jannoyer, 2014 b. Field validation of chlordecone soil sequestration by organic matter addition. *J. Soils Sediments* 14 (1), 23- 33. DOI 10.1007/s11368-013-0790-3
- Clostre, F., Letourmy P, Lesueur-Jannoyer M, 2015. Organochlorine (chlordecone) uptake by root vegetables. *Chemosphere* 118, 96-102.
- Clostre F., Lesueur Jannoyer M, Gaude JM, Carles C, Cattan P, Letourmy P. 2016. From soil to plants: crop contamination by chlordecone. In : Lesueur Jannoyer Magalie (ed.), Cattan Philippe (ed.), Woignier Thierry (ed.), Clostre Florence (ed.). Crisis Management of Chronic Pollution: Contaminated Soil and Human Health. Boca Raton : CRC Press, Urbanization, Industrialization and the Environment Series, Chap10: 131-142.
- Cruz-González, G. Julcour, C. , Chaumat, H. Bourdon, V Ramon-Portugal, F., Gaspard, S. Jáuregui-Haza, U.J. Delmas, H., 2018. Degradation of chlordecone and beta-hexachlorocyclohexane by

- photolysis, (photo-)fenton oxidation and ozonation, *Journal of Environmental Science and Health*, 53, 121-125. doi=10.1080/03601234.2017.1388682
- Devault D.A., Laplanche C., Pascaline H., Bristeau S., Mouvet C., Macarie H. (2017). Natural transformation of chlordecone into 5b-hydrochlordecone in French West Indies soils: statistical evidence for investigating long-term persistence of organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 81-97, DOI: 10.1007/s11356-015-4865-0 (<http://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:010066130>).
- Dictor M.C., Mercier A., Lereau L., Amalric L., Bristeau S., Mouvet C., avec la collaboration de Auger P., Béchu E., Breeze D., Touzelet S., Tris H. et Henry B. (2011) – Décontamination de sols pollués par la chlordécone. Validation de procédés de dépollution physico-chimique et biologique, étude des produits de dégradation et amélioration de la sensibilité analytique pour la chlordécone dans les sols. Rapport final. BRGM/RP-59481-FR, 201 p., 70 fig., 42 tabl., 6 ann. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-59481-FR.pdf>
- Dolfing J., Novak I., Archelas A., Macarie H. (2012). Gibbs free energy of formation of chlordecone and potential degradation products: implications for remediation strategies and environmental fate. *Environmental Science & Technology*, 46, 8131-8139. DOI: [10.1021/es301165p](http://www.documentation.ird.fr/hor/PAR00009222) (<http://www.documentation.ird.fr/hor/PAR00009222>).
- Durimel, S. Altenor, R. Miranda-Quintana, P. Dumesnil, U. Jauregui-Haza, R. Gadiou, S. Gaspard, 2013. pH dependence of chlordecone adsorption on activated carbons and role of adsorbent physico-chemical properties. *Chemical engineering journal*, 229, 239-249
- Fernández-Bayo, J.D., Saison, C., Voltz, M., Disko, U., Hofmann, D., Berns, A.E., 2013. Chlordecone fate and mineralisation in a tropical soil (andosol) microcosm under aerobic conditions. *Sci. Tot. Environ.* 463–464, 395–403.
- Hellal J., Bristeau S., A. Mauffret, Crampon M. et Jouliau C. (2018) – Biodégradation de la chlordécone et deux de ses produits de dégradation issus de l'ISCR. Rapport final. BRGM/RP-68153-FR, 38 p., 20 fig., 5 tabl.
- Legeay S., Billat P. A., Clere N., Nesslany F., Bristeau S., Faure S., Mouvet C., 2018. Two dechlorinated chlordecone derivatives formed by in situ chemical reduction are devoid of genotoxicity and mutagenicity and have lower proangiogenic properties compared to the parent compound. *Env. Sci. Poll. Res.*, 25 (15), 14313- 14323. DOI 10.1007/s11356-017-8592-6.
- Liber Y., Létondor C., Pascal-Lorber, S., Laurent, F. (2018). Growth parameters influencing uptake of chlordecone by *Miscanthus* species. *Science of the Total Environment*, 624, 831-837.
- Macarie H., Labrousse Y., Amic A., Soler A., Bristeau S., Mouvet C. (2014). Devenir de la chlordécone en conditions méthanogéniques. *44e congrès du Groupe Français des Pesticides*, 26-29 mai 2014, Schoelcher, Martinique, France ( <http://www.manioc.org/fichiers/V14184>).
- Macarie H., Novak I., Sastre-Conde I., Labrousse Y., Archelas A., Dolfing J. (2016). Theoretical approach of chlordecone biodegradation. *In: Crisis Management of Chronic Pollution: Contaminated Soil and Human Health*, M. Jannoyer, P. Cattani, T. Woignier, F. Clostre (Eds.), CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 191-209. (<http://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:010068391>).
- Martin-Laurent F., Sahnoun M.M., Merlin C., Vollmer G., Lübke M. (2014) Detection and quantification of chlordecone in contaminated soils from the French West Indies by GC-MS using the <sup>13</sup>C<sup>10</sup>-chlordecone stable isotope as a tracer. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21: 4928-4933.)
- Merlin C., Devers M., Crouzet O., Heraud C., Steinberg C., Mougin C., Martin-Laurent F. (2014). Characterization of chlordecone-tolerant fungal populations isolated from long-term polluted tropical volcanic soil in the French West Indies. *Environ Sci Pollut Res.*, 21 (7), 4914 – 4927. DOI 10.1007/s11356-013-1971-8,.
- Mouvet C., Bristeau S. (2012) – Décontamination de sols pollués par la chlordécone. Métabolites et écotoxicité générés par le procédé d'In-Situ Chemical Reduction – Daramend®. Rapport final. BRGM/RP-61414-FR. 58 p., 33 fig., 13 tabl. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-61414-FR.pdf>

- Mouvet C., Collet B., Gaude J. M., Bristeau S., Rangon L., Lesueur-Jannoyer M., Jestin A., avec la collaboration de Senergues M., Belghit H., Placide S., Clostre F., Marville E., Woignier T., Labrousse Y., Soler A. (2016 a) - Décontamination par *In Situ* Chemical Reduction d'un nitisol et d'un sol alluvionnaire pollués par la chlordécone. Résultats physico-chimiques et agronomiques. Rapport final. BRGM/RP-65462-FR, 188 p., 61 ill., 61 tabl., 1 ann. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-65462-FR.pdf>
- Mouvet C., Crouzet C., Bristeau S., Decouchon E., Breeze D. (2016 b) - Sorption et désorption de la chlordécone et de deux de ses produits de dégradation formés par déchloration réductive. Rapport final. BRGM/RP-65357-FR, 34 p., 6 fig., 10 tabl. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-65357-FR.pdf>
- Mouvet C. et Bristeau S. (2016 c) - Comparaison du transfert sol-plantes entre la chlordécone et ses produits de dégradation formés par déchloration réductive. Rapport final. BRGM/RP-65275-FR, 50 p., 11 fig., 15 tabl. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-65275-FR.pdf>
- Mouvet C., Nesslany F., Lobez F., Legeay S., Faure S. (2016 d) – Comparaison de la toxicité cellulaire de la chlordécone et de deux de ses dérivés déchlorés formés par réduction chimique. Rapport final. BRGM/RP-65592-FR. 64 p., 5 fig., 14 tab. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-65592-FR.pdf>
- Mouvet C, Dictor M-C, Bristeau S, Breeze D., Mercier A., 2017. Remediation by chemical reduction in laboratory mesocosms of three chlordecone-contaminated tropical soils. *Environ Sci Pollut Res.* 24, 25500–25512. doi: 10.1007/s11356-016-7582-4.
- Mouvet C., Alabed Alibrahim E., Billat P. A., Faure S., Legeay S., Clère N., Bichon E., Guiffard I. et Bristeau S. (2018) - Comparaison des propriétés proangiogéniques in vivo de la chlordécone et de trois de ses dérivés déchlorés formés par réduction chimique. Rapport final. BRGM/RP-66893-FR. 40 p., 12 fig., 4 tab. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-66893-FR.pdf>
- Rana, V. K., R. Kissner, S. Gaspard and J. Levalois-Grützmacher, 2016. Cyclodextrin as a Complexation Agent in the Removal of Chlordecone from Water, *Chemical engineering journal*, 293, 82-89.
- Rana, V. K., Kissner, R., Jauregui-Haza, U. , Gaspard, S., Levalois Grützmacher, J., 2017. Enhanced chlordecone (Kepone) removal by FeO-nanoparticle loaded activated carbon, *Journal of environmental chemical engineering*, 1608-1617.
- Ranguin, R., Durimel, A., Karioua, R., Gaspard, S., 2017. Study of chlordecone desorption from activated carbons and subsequent dechlorination products formation by reduced cobalamin, *Environmental Science and Pollution Research*, (24) 25488-25499.
- Ranguin, R., 2015. Optimisation de la quantification de la chlordécone et mise au point d'un processus de dégradation par des matériaux hybrides charbons actifs-cobalamine. Thèse de doctorat de l'université des Antilles, Soutenue le 10 décembre 2015. <https://emea01.safelinks.protection.outlook.com/?url=https%3A%2F%2Fwww.theses.fr%2F2015ANTI0015&data=02%7C01%7Cc.mouvet%40brgm.fr%7Cbdd44441a2094f92d01d08d5e7166c04%7C9610f79254fa49639560a8a822cba6d7%7C1%7C0%7C636669005843748142&amp;sdata=jKEVisqO5kbZ886MHLF%2FNFOq70wuLCuQFYbDS%2FhEsP8%3D&reserved=0>
- Soler, A., Lebrun, M., Labrousse, Y., & Woignier, T. (2014). Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for quantitative determination of chlordecone in water, plant and soil samples. *Fruits*, 69(4), 325-339.
- Woignier T, Soler A, Fernandes P, Lesueur Jannoyer M., 2012 a. Sequestration of chlordecone in the porous structure of an andosol and effects of added organic matter: an alternative to decontamination. *European Journal of Soil Science*, doi: 10.1111/j.1365-2389.2012.01471.X
- Woignier T, Clostre F., Macarie H., Jannoyer, M., 2012 b. Chlordecone retention in the fractal structure of volcanic clay. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 224-230.
- Woignier T., P. Fernandes, A. Soler, F. Clostre, C. Carles, L. Rangon, M. Lesueur-Jannoyer, 2013. Soil microstructure and organic matter: keys for chlordecone sequestration, *Journal of Hazardous Materials*, 262 (2013) 357–364 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.070>

C:\Users\g.auverlot\Desktop\Chlordécone\_rapport final avec annexes\Annexes\_Remédiation\_final.doc

- Woignier T, Clostre F, Fernandes P, Rangon L, Soler A, Lesueur Jannoyer M. 2016 Compost addition reduces porosity and pesticide transfer in soil microstructure. *Environ Sci Pollut Res*, 23(1) 98-108. DOI 10.1007/s11356-015-5111-5.
- Woignier T, Clostre F, Fernandes P, Soler A, Rangon L, Sastre-Conde MI, Jannoyer ML. 2018. The pesticide chlordécone is trapped in the tortuous mesoporosity of allophane clays. *Environmental Science and Pollution Research*, doi: 10.1007/s11356-017-9370-1, 25 (22), 21350-21361.