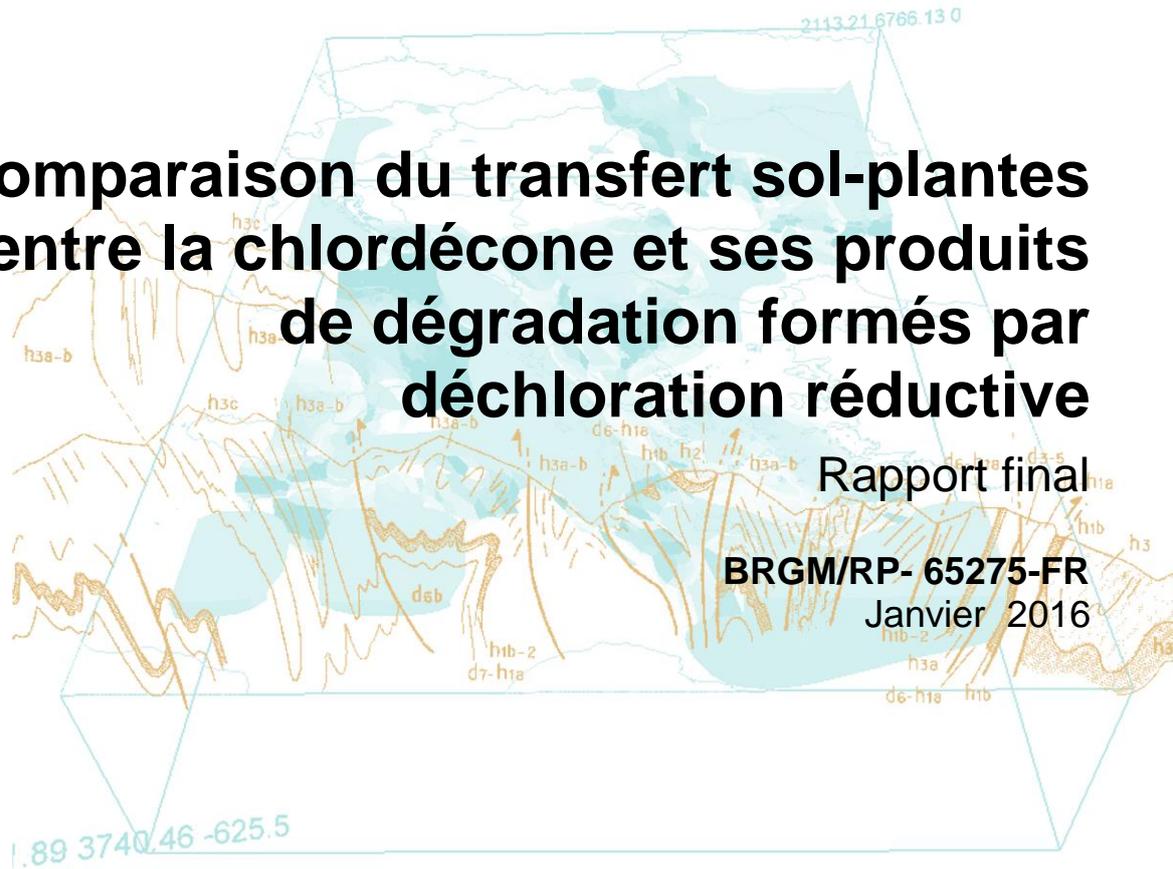




Comparaison du transfert sol-plantes entre la chlordécone et ses produits de dégradation formés par déchloration réductive



Rapport final

BRGM/RP- 65275-FR

Janvier 2016



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Comparaison du transfert sol-plantes entre la chlordécone et ses produits de dégradation formés par déchloration réductive

Rapport final

BRGM/RP- 65275-FR

Janvier 2016

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2015

C. Mouvet et S. Bristeau

Vérificateur :

Nom : Bataillard P.

Fonction : Responsable scientifique
de programme

Date : 11/12/2015

Signature :



Approbateur :

Nom : DUPRAZ S.

Fonction : Responsable d'Unité
D3E/BGE

Date : 16/01/2016

Signature :



Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots-clés : Transfert, Sol, Plantes, Chlordécone, Produits de dégradation, Monohydrochlordécone, Trihydrochlordécone, Radis, Concombre, Patates douces.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Mouvet C. et Bristeau S. (2016) - 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.

Synthèse

Lors d'une étude spécifique menée entre janvier 2014 et septembre 2015, le procédé de décontamination des sols par In Situ Chemical Reduction (ISCR) avait été appliqué dans deux parcelles de bananeraie en Martinique. Trois plantes avaient été cultivées sur des parcelles témoins non traitées et des parcelles où divers amendements susceptibles d'entraîner la déchloration réductive de la chlordécone (CLD) avaient été appliqués. Cette validation du procédé incluait l'étude du transfert du sol vers les plantes de la CLD et deux de ses produits de transformation, le chlordécol (CLDOH : CLD dont la fonction cétone a été transformée en fonction alcool) et une monohydroCLD (5b-CLD ; CLD dont le chlore sur le carbone en position 5b a été remplacé par un hydrogène). Ces deux dérivés de la CLD ne sont toutefois pas formés par l'ISCR. Une étude complémentaire devait donc être menée pour comparer le transfert sol-plantes de la CLD et ses dérivés spécifiquement formés lors de l'ISCR.

À partir des extraits de radis, concombres et patates douces analysés par le Laboratoire de la Drôme pour la CLD, le CLDOH et la 5b-CLD, les 13 produits de transformation de la CLD connus pour être formés lors de l'ISCR ont été analysés au BRGM. Vu la possibilité d'interférences dues à la matrice végétale, des tests analytiques ont d'abord été effectués pour s'assurer de la validité des résultats obtenus au BRGM pour la CLD et le CLDOH. L'emploi de traceurs marqués CLD-C13 et CLDOH-D1 montre que l'extrait végétal a un net effet de matrice pour l'analyse de la CLD et du CLDOH. Cet effet matrice n'est toutefois pas plus marqué que dans les sols. Des tests supplémentaires ont été menés par la méthode des ajouts dosés pour 3 autres dérivés de la CLD : une monohydroCLD (5a-CLD), une trihydroCLD (CLD dont 3 chlores ont été remplacés par un hydrogène mais dont on ne connaît pas les carbones où ces substitutions ont eu lieu) et une tétrahydroCLD. Les droites d'étalonnage montrent une nette différence de réponse selon la substance et selon l'extrait végétal. Toutes les substances pouvant être quantifiées dans les extraits végétaux l'ont donc été à partir de droites d'étalonnage par ajouts dosés. Pour les 10 autres produits de transformation de la CLD formés par ISCR, faute d'étalons analytiques, seule une présence éventuelle peut être déterminée.

Le type de sol ayant fait l'objet du traitement ISCR, nitisol pour la parcelle Eole, sol alluvionnaire pour la parcelle Union, n'influence pas la typologie de produits dérivés présents dans les plantes. La 5a-CLD, principal produit de transformation de la CLD formé par ISCR, est quantifiée systématiquement dans les trois plantes cultivées sur les parcelles traitées. La 5a,6-CLD (CLD - 2 Cl) est détectée dans tous les végétaux cultivés sur les parcelles traitées, mais au niveau de traces seulement. Il en est de même pour une autre dihydroCLD dont les positions des carbones déchlorés ne sont pas connues. Une tri-hydroCLD (CLD - 3 Cl) est détectée dans la plupart des extraits végétaux des parcelles traitées et atteint un niveau quantifiable dans des extraits de radis cultivés sur les parcelles traitées par le fer zéro valent seul. Les concentrations de cette CLD-3Cl sont très inférieures à celles de la CLD et de la 5a-CLD. Des traces d'une tétrahydroCLD sont détectées dans 8 des 60 extraits analysés.

Des dérivés de la chlordécone qui auraient été formés au sein même du végétal ont été recherchés par quatre techniques différentes de détection. Aucun produit différent de ceux préalablement identifiés dans les sols et eaux des sols n'a été détecté dans les extraits végétaux. Il semble donc que le métabolisme végétal ait, sur la transformation de la chlordécone et ses dérivés déchlorés, un effet négligeable par rapport à celui obtenu suite au traitement du sol par ISCR.

Les concentrations en 5a-CLD dans les plantes cultivées sur des sols traités sont inférieures à celles de la CLD dans 17 cas sur 20 et supérieures à la CLD dans les autres cas. Dans le

seul cas où la CLD-3Cl a pu être quantifiée dans une plante, sa concentration est inférieure à celle de la CLD. La diminution des concentrations en CLD dans les plantes ne s'accompagne donc pas d'une assimilation équivalente des dérivés déchlorés dont les concentrations sont la plupart du temps supérieures, parfois nettement, à celles du CLDOH qui est lui-aussi quantifié dans tous les extraits.

Pour mieux comparer les substances entre elles, il faut toutefois tenir compte des rapports de concentrations [dérivé]/[molécule mère] dans les sols sur lesquels ont été cultivés les végétaux. Dans ce but, un « facteur d'enrichissement », F, peut être calculé par le rapport entre le ratio de concentrations dérivé/molécule mère dans les plantes et ce même ratio dans les sols, p. ex., $F = ([5a\text{-CLD}]_{\text{plantes}} / [\text{CLD}]_{\text{plantes}}) / ([5a\text{-CLD}]_{\text{sols}} / [\text{CLD}]_{\text{sols}})$.

Pour la 5a-CLD et le chlordécol, les facteurs d'enrichissement sont toujours nettement supérieurs à 1. Pour la 5a-CLD, la moyenne des F est de 5,7, le maximum est de 12,1 et le coefficient de variation est de 88 %. Pour le CLDOH, le F moyen est de 2,8 avec un maximum de 4,7 et un coefficient de variation de 78 %. Bien que ces facteurs soient très variables entre plantes et entre traitements, il apparaît que les plantes étudiées assimilent de manière préférentielle la 5a-CLD et le CLDOH par rapport à la CLD à partir du sol dans les conditions expérimentales de l'étude. Cette assimilation préférentielle est très probablement due aux différences de propriétés physico-chimiques (e. g. solubilité dans l'eau, sorption par le sol) entre molécules.

Vu que les plantes étudiées sont capables d'assimiler des produits de transformation de la CLD formés par ISCR, la question se pose de l'impact sanitaire de ces produits déchlorés présents dans ces végétaux, en plus du chlordécol qui ne résulte pas de l'ISCR.

La concentration totale 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 5a-CLD équivalente à celle de la molécule mère, l'impact sanitaire lié à la consommation humaine de ces deux légumes serait 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 est donc moins constant que pour la patate douce et le concombre.

Pour avancer dans l'estimation des bénéfices éventuels apportés par l'ISCR en termes d'impact sanitaire, il sera absolument nécessaire de disposer de données sur la toxicité et l'écotoxicité des dérivés déchlorés de la CLD formés par ISCR.

Des travaux restent également à mener sur la mobilité dans l'environnement des dérivés déchlorés de la CLD formés par l'ISCR. Le risque de contamination des eaux souterraines ou superficielles par ces molécules est un des aspects à étudier en priorité.

Sommaire

1. Introduction	9
2. Matériel et méthodes.....	11
2.1. SÉLECTION DES EXTRAITS DE VÉGÉTAUX POUR ANALYSE DE LA CHLORDÉCONE ET SES DÉRIVÉS DÉCHLORÉS FORMÉS PAR LE PROCÉDÉ D'ISCR.....	11
2.2. ANALYSES DANS LES EXTRAITS VÉGÉTAUX DE LA CHLORDÉCONE ET SES DÉRIVÉS FORMÉS PAR ISCR	12
2.2.1. Utilisation de traceurs marqués pour quantifier l'effet de matrice dans les extraits végétaux.....	12
2.2.2. Prise en compte des effets matrices par la méthode des ajouts dosés	13
2.3. ANALYSES DANS LES EXTRAITS VÉGÉTAUX DE PRODUITS DE DÉGRADATION DE LA CHLORDÉCONE AUTRES QUE CEUX IDENTIFIÉS DANS LES SOLS ET EAUX DU SOL	14
2.3.1. Choix des échantillons	14
2.3.2. Préparation des extraits et méthodes d'analyse.....	15
2.4. ANALYSES DE LA CHLORDÉCONE ET SES DÉRIVÉS DÉCHLORÉS DANS LES SOLS.....	16
2.5. MISE EN RELATION DES RÉSULTATS DANS LES PLANTES AVEC CEUX DANS LES SOLS	16
3. Résultats et discussion	17
3.1. EFFET DE MATRICE DANS LES EXTRAITS VÉGÉTAUX MESURÉ PAR L'EMPLOI DE TRACEURS MARQUÉS	17
3.2. PRISE EN COMPTE DES EFFETS MATRICES DANS LES EXTRAITS VÉGÉTAUX PAR LA MÉTHODE DES AJOUTS DOSÉS.....	20
3.3. CONCENTRATIONS EN CHLORDÉCONE ET DÉRIVÉS DANS LES PLANTES.....	24
3.3.1. Substances identifiées au préalable dans les sols et eaux des sols.....	24
3.3.2. Recherche de produits de dégradation de la chlordécone autres que ceux identifiés dans les sols et eaux du sol	36
3.4. TAUX DE TRANSFERT SOL- PLANTES.....	42
4. Conclusion.....	45
5. Bibliographie	47

Liste des figures

Figure 1 : Photographies d'extraits de radis, concombre et patate douce fournis par le laboratoire de la Drôme.	12
Figure 2 : Photographies des 15 extraits de patate douce et % d'effet matrice ($EM (\%) = 100 * (1 - (\text{aire de la substance dans l'extrait} / \text{aire dans la solution standard}))$) mesuré pour la CLD et le CLD-OH pour les différents types de traitement de sol dont proviennent les patates douces de la parcelle Eole. Les % d'EM sont donnés dans le même ordre que les photographies de gauche à droite. STD : solution étalon.	17
Figure 3 : Photographies des 15 extraits de radis et % d'effet matrice ($EM (\%) = 100 * (1 - (\text{aire de la substance dans l'extrait} / \text{aire dans la solution standard}))$) mesuré pour la CLD et le CLD-OH pour les différents types de traitement de sol dont proviennent les radis de la parcelle Eole. Les % d'EM sont donnés dans le même ordre que les photographies de gauche à droite. STD : solution étalon.	18
Figure 4 : Photographies des 12 extraits de concombres et % d'effet matrice ($EM (\%) = 100 * (1 - (\text{aire de la substance dans l'extrait} / \text{aire dans la solution standard}))$) mesuré pour la CLD et le CLD-OH pour les différents types de traitement de sol dont proviennent les concombres de la parcelle Eole. Les % d'EM sont donnés dans le même ordre que les photographies de gauche à droite. STD : solution étalon.	18
Figure 5 : Droites d'étalonnage de 5b-hydroCLD, CLD, CLDOH, 5a-CLD (CLD-1Cl), CLD-3Cl et CLD-4Cl obtenues par ajouts dosés effectués dans un extrait de radis de la parcelle Eole cultivé sur la modalité traitée par le Fer Zéro Valent seul.	20
Figure 6 : Droites d'étalonnage de 5b-hydroCLD, CLD, CLDOH, 5a-CLD (CLD-1Cl), CLD-3Cl et CLD-4Cl obtenues par ajouts dosés effectués dans un extrait de concombre de la parcelle Union cultivé sur la modalité témoin.	21
Figure 7 : Chromatogrammes de la chlordécone à 10,95 min dans un extrait de radis non traité (14,5 µg/kg ; en noir), traité par le Daramend standard (14,1 µg/kg ; en rouge) et traité par le Fer Zéro Valent seul (10,2 µg/kg ; en vert).	24
Figure 8 : Chromatogrammes de la 5a-CLD (= CLD-1Cl) à 10,47 min dans un extrait de radis non traité (< 2,5 µg/kg ; en noir), traité par le Daramend standard (10,2 µg/kg ; en rouge) et traité par le Fer Zéro Valent seul (9,7 µg/kg ; en vert).	25
Figure 9 : Chromatogrammes d'une dihydroCLD à 20,52 min dans un extrait de radis non traité (en noir), traité par le Daramend standard (en rouge) et traité par le Fer Zéro valent seul (en vert).	25
Figure 10 : Chromatogrammes d'une tétrahydroCLD (CLD-4Cl) à 9,56 min et de la CLD-3Cl à 9,40 min dans un extrait de radis non traité (en noir), traité par le Daramend standard (en rouge) et traité par le Fer Zéro Valent seul (en vert).	26
Figure 11 : Chromatogrammes de l'inconnu 4 (produit dérivé de la chlordécone mais dont le niveau de déchloration n'a pu être déterminé avec certitude) à 19,50 min dans un extrait de radis non traité (en noir), traité par le Daramend standard (en rouge) et traité par le Fer Zéro Valent seul (en vert).	26
Figure 12 : Superposition des 3 chromatogrammes pour le radis récolté sur sol non traité (témoin T en rouge), le radis récolté sur sol traité avec Daramend (D, en vert), et le radis récolté sur sol traité avec fer zéro valent (F, en orange).	36
Figure 13 : Superposition des 3 chromatogrammes d'extraits de patates douces récoltées sur sol non traité (témoin T, en rouge), récoltées sur sol traité avec Daramend (D, en vert) et récoltées sur sol traité avec fer zéro valent (F, en orange).	37
Figure 14 : Formule du benzenesulfonamide, N-butyl (CAS 3622-84-2).	38
Figure 15 : Superposition des 3 chromatogrammes d'extraits de radis récoltés sur sol non traité (témoin T, en rouge), récoltés sur sol traité avec Daramend (D, en vert) et récoltés sur sol traité avec fer zéro valent (F, en orange).	40

Figure 16 : Structure des produits de transformation de la CLD formés par réaction in vitro avec la vitamine B12 (repris de Schrauzer et Katz, 1978) et différents de ceux recherchés par la méthode MSMS ayant abouti aux résultats du tableau 2.....41

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Gammas de concentrations ajoutées pour chaque substance dans les 21 extraits végétaux choisis pour établir les droites d'étalonnage par ajouts dosés.....	14
Tableau 2 : Concentrations en chlordécone et dérivés déchlorés quantifiés dans les 9 extraits utilisés pour la recherche de produits de transformation spécifiques au métabolisme végétal.....	15
Tableau 3 : Descripteurs statistiques de l'effet matrice (%) mesuré pour la chlordécone-C13 dans les trois végétaux sans tenir compte de la modalité de culture.	19
Tableau 4 : Descripteurs statistiques de l'effet matrice (%) mesuré pour le chlordécol deutéré dans les trois végétaux sans tenir compte de la modalité de culture.	19
Tableau 5 : Descripteurs statistiques des pentes des droites d'étalonnage par la méthode des ajouts dosés obtenues pour chaque substance dans 3 réplicats indépendants d'extraits de patates douces cultivées sur un le nitisol de la parcelle Eole traité par le Daramend bagasse.....	21
Tableau 6 : Descripteurs statistiques des pentes des droites d'étalonnage par la méthode des ajouts dosés obtenues pour chaque substance sans distinguer la matrice végétale ou la modalité de traitement.....	22
Tableau 7 : Pentes des droites d'étalonnage (n = 108) obtenues par la méthode des ajouts dosés pour chaque substance dans 1 des 3 réplicats d'extraits de chaque matrice végétale, chaque type de traitement du sol et chacune des 2 parcelles tests, Eole et Union.	23
Tableau 8 : Descripteurs statistiques des concentrations (µg/kg poids frais) en CLD et ses 3 dérivés quantifiés dans au moins 1 échantillon de plante pour la parcelle Union.	27
Tableau 9 : Descripteurs statistiques des concentrations (µg/kg poids frais) en CLD et ses 3 dérivés quantifiés dans au moins 1 échantillon de plante pour la parcelle Eole.	28
Tableau 10 : Rapports dans les extraits de plantes cultivées en plein champ sur nitisol entre les concentrations (µmole/kg) des produits de transformation de la chlordécone ayant pu être quantifiées systématiquement et les concentrations en chlordécone.	29
Tableau 11 : Rapports entre les concentrations (µmole/kg) des produits de transformation de la chlordécone et les concentrations de la chlordécone dans les extraits de plantes et de sols pour les molécules ayant pu être quantifiées systématiquement lors de l'expérimentation sur nitisol.....	31
Tableau 12 : Descripteurs statistiques des rapports ($[5a-CLD]/[CLD]_{\text{plantes}} / [5a-CLD]/[CLD]_{\text{sols}}$) selon la culture et la modalité de culture.	32
Tableau 13 : Descripteurs statistiques des rapports ($[CLDOH]/[CLD]_{\text{plantes}} / [CLDOH]/[CLD]_{\text{sols}}$) selon la culture et la modalité de culture.	33
Tableau 14 : Somme des concentrations (µmole/kg frais) en CLD et ses 3 dérivés quantifiés dans au moins 1 échantillon de plante pour la parcelle Eole.	34
Tableau 15 : Somme des concentrations (µmole/kg frais) en CLD et ses 3 dérivés quantifiés dans au moins 1 échantillon de plante pour la parcelle Union.	35
Tableau 16 : Massifs isotopiques des ions moléculaires M ⁺ et des fragments correspondant à la perte d'un chlore pour la chlordécone et ses produits de dégradation déchlorés.	39
Tableau 17 : Paramètres analytiques utilisés pour la recherche des produits de dégradation de la CLD formés par réaction in vitro avec la vitamine B12.....	41

Transfert sol - plantes de la chlordécone et ses produits de dégradation
formés par déchloration réductive

Tableau 18 : Rapports des concentrations moyennes entre l'extrait de plantes (mg/kg) et l'extrait
de sol correspondant (mg/kg) pour les molécules ayant pu être quantifiées
systématiquement dans les parcelles traitées sur nitisol (parcelle Eole).43

1. Introduction

Les résultats de la validation du procédé d'In Situ Chemical Reduction (ISCR) sur des parcelles de bananeraie en Martinique ont montré que le procédé permettait de diminuer de 70 % la teneur totale en chlordécone (CLD) dans le sol (Mouvet *et al.*, 2015). Cette baisse de concentration s'accompagne de l'apparition de produits de transformation dont le niveau de déchloration varie entre 1 et 4. L'ISCR engendre également une baisse des concentrations en CLD dans des végétaux cultivés sur les parcelles après traitement, rendant certains propres à la consommation humaine alors que les témoins cultivés sur sol non traité dépassent la limite réglementaire de teneur en CLD. Toutefois, rien n'est connu quant au transfert du sol vers les plantes des dérivés de la CLD formés par l'ISCR.

Ces dérivés ont donc été analysés au BRGM dans les extraits de radis, concombres et patates douces analysés pour la CLD par le Laboratoire de la Drôme dans le cadre de la validation sur le terrain du procédé d'ISCR. Vu la possibilité d'interférences dues à la matrice végétale, des tests analytiques ont d'abord été effectués pour s'assurer de la validité des résultats. Une sélection des extraits des trois végétaux a ensuite été effectuée pour couvrir l'ensemble des modes de traitement d'ISCR qui avaient été appliqués aux sols *in situ*. Les résultats de ces analyses ont ensuite été mis en relation avec les résultats sur les échantillons de sols prélevés en même temps que la récolte des végétaux. L'ensemble de ces travaux permet de comparer la CLD et ses principaux produits déchlorés formés suite à l'ISCR quant à leur transfert du sol vers les plantes.

Ce travail a été confié au BRGM par le Bureau de la Prospective et de l'Évaluation des Données dans le cadre d'une action 2015 du programme de subvention MEDDE/BRGM.

2. Matériel et méthodes

2.1. SÉLECTION DES EXTRAITS DE VÉGÉTAUX POUR ANALYSE DE LA CHLORDÉCONE ET SES DÉRIVÉS DÉCHLORÉS FORMÉS PAR LE PROCÉDÉ D'ISCR

La validation du procédé de remédiation des sols par In Situ Chemical Reduction (ISCR) réalisée dans une étude antérieure impliquait deux parcelles de bananeraie en Martinique. La parcelle « Eole » est un nitisol typique. La parcelle « Union » est un sol alluvionnaire alimenté par un bassin où les nitisols prédominent. L'effet de l'ISCR sur la diminution des concentrations en CLD et la formation des dérivés déchlorés varie selon l'amendement mis en œuvre dans les 6 modalités testées :

1. Fer Zéro Valent « grossier » (30 % < 50 µm) seul (FZV grossier) ;
2. témoin sans amendement ;
3. Daramend standard ;
4. Daramend bagasse ;
5. Fer Zéro Valent « fin » (98 % < 50 µm) seul (FZV fin) ; parcelle Eole seulement ;
6. Bagasse + FZV.

En collaboration avec le CIRAD et avec un appui de l'IRD et du BRGM Martinique, tout un volet agronomique avait été ajouté à l'étude physico-chimique de validation du procédé d'ISCR.

Pour la parcelle Eole, 4 mois après la fin du traitement par ISCR, des semis ou repiquages de radis, concombres et patates douces avaient été effectués en plein champ sur toutes ces modalités, sauf FZV fin (la surface traitée était insuffisante pour tester les productions végétales). Cinq échantillons composites de toutes les productions végétales ont été récoltés à un stade de développement qui en permettrait la commercialisation.

Pour la parcelle Union, les cultures n'ont pu être réalisées en plein champ, le propriétaire souhaitant remettre la parcelle en bananeraie immédiatement après le traitement ISCR. Des masses appropriées des sols témoin et sols traités par le Daramend standard et le FZV seul (3 modalités) ont donc été transférées dans des bacs de culture sous serre au Campus Agro-environnemental Caraïbe (CAEC, ex PRAM, Pôle de Recherche Agro-environnementale de la Martinique). L'espace et le temps disponibles ont permis la récolte de radis et concombres, pas des patates douces.

Tous les échantillons récoltés sur les deux types de sols avaient été extraits et analysés par le Laboratoire de la Drôme (LDA 26) pour la chlordécone (CLD), la 5b-CLD et le chlordécol (CLDOH). Le LDA 26 a gracieusement envoyé au Brgm le reliquat de ces extraits, sous forme de la phase hexane utilisée dans son protocole d'extraction et d'analyses. Pour optimiser l'utilisation des moyens disponibles dans la présente étude, une sélection de ces extraits a été opérée en privilégiant la prise en compte de toutes les cultures et des deux types de sols plutôt que l'effet du stade de développement pour une culture donnée. Les résultats sur les sols montrent clairement l'absence de certains dérivés dans certaines modalités. Toutes les modalités cultivées ont toutefois été prises en compte car il ne fallait pas exclure l'hypothèse d'une bioaccumulation telle que les concentrations dans les végétaux atteignent un seuil détectable, voir quantifiable, sans que les limites de quantification dans les sols aient été atteintes.

Face aux problèmes de variabilités biologique et analytique, le choix a été fait d'analyser 3 extraits indépendants de chaque culture et modalité. Cette stratégie a abouti à analyser 24 extraits de radis ((5 modalités Eole + 3 modalités Union) x 3 réplicats), 15 extraits de patates douces (5 modalités Eole x 3 réplicats) et 21 extraits de concombres ((4 modalités Eole - la culture sur la modalité FZV seul n'a pas produit de fruit - + 3 modalités Union) x 3 réplicats).

2.2. ANALYSES DANS LES EXTRAITS VÉGÉTAUX DE LA CHLORDÉCONE ET SES DÉRIVÉS FORMÉS PAR ISCR

Les travaux antérieurs menés au BRGM s'étant limités aux analyses dans les sols et eaux, des vérifications analytiques ont dû être effectuées avant de procéder à l'analyse quantitative des extraits végétaux. En effet, dans ces matrices les éventuelles interférences lors de l'analyse des dérivés déchlorés de la CLD sont totalement inconnues.

L'analyse GC/MSMS est réalisée avec un système Bruker qui se compose d'un appareil de chromatographie gazeuse GC450 équipé avec un injecteur 1 177, un passeur d'échantillons Combi Pal (CTC) et un spectromètre de masse triple quadripôle 300MS. Les composés sont séparés sur une colonne 30 m, 0,25 mm de diamètre interne et contenant une phase de 0,25 µm de 100 % diméthylpolysiloxane (Rxi-1MS, réf 13323, Restek). La ligne de transfert est à 310 °C. La source d'ionisation en impact électronique est à 250 °C.

2.2.1. Utilisation de traceurs marqués pour quantifier l'effet de matrice dans les extraits végétaux

Le simple examen visuel des extraits fournis par le Laboratoire de la Drôme montre des différences notoires (couleur, dépôt solide) en fonction du végétal d'origine et du traitement de sol dont il provient (lettres a à c pour le radis, d à g pour le concombre, h à j pour la patate douce ; figure 1).

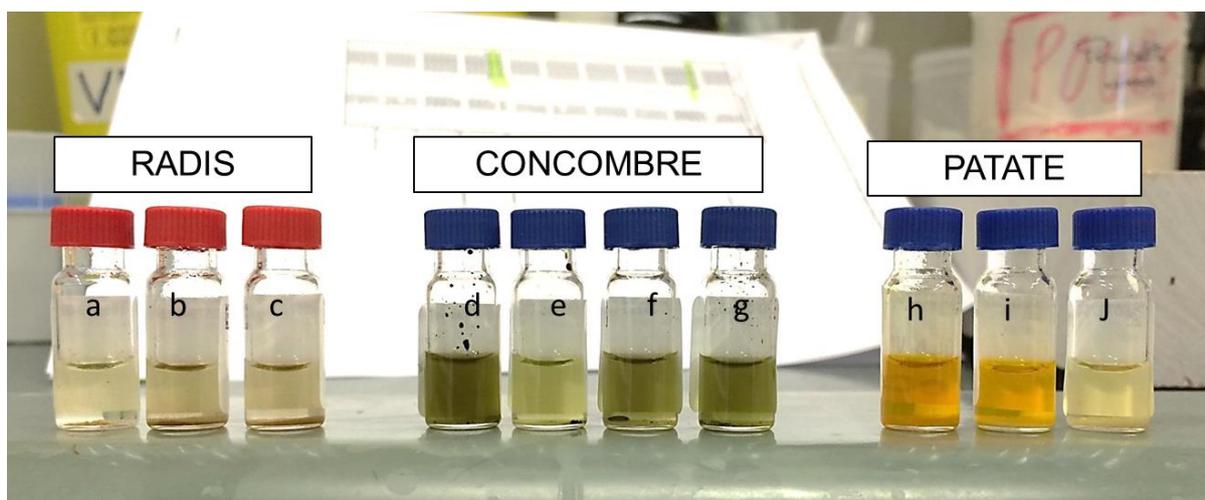


Figure 1 : Photographies d'extraits de radis, concombre et patate douce fournis par le laboratoire de la Drôme.

Une étude des effets que ces matrices pourraient avoir sur les mesures quantitatives de CLD et dérivés doit donc être effectuée. Le recours à des étalons marqués par un isotope est la meilleure manière de procéder car la substance marquée est absente de l'extrait d'origine et sa quantification n'est donc pas influencée par les teneurs présentes dans l'extrait. De plus, ces étalons marqués sont ceux dont les propriétés physico-chimiques sont les plus semblables à la substance que l'on étudie.

Pour la problématique de la CLD, les seuls étalons marqués sont la CLD-C13 (CLD uniformément marquée au C13) et le CLDOH-D1 (chlordécol avec 1 hydrogène remplacé par un deutérium). Les aires de pics d'une concentration connue (200 µg/L) de CLD-C13 et de CLDOH-D1 ont été comparées entre une solution standard et un ajout calculé pour générer également la concentration de 200 µg/L dans 3 réplicats d'extrait de chaque type de végétal et pour chacune des modalités d'ISCR. Cette concentration a été choisie car elle représente environ 10 fois la limite de quantification (LQ) et correspond à la concentration moyenne mesurée dans 6 extraits végétaux lors d'essais préalables. Elle s'est *a posteriori* révélée très proche de la moyenne générale mesurée sur 60 extraits, 228 µg/L.

L'effet matrice, EM (%), est calculé pour la CLD-C13 et le CLDOH-D1 par la formule :

$$EM (\%) = 100 * (1 - (\text{aire de la substance dans l'extrait} / \text{aire dans la solution standard}))$$

Pour la solution standard (STD), EM = 0 %.

La présente étude s'intéresse à d'autres dérivés de la CLD pour lesquels des étalons marqués ne sont pas disponibles. Pour ces substances, une étude spécifique par la méthode des ajouts dosés a donc été nécessaire.

2.2.2. Prise en compte des effets matrices par la méthode des ajouts dosés

Pour corriger les effets de matrice, la méthode des ajouts dosés est bien plus couramment utilisée que celle basée sur les traceurs marqués car elle peut être utilisée pour toute substance dont des étalons de pureté satisfaisante sont disponibles. Elle est toutefois beaucoup plus lourde à mettre en œuvre.

Des ajouts dosés de CLD, CLDOH, 5b-hydroCLD, 5a-hydroCLD (CLD-1Cl), CLD-3Cl et CLD-4Cl (les étalons de ces 3 dernières molécules formées par déchloration réductive ne sont disponibles qu'au Brgm) ont été effectués dans des extraits pour lesquels la CLD-C13 et le CLDOH-D1 avaient été utilisés. La lourdeur de la méthode des ajouts dosés a empêché sa mise en œuvre pour l'ensemble des 60 extraits disponibles. Toutefois, les 21 extraits choisis (parcelle de nitisol « Eole » et sol alluvionnaire « Union ») couvrent toutes les matrices végétales récoltées (patate douce, radis et concombre pour Eole ; radis et concombre pour Union) et les modalités de traitement (4 + 1 témoin pour Eole ; 2 + 1 témoin pour Union). Pour connaître la variabilité de l'effet matrice pour une même culture et modalité de traitement du sol, des ajouts dosés ont été effectués sur les 3 réplicats d'extraits végétaux d'une culture et modalité choisies au hasard (patates douces cultivées sur la parcelle Eole traitée par le Daramend bagasse).

Les droites d'étalonnage comporteront 4 valeurs : l'extrait sans ajout, l'extrait avec un 1^{er} ajout dosé égal à la concentration moyenne dans les échantillons, mesurée au préalable sans la méthode des ajouts dosés (X_0), l'extrait avec un 2^{ème} ajout correspondant à $2 * X_0$ et un 3^{ème} ajout égal à $3 * X_0$. Les gammes de concentrations ainsi ajoutées dans l'extrait pour chaque substance sont données au Tableau 1.

Substance	Gamme de concentrations (µg/L) ajoutée dans l'extrait
CLD	0 - 450
5a-CLD	0 - 180
5b-CLD	0 - 180
CLD-3CI	0 - 90
CLD-4CI	0 - 90
CLDOH	0 - 90
CLD-C13	200
CLDOH-D1	200

Tableau 1 : Gammes de concentrations ajoutées pour chaque substance dans les 21 extraits végétaux choisis pour établir les droites d'étalonnage par ajouts dosés.

2.3. ANALYSES DANS LES EXTRAITS VÉGÉTAUX DE PRODUITS DE DÉGRADATION DE LA CHLORDÉCONE AUTRES QUE CEUX IDENTIFIÉS DANS LES SOLS ET EAUX DU SOL

Les mécanismes physico-chimiques impliqués dans l'ISCR appliqué aux sols ne sont pas les seuls à pouvoir engendrer des produits de dégradation de la chlordécone. La capacité de la vitamine B12 à déchlorer *in vitro* la CLD et à casser certaines liaisons carbone-carbone a été démontrée (Schrauzer & Katz, 1978). Rien ne permet a priori d'exclure l'hypothèse que le métabolisme végétal puisse aboutir à la formation de produits de dégradation autres que ceux identifiés dans les sols et eaux du sol.

Pour tester cette hypothèse, des composés dérivés de la chlordécone autres que les 14 connus à ce jour comme formés par ISCR (Mouvet &, Bristeau, 2012) ont été recherchés dans les extraits hexaniques de radis, concombre et patates douces cultivés dans un nitisol traité par ISCR. Cette recherche est rendue particulièrement difficile car les composés éventuellement formés sont totalement inconnus et la matrice dans laquelle il faut les rechercher est complexe.

2.3.1. Choix des échantillons

Les recherches ont été réalisées dans 9 échantillons, les 3 légumes (radis, concombre et patate douce) récoltés chacun dans 3 modalités du nitisol ayant fait l'objet de l'étude de validation en plein champ du procédé d'ISCR, à savoir la modalité témoin n'ayant reçu aucun traitement, la modalité traitée avec l'amendement Daramend standard, et la modalité traitée avec le Fer Zéro Valent seul (radis et patate douce) ou avec le mélange bagasse-FZV (concombre).

Les concentrations en chlordécone et dérivés connus quantifiés dans ces 9 extraits sont données au Tableau 2. Des traces (non quantifiables faute d'étalons) de composés avec perte de 2 à 4 chlores (5a,6-dihydroCLD, une 2^e dihydroCLD, une trihydroCLD et une tétrahydroCLD) ont également été détectées dans ces extraits.

Légume	Modalité de traitement du sol	Chlordécone (µg/kg frais)	CLD5aH (µg/kg frais)	TrihydroCLD (µg/kg frais)
Radis	Témoin	15,7	< 2,5	< 2,5
	Daramend	9,3	18,1	< 2,5
	Fer ZV	6,9	7,3	2,9
Concombre	Témoin	15,9	< 2,5	< 2,5
	Daramend	3,8	3,2	< 2,5
	Bagasse/FZV	3,9	2,5	< 2,5
Patate douce	Témoin	155,5	< 2,5	< 2,5
	Daramend	26,4	21,4	< 2,5
	Fer ZV	31,2	13,1	< 2,5

Tableau 2 : Concentrations en chlordécone et dérivés déchlorés quantifiés dans les 9 extraits utilisés pour la recherche de produits de transformation spécifiques au métabolisme végétal.

2.3.2. Préparation des extraits et méthodes d'analyse

Les extraits du LDA26 sont dilués 5 fois dans l'hexane pour limiter les effets matrices (suppression du signal et bruit de fond instrumental important) lors de l'analyse puis injectés en GC/MS.

Les quatre méthodes de détection en spectrométrie de masse utilisées pour détecter d'éventuels composés de dégradations de la CLD non encore identifiés sont, par ordre croissant de sensibilité :

1. méthode 1 : mode MS full-scan. La détection est peu sélective, ce qui permet de détecter tout composé non thermosensible, mais la sensibilité est limitée ;
2. méthode 2 : mode MS full-scan avec suivi de la perte de neutre (perte de 35 pour le chlore). La détection sélective permet d'obtenir des informations structurales (composé avec au moins 1 chlore) et de mettre en évidence tout composé qui en se fragmentant génère une perte d'un neutre (chlore), mais la sensibilité est limitée ;
3. méthode 3 : mode MS. Détection sélective pour les composés uniquement déchlorés de la CLD (méthode mise en place en 2011 et 2012 et ayant permis de montrer la présence de 14 produits de déchloration de la CLD après traitement ISCR d'un sable dopé à 25 mg/kg générant une matrice d'extrait simple et très concentré). La méthode a une meilleure sensibilité que les deux premières ;
4. méthode 4 : mode MSMS. Détection sélective pour les composés formés après réaction *in vitro* entre la CLD et la vitamine B12 (Schrauzer & Katz, 1978 ; composés numérotés 21a, 21b et 21c).

2.4. ANALYSES DE LA CHLORDÉCONE ET SES DÉRIVÉS DÉCHLORÉS DANS LES SOLS

Lors de la récolte des végétaux, des échantillons de sol avaient été prélevés à proximité immédiate des végétaux par carottage sur l'horizon 0 - 20 cm, à raison de 5 carottes par lot d'échantillons de plantes. Ces échantillons ont été séchés à 40 °C puis tamisés à < 2 mm au PRAM, Martinique. Au BRGM Orléans, une aliquote représentative de ces échantillons a été broyée à < 80 µm, granulométrie optimisant la représentativité de la prise d'essai destinée à l'analyse, et une autre séchée à 105 °C pour mesurer la teneur en eau résiduelle après séchage à 40 °C et utilisée pour exprimer les résultats par rapport à la vraie masse sèche.

Le protocole d'extraction (ASE) et d'analyse (GC/MS/MS) décrit en détail dans la publication de Bristeau *et al.*, 2014 , est résumé ci-dessous.

L'extraction est réalisée à partir de 5 g de sol par un système avec fluide pressurisé (Pressurized Fluid Extraction) ASE[®] avec un mélange acétone/hexane 50/50 v/v à 100 °C sous une pression de 110 bars qui maintient le solvant à l'état liquide durant l'extraction. L'extrait est ensuite évaporé jusqu'à 10 ml, puis fractionné au 1/10 et transféré dans 1ml de cyclohexane par évaporation sous flux d'azote du solvant. L'analyse GC/MS/MS est réalisée avec le même système et les mêmes conditions opératoires que pour les extraits de végétaux (cf. 2.2).

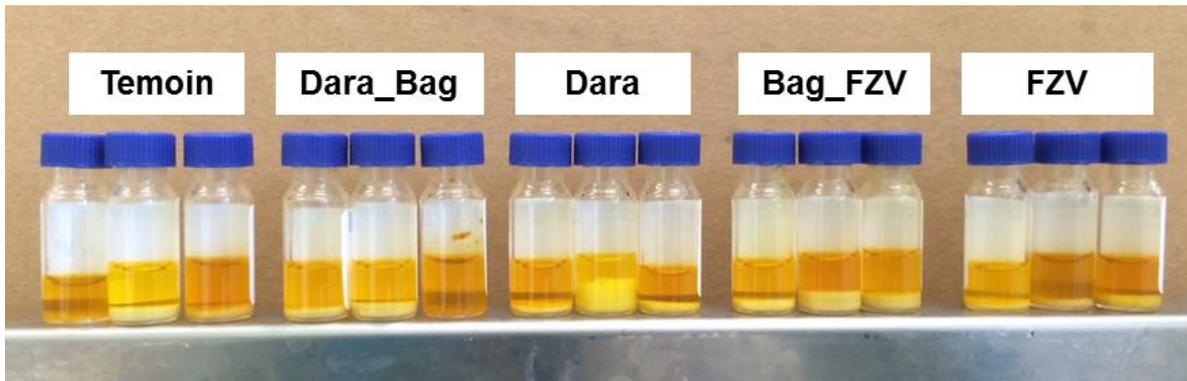
2.5. MISE EN RELATION DES RÉSULTATS DANS LES PLANTES AVEC CEUX DANS LES SOLS

Lors de l'étude de terrain, il n'avait pas été prévu d'analyser au BRGM les dérivés de la CLD dans les plantes pour les mettre en lien direct avec les sols échantillonnés à proximité immédiate des plantes récoltées. L'information reliant de manière absolument univoque l'extrait de plante fourni au BRGM par le Laboratoire de la Drôme avec l'échantillon de sol correspondant analysé au BRGM n'a donc pas pu être obtenue. Par ailleurs, les moyens disponibles pour les analyses complémentaires ont limité à 3 le nombre de réplicats indépendants, analysés par le BRGM, pour chaque type de culture et modalité de traitement. Par contre, 5 réplicats de sols prélevés à proximité immédiate des lots de plantes sont disponibles pour le site Eole et 4 pour la parcelle Union. Face à l'impossibilité de mettre en lien univoque échantillon de plante - extrait de sol, le choix a donc été fait de comparer les moyennes des 3 extraits indépendants de chaque culture et modalité avec les moyennes des 5 échantillons de sol (4 pour la parcelle Union) correspondants.

3. Résultats et discussion

3.1. EFFET DE MATRICE DANS LES EXTRAITS VÉGÉTAUX MESURÉ PAR L'EMPLOI DE TRACEURS MARQUÉS

Les photographies des extraits de patate douce, radis et concombres de la parcelle Eole et les valeurs de l'effet matrice (EM) mesuré en mettant en œuvre les traceurs marqués sont données ci-dessous.

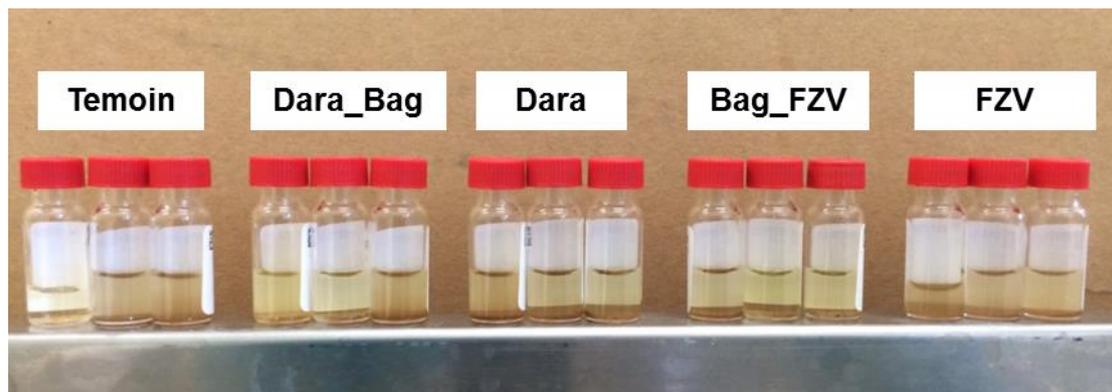


Effet matrice EM	STD	Témoin 1	Témoin 2	Témoin 3	Dara_bag 1	Dara_bag 2	Dara_bag 3
CLD13	0%	52%	35%	43%	40%	42%	42%
CLDOH D1	0%	10%	5%	11%	12%	11%	8%

Effet matrice EM	Dara 1	Dara 2	Dara 3	Bag_FZV 1	Bag_FZV 2	Bag_FZV 3
CLD13	46%	51%	49%	44%	45%	48%
CLDOH D1	11%	10%	10%	11%	10%	12%

Effet matrice EM	FZV 1	FZV 2	FZV 3
CLD13	40%	45%	50%
CLDOH D1	1%	7%	16%

Figure 2 : Photographies des 15 extraits de patate douce et % d'effet matrice ($EM (\%) = 100 \cdot (1 - (\text{aire de la substance dans l'extrait} / \text{aire dans la solution standard}))$) mesuré pour la CLD et le CLD-OH pour les différents types de traitement de sol dont proviennent les patates douces de la parcelle Eole. Les % d'EM sont donnés dans le même ordre que les photographies de gauche à droite. STD : solution étalon.

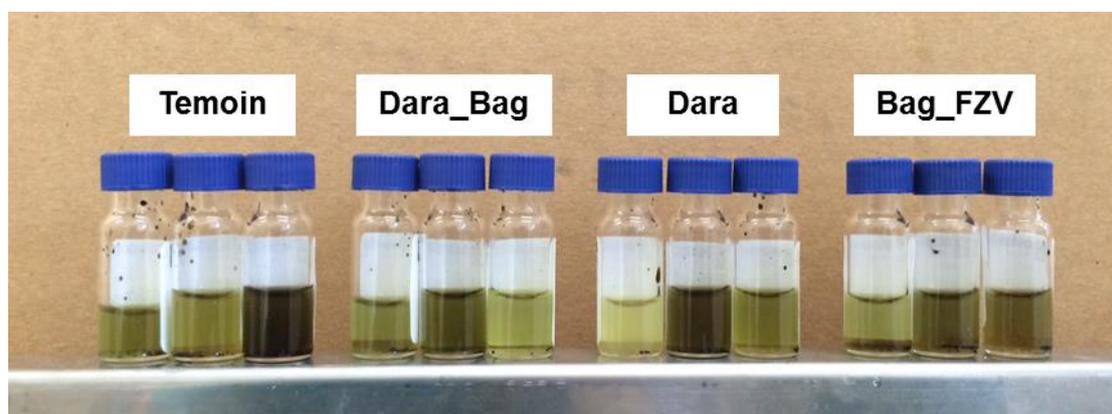


Effet matrice EM	STD	Témoin 1	Témoin 2	Témoin 3	Dara_bag 1	Dara_bag 2	Dara_bag 3
CLD13	0%	19%	24%	23%	17%	24%	34%
CLDOH D1	0%	1%	-7%	-9%	-2%	-1%	4%

Effet matrice EM	Dara 1	Dara 2	Dara 3	Bag_FZV 1	Bag_FZV 2	Bag_FZV 3
CLD13	30%	26%	20%	23%	20%	21%
CLDOH D1	-3%	-5%	-8%	-5%	-5%	2%

Effet matrice EM	FZV 1	FZV 2	FZV 3
CLD13	22%	12%	18%
CLDOH D1	-5%	-13%	-6%

Figure 3 : Photographies des 15 extraits de radis et % d'effet matrice ($EM (\%) = 100 * (1 - (\text{aire de la substance dans l'extrait} / \text{aire dans la solution standard}))$) mesuré pour la CLD et le CLD-OH pour les différents types de traitement de sol dont proviennent les radis de la parcelle Eole. Les % d'EM sont donnés dans le même ordre que les photographies de gauche à droite. STD : solution étalon.



Effet matrice EM	STD	Témoin 1	Témoin 2	Témoin 3	Dara_bag 1	Dara_bag 2	Dara_bag 3
CLD13	0%	40%	55%	38%	42%	40%	38%
CLDOH D1	0%	-16%	-10%	-14%	-4%	-8%	-11%

Effet matrice EM	Dara 1	Dara 2	Dara 3	Bag_FZV 1	Bag_FZV 2	Bag_FZV 3
CLD13	25%	46%	53%	52%	39%	52%
CLDOH D1	0%	-7%	-10%	-9%	-6%	-8%

Figure 4 : Photographies des 12 extraits de concombres et % d'effet matrice ($EM (\%) = 100 * (1 - (\text{aire de la substance dans l'extrait} / \text{aire dans la solution standard}))$) mesuré pour la CLD et le CLD-OH pour les différents types de traitement de sol dont proviennent les concombres de la parcelle Eole. Les % d'EM sont donnés dans le même ordre que les photographies de gauche à droite. STD : solution étalon.

Pour la chlordécone, l'effet matrice moyen est très net et positif (moyenne générale : 36 % ; écart-type : 12 % ; n = 42), c'est-à-dire que le signal est atténué dans l'extrait végétal. Des différences nettes apparaissent entre matrices, l'effet étant deux fois plus faibles pour la patate douce que pour les autres matrices (Figures 2 à 4). Par contre, les coefficients de variation pour une même matrice limités à 22 % montrent que l'effet de la modalité de culture est assez limité, en particulier pour la patate douce dont le CV est de 10 % (Tableau 3).

Culture	Effet matrice		
	Moyen (%)	Ecart-type (%)	CV (%)
Patate douce (n = 15)	45	5	10
Radis (n = 15)	22	5	22
Concombre (n = 12)	43	9	20

Tableau 3 : Descripteurs statistiques de l'effet matrice (%) mesuré pour la chlordécone-C13 dans les trois végétaux sans tenir compte de la modalité de culture.

Pour situer ces effets dans un cadre plus large, ils peuvent être comparés aux effets mesurés dans des extraits de sol pour lesquels la CLD-C13 est également utilisée. À titre d'exemple, pour 4 échantillons de sol prélevés lors de culture de radis, l'effet matrice moyen pour la CLD-C13 est de 47 ± 6 % (CV = 13 %). L'effet matrice moyen observé pour la CLD dans les végétaux, 36 ± 12 %, est donc analogue à celui mesuré pour les sols.

Pour le chlordécol, l'effet matrice moyen, - 0.5 % (n = 42), est beaucoup moins marqué que celui pour la CLD, et il est négatif c'est-à-dire que le signal est en moyenne très légèrement amplifié dans l'extrait végétal. Des différences nettes apparaissent entre matrices, l'effet étant négatif pour les radis et les concombres mais positif pour la patate douce (Tableau 3). Le coefficient de variation très élevé pour les radis est dû à la combinaison d'une majorité d'effets négatifs (n = 12 ; max : - 13 %) avec quelques effets positifs (max : 4 % ; n = 3).

Culture	Effet matrice		
	Moyen (%)	Ecart-type (%)	CV (%)
Patate douce (n = 15)	10	3	28
Radis (n = 15)	- 4	5	119
Concombre (n = 12)	- 9	3	29

Tableau 4 : Descripteurs statistiques de l'effet matrice (%) mesuré pour le chlordécol deutéré dans les trois végétaux sans tenir compte de la modalité de culture.

Des différences de composition biochimiques entre les matrices venant de végétaux très différents et des différences de propriétés physico-chimiques selon les contaminants étudiés jouent certainement un rôle majeur dans ces effets. La présente étude n'avait pas pour objectif de rechercher les causes précises de ces effets, mais les résultats démontrent le besoin d'en prendre compte, l'emploi de la CLD-C13 et du CLDOH-D1 répondant très bien à cette nécessité pour la CLD et le CLDOH.

3.2. PRISE EN COMPTE DES EFFETS MATRICES DANS LES EXTRAITS VÉGÉTAUX PAR LA MÉTHODE DES AJOUTS DOSÉS

L'intérêt de présenter les 108 droites d'étalonnage étant très limité, seuls 12 exemples sont illustrés ci-dessous, chacun des 6 produits testés dans un extrait de radis et un extrait de concombre (Figures 5 et 6).

5 B Hydrochlordecone

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: None

Resp. Fact. RSD: 199.03%, Coeff. Det.(r2): 0.999701

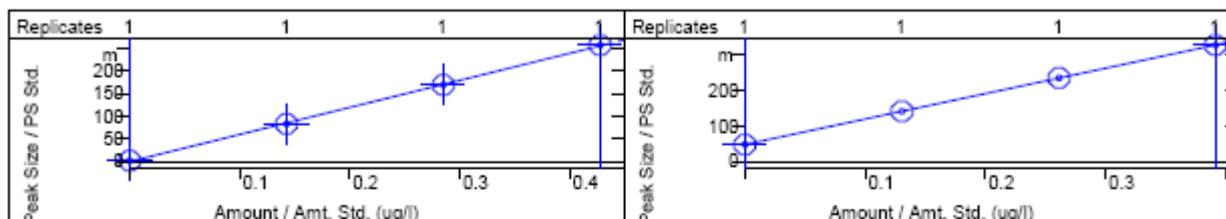
$$y = +0.5952x + 7.0488e-4$$

chlordecone

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: None

Resp. Fact. RSD: 199.92%, Coeff. Det.(r2): 0.999990

$$y = +0.7139x + 0.0489$$



Kepol

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: None

Resp. Fact. RSD: 199.90%, Coeff. Det.(r2): 0.999972

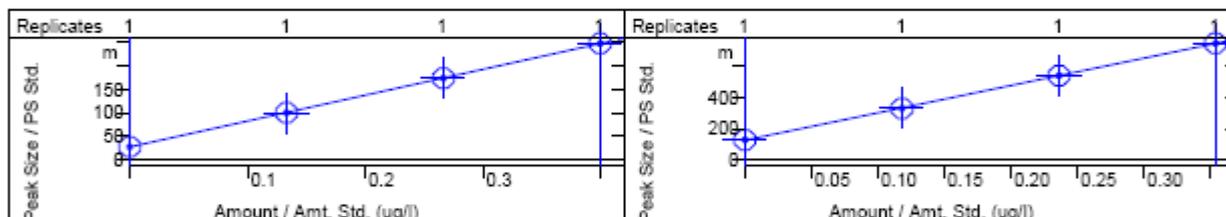
$$y = +0.5519x + 0.0277$$

CLD-1CI (inconnu1)

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: None

Resp. Fact. RSD: 199.93%, Coeff. Det.(r2): 0.999915

$$y = +1.7556x + 0.1270$$



CLD-3CI

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: None

Resp. Fact. RSD: 199.84%, Coeff. Det.(r2): 0.999660

$$y = +1.4610x + 0.0427$$

CLD-4CI

Curve Fit: Linear, Origin: Include, Weight: None

Resp. Fact. RSD: 1.986%, Coeff. Det.(r2): 0.999266

$$y = +1.1109x - 0.0028$$

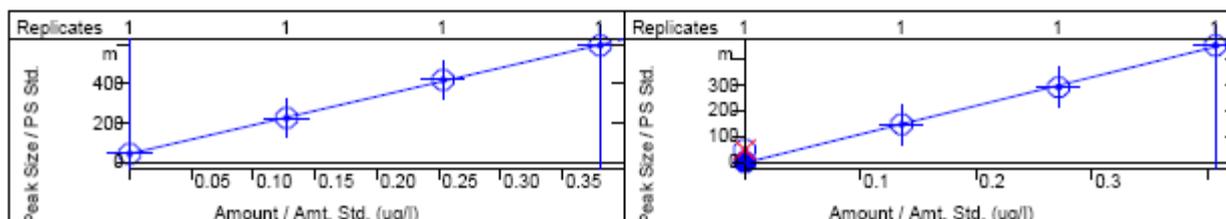
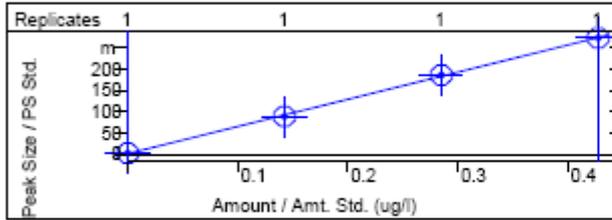


Figure 5 : Droites d'étalonnage de 5b-hydroCLD, CLD, CLDOH, 5a-CLD (CLD-1CI), CLD-3CI et CLD-4CI obtenues par ajouts dosés effectués dans un extrait de radis de la parcelle Eole cultivé sur la modalité traitée par le Fer Zéro Valent seul.

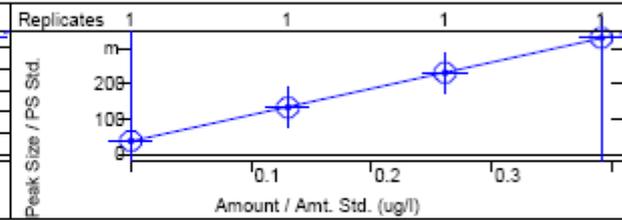
5 B Hydrochlordecone

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: None
 Resp. Fact. RSD: 199.30%, Coeff. Det.(r2): 0.999514
 $y = +0.6339x + 0.0025$



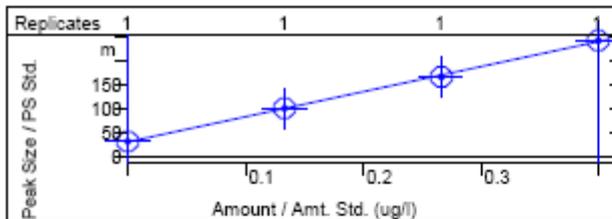
chlordecone

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: None
 Resp. Fact. RSD: 199.91%, Coeff. Det.(r2): 0.999874
 $y = +0.7447x + 0.0383$



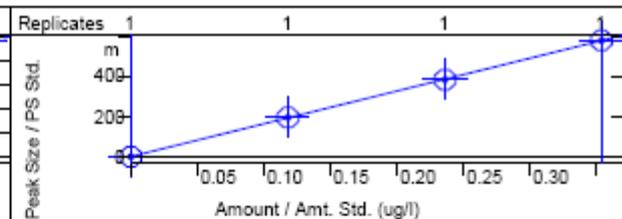
Kepol

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: None
 Resp. Fact. RSD: 199.92%, Coeff. Det.(r2): 0.999127
 $y = +0.5262x + 0.0321$



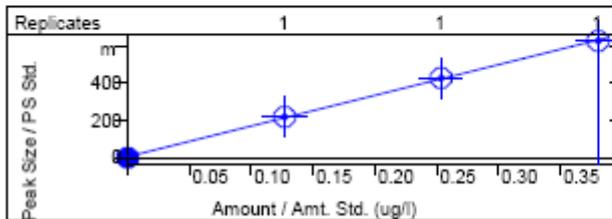
CLD-1Cl (inconnu1)

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: None
 Resp. Fact. RSD: 197.54%, Coeff. Det.(r2): 0.999941
 $y = +1.6281x + 0.0034$



CLD-3Cl

Curve Fit: Linear, Origin: Include, Weight: None
 Resp. Fact. RSD: 2.335%, Coeff. Det.(r2): 0.999523
 $y = +1.6537x + 0.0051$



CLD-4Cl

Curve Fit: Linear, Origin: Include, Weight: None
 Resp. Fact. RSD: 1.827%, Coeff. Det.(r2): 0.999559
 $y = +1.4335x + 0.0038$

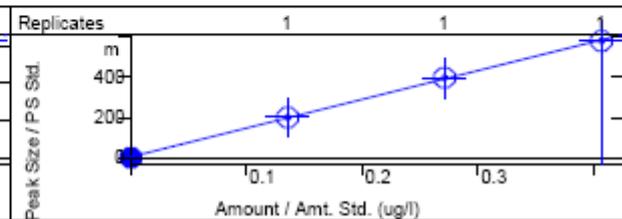


Figure 6 : Droites d'étalonnage de 5b-hydroCLD, CLD, CLDOH, 5a-CLD (CLD-1Cl), CLD-3Cl et CLD-4Cl obtenues par ajouts dosés effectués dans un extrait de concombre de la parcelle Union cultivé sur la modalité témoin.

La mise en œuvre des ajouts dosés sur 3 extraits indépendants de patates douces permet de voir que les pentes des droites d'étalonnage sont peu variables entre répliquats d'une même matrice, le plus fort coefficient de variation étant de 7 % (Tableau 5).

Substance	Paramètre descripteur (n = 3)		
	moyenne	écart-type	CV (%)
CLD	0,65	0,01	1%
CLD5BH	0,57	0,04	7%
CLD-1Cl	1,37	0,06	5%
CLD-3Cl	1,50	0,10	7%
CLD-4Cl	1,25	0,05	4%
CLDOH	0,62	0,01	1%

Tableau 5 : Descripteurs statistiques des pentes des droites d'étalonnage par la méthode des ajouts dosés obtenues pour chaque substance dans 3 répliquats indépendants d'extraits de patates douces cultivées sur un le nitisol de la parcelle Eole traité par le Daramend bagasse.

L'ensemble des résultats, toutes matrices et modalités de traitement de sols confondues, est résumé au Tableau 6 qui donne pour chaque molécule des descripteurs statistiques de base relatifs aux pentes des droites d'étalonnage obtenues par les ajouts dosés.

Molécule	Moyenne	Ecart-type	Nombre d'échantillons (Eole + Union)	CV (%)	Etalon interne utilisé
CLD	0,74	0,02	19	3%	CLD-C13
5b-CLD (CLD-1CI)	0,62	0,04	19	6%	CLD-C13
5a-CLD (CLD-1CI)	1,77	0,11	19	6%	CLD-C13
CLD-3CI	1,59	0,19	19	12%	CLD-C13
CLD-4CI	1,26	0,21	19	17%	CLD-C13
CLDOH	0,54	0,01	19	2%	CLDOH-D1

Tableau 6 : Descripteurs statistiques des pentes des droites d'étalonnage par la méthode des ajouts dosés obtenues pour chaque substance sans distinguer la matrice végétale ou la modalité de traitement.

Entre substances, les pentes moyennes sont très différentes sans qu'une tendance régulière puisse être établie en fonction du niveau de déchloration. La différence particulièrement forte, un facteur 2,9, entre les deux monohydro-CLD (5b- et 5a-hydroCLD) illustre la complexité d'analyse de ces substances et le besoin absolu d'étalons pour chacune d'entre elles. En effet ces deux mono-hydroCLD ne se distinguent l'une de l'autre que par la position de leur déchloration. La quantification des éventuelles autres monohydro-CLD ne peut donc s'envisager sans la disponibilité d'étalons parfaitement identifiés. La même restriction s'applique probablement à tous les produits de déchloration de la CLD, notamment les tri-, tétra- et pentahydro-CLD dont on sait que plusieurs, pour chacun de ces niveaux de déchloration, sont susceptibles d'être formées au cours du procédé d'ISCR.

Pour une même substance, la variabilité des pentes entre les échantillons est particulièrement faible pour la CLD (3 %) et le CLD-OH (2 %). Pour les autres molécules, la variabilité est plus forte et deux groupes se distinguent clairement : les deux monohydro-CLD, avec des CV de 6 %, et la tri- et la tétrahydro-CLD avec des CV nettement plus élevés, 12 et 17 %. Les raisons de cette variabilité plus forte pour les produits dérivés de la CLD les plus déchlorés ne sont pas connues actuellement. Une hypothèse évidente serait celle de propriétés physico-chimiques de ces molécules les rendant plus sujettes à des interactions plus diversifiées selon la composition de l'extrait végétal.

Les pentes des 108 droites d'étalonnage générées par ajouts dosés (1 par substance, type de culture, modalité de traitement du sol et parcelle expérimentale) sont données au Tableau 7.

Substance	Patate douce parcelle Eole			
	Témoin	Dara. Std.	Bagasse + FZV	FZV
CLD	0,71	0,68	0,68	0,69
5b-CLD (CLD -1CI)	0,59	0,67	0,65	0,61
5a-CLD (CLD -1CI)	1,49	1,78	1,73	1,58
CLD-3CI	1,66	1,66	1,66	1,80
CLD-4CI	1,24	1,24	1,29	1,43
CLDOH	0,66	0,51	0,52	0,68

Substance	Radis parcelle Eole				
	Témoin	Dara bagasse	Dara. Std.	Bagasse + FZV	FZV
CLD	0,72	0,73	0,77	0,74	0,71
5b-CLD (CLD -1CI)	0,62	0,61	0,66	0,59	0,60
5a-CLD (CLD -1CI)	1,83	1,70	1,88	1,66	1,76
CLD-3CI	1,58	1,65	1,59	1,42	1,46
CLD-4CI	1,20	1,14	1,21	0,99	1,11
CLDOH	0,52	0,54	0,56	0,56	0,55

Substance	Concombre parcelle Eole			
	Témoin	Dara bagasse	Dara. Std.	Bagasse + FZV
CLD	0,77	0,79	0,74	0,74
5b-CLD (CLD -1CI)	0,65	0,67	0,64	0,65
5a-CLD (CLD -1CI)	1,78	1,95	1,94	1,85
CLD-3CI	1,84	1,75	1,82	1,82
CLD-4CI	1,67	1,44	1,49	1,48
CLDOH	0,55	0,56	0,53	0,55

Substance	Radis parcelle Union		Concombre parcelle Union		
	Dara. Std.	FZV	Dara. Std.	Témoin	FZV
CLD	0,71	0,75	0,75	0,74	0,75
5b-CLD (CLD -1CI)	0,56	0,56	0,69	0,63	0,65
5a-CLD (CLD -1CI)	1,64	1,73	1,78	1,63	1,59
CLD-3CI	1,16	1,29	1,83	1,65	1,69
CLD-4CI	1,12	0,96	1,51	1,43	1,53
CLDOH	0,53	0,53	0,54	0,53	0,56

Tableau 7 : Pentes des droites d'étalonnage ($n = 108$) obtenues par la méthode des ajouts dosés pour chaque substance dans 1 des 3 réplicats d'extraits de chaque matrice végétale, chaque type de traitement du sol et chacune des 2 parcelles tests, Eole et Union.

Vu que des différences significatives apparaissent entre matrices et/ou modalités de traitement pour une même substance, il est nécessaire de quantifier chaque extrait avec la courbe d'étalonnage par ajouts dosés obtenue dans un réplicat du même type d'échantillon (type de matrice végétale + modalité de traitement du sol). Pour les radis de la parcelle Eole par exemple, l'emploi de la courbe d'étalonnage de la matrice « témoin » pour quantifier la CLD-4CI dans la matrice « bagasse + FZV » aboutirait à une sous-estimation de 21 %. Des erreurs du même ordre de grandeur seraient engendrées pour le CLDOH dans les patates douces selon le traitement appliqué au sol d'Eole, et pour la 5b-CLD dans les radis ou les concombres de la parcelle Union. Des erreurs de 63 % seraient même engendrées pour la CLD-3CI si la droite d'étalonnage des extraits de radis faisant suite au traitement du sol de la parcelle Union par le Daramend standard était utilisée pour les concombres de cette même parcelle et même traitement.

3.3. CONCENTRATIONS EN CHLORDÉCONE ET DÉRIVÉS DANS LES PLANTES

3.3.1. Substances identifiées au préalable dans les sols et eaux des sols

Parmi les 14 molécules recherchées, des étalons analytiques permettant la quantification sont disponibles pour seulement 6 d'entre elles : la chlordécone (CLD), le chlordécol (CLDOH), la 5b-hydrochlordécone (CLD – 1 Cl), la 5a-hydrochlordécone (CLD – 1 Cl), une trihydrochlordécone (CLD – 3 Cl) et une tétrahydrochlordécone (CLD – 4 Cl). Pour les 8 autres, l'identification peut être garantie grâce aux spectres de masse mais toute quantification absolue par comparaison aux réponses des étalons de même niveau de déchloration serait extrêmement hasardeuse (cf. section 2.2.2).

Quelques exemples des chromatogrammes sont donnés ci-dessous.

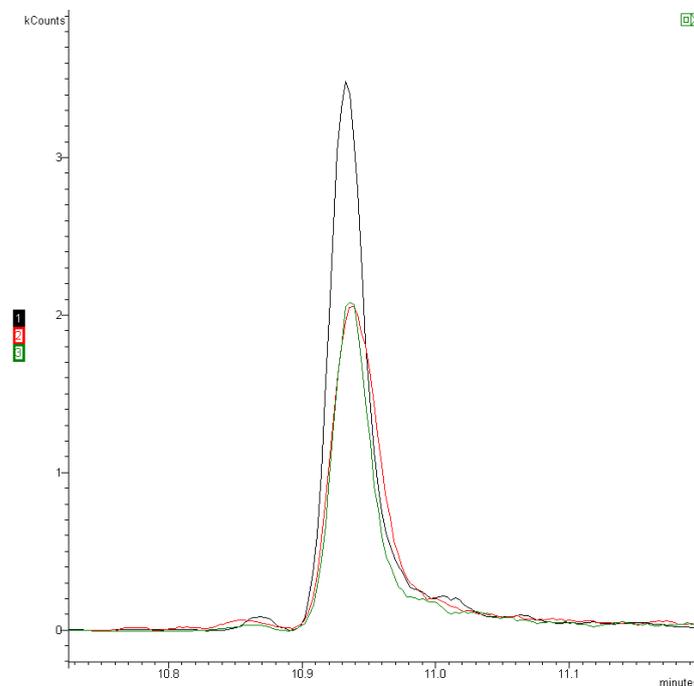


Figure 7 : Chromatogrammes de la chlordécone à 10,95 min dans un extrait de radis non traité (14,5 µg/kg ; en noir), traité par le Daramend standard (14,1 µg/kg ; en rouge) et traité par le Fer Zéro Valent seul (10,2 µg/kg ; en vert).

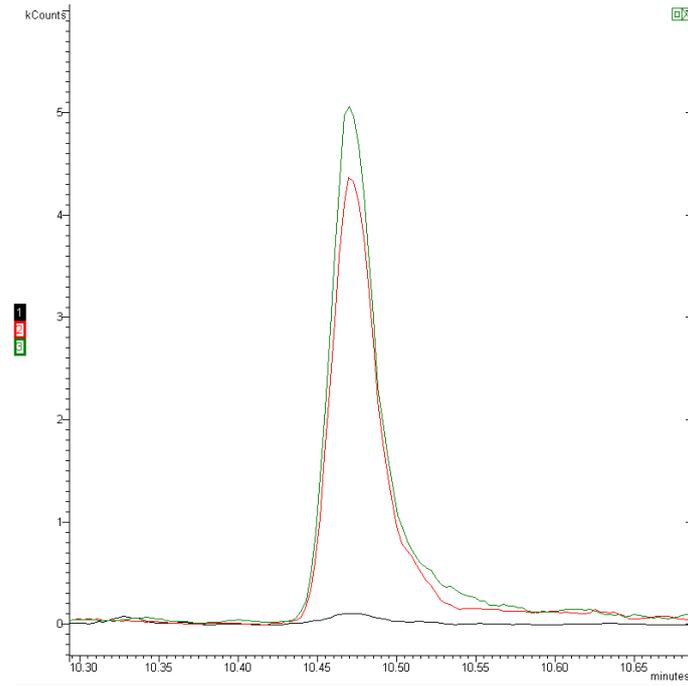


Figure 8 : Chromatogrammes de la 5a-CLD (= CLD-1Cl) à 10,47 min dans un extrait de radis non traité (< 2,5 µg/kg ; en noir), traité par le Daramend standard (10,2 µg/kg ; en rouge) et traité par le Fer Zéro Valent seul (9,7 µg/kg ; en vert).

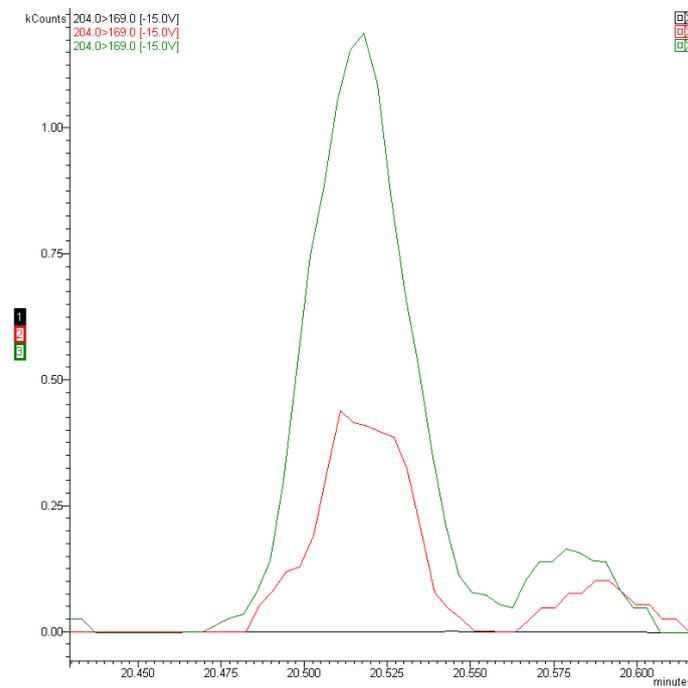


Figure 9 : Chromatogrammes d'une dihydroCLD à 20,52 min dans un extrait de radis non traité (en noir), traité par le Daramend standard (en rouge) et traité par le Fer Zéro valent seul (en vert).

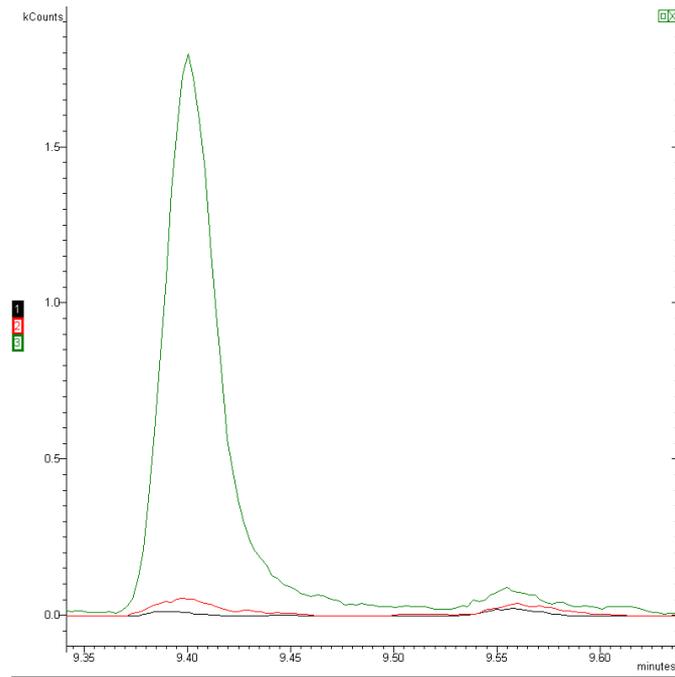


Figure 10 : Chromatogrammes d'une tétrahydroCLD (CLD-4Cl) à 9,56 min et de la CLD-3Cl à 9,40 min dans un extrait de radis non traité (en noir), traité par le Daramend standard (en rouge) et traité par le Fer Zéro Valent seul (en vert).

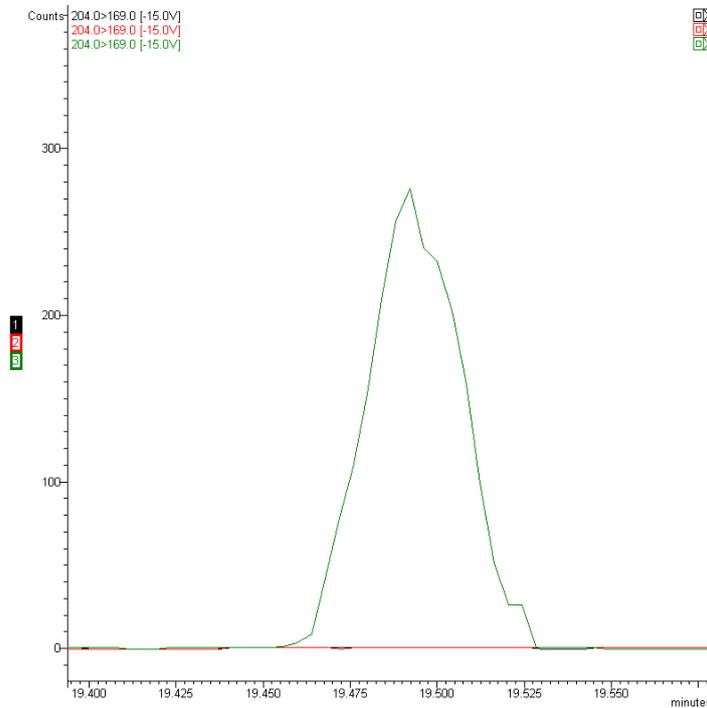


Figure 11 : Chromatogrammes de l'inconnu 4 (produit dérivé de la chlordécone mais dont le niveau de déchloration n'a pu être déterminé avec certitude) à 19,50 min dans un extrait de radis non traité (en noir), traité par le Daramend standard (en rouge) et traité par le Fer Zéro Valent seul (en vert).

Seuls la chlordécone et le chlordécol ont été quantifiés au BRGM dans tous les échantillons de plantes. La 5a-hydroCLD, générée par le processus d'ISCR, est quantifiée dans tous les échantillons de plantes des modalités traitées. Dans une majorité d'extraits de plantes, des traces de 5b-hydroCLD et de 2 dihydroCLD différentes (CLD - 2 Cl) sont présentes mais inférieures à la limite de quantification pour la 5b, et inquantifiables pour les 2 dihydroCLD vu l'absence d'étalons. Dans les radis cultivés dans les parcelles Éole et Union après le traitement par le FZV seul, la quantification de CLD -3 Cl a été possible et des traces d'1 tétrahydroCLD (CLD - 4 Cl) et de « l'inconnu 4 » sont présentes mais inquantifiables faute d'étalons. Les autres produits recherchés mais non détectés sont 1 tétra-hydroCLD, 2 penta-hydroCLD, 1 hexa-hydroCLD et 2 hepta-hydroCLD.

Les valeurs obtenues pour la CLD et ses 3 dérivés quantifiés dans au moins un échantillon de plante sont donnés au Tableau 8 pour la parcelle Union et au Tableau 8 pour la parcelle Éole.

Légume	Type de traitement	Descripteur statistique	CLD	5a-CLD	CLD-3Cl	CLDOH
Radis	Témoin	moyenne	32,5	< 2,5	< 2,5	5,9
		écart-type	2,7	0,0	0,0	1,0
		CV (%)	8	0	0	17
	Daramend standard	moyenne	9,0	4,7	< 2,5	3,5
		écart-type	3,7	4,1	0,0	0,4
		CV (%)	42	87	0	12
	Fer Zéro Valent seul	moyenne	12,1	17,1	3,8	5,3
		écart-type	2,8	0,2	0,6	0,6
		CV (%)	23	1	16	11
Concombre	Témoin	moyenne	6,5	< 2,5	< 2,5	5,3
		écart-type	2,7	0,0	0,0	1,1
		CV (%)	42	0	0	22
	Daramend standard	moyenne	2,1	< 2,5	< 2,5	4,8
		écart-type	1,4	0,0	0,0	0,2
		CV (%)	69	0	0	5
	Fer Zéro Valent seul	moyenne	2,1	3,4	< 2,5	2,7
		écart-type	0,8	0,3	0,0	1,3
		CV (%)	36	8	0	47

Tableau 8 : Descripteurs statistiques des concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais) en CLD et ses 3 dérivés quantifiés dans au moins 1 échantillon de plante pour la parcelle Union.

Légume	Type de traitement	Descripteur statistique	CLD	5a-CLD	CLD-3CI	CLDOH
Patate douce	Témoin	<i>moyenne</i>	100,9	< 2,5	< 2,5	4,7
		<i>écart-type</i>	70,0	0,0	0,0	1,2
		<i>CV (%)</i>	69	0	0	26
	Daramend bagasse	<i>moyenne</i>	46,3	18,9	< 2,5	3,7
		<i>écart-type</i>	13,8	12,4	0,0	0,7
		<i>CV (%)</i>	30	66	0	18
	Daramend standard	<i>moyenne</i>	33,0	32,4	< 2,5	4,2
		<i>écart-type</i>	6,6	9,8	0,0	0,2
		<i>CV (%)</i>	20	30	0	5
	Bagasse + Fer Zéro Valent	<i>moyenne</i>	12,9	10,0	< 2,5	4,0
		<i>écart-type</i>	6,5	3,2	0,0	0,3
		<i>CV (%)</i>	50	33	0	8
	Fer Zéro Valent	<i>moyenne</i>	56,3	8,8	< 2,5	4,1
		<i>écart-type</i>	21,8	4,0	0,0	0,6
		<i>CV (%)</i>	39	45	0	15
Radis	Témoin	<i>moyenne</i>	16,7	< 2,5	< 2,5	5,8
		<i>écart-type</i>	2,8	0,0	0,0	1,0
		<i>CV (%)</i>	17	0	0	18
	Daramend bagasse	<i>moyenne</i>	17,4	11,9	< 2,5	7,0
		<i>écart-type</i>	5,0	2,1	0,0	1,1
		<i>CV (%)</i>	29	18	0	15
	Daramend standard	<i>moyenne</i>	7,4	13,5	< 2,5	4,3
		<i>écart-type</i>	1,7	4,0	0,0	0,3
		<i>CV (%)</i>	22	29	0	7
	Bagasse + Fer Zéro Valent	<i>moyenne</i>	8,7	5,1	< 2,5	4,6
		<i>écart-type</i>	1,1	1,0	0,0	0,1
		<i>CV (%)</i>	12	19	0	2
	Fer Zéro Valent	<i>moyenne</i>	8,7	7,0	2,6	5,5
		<i>écart-type</i>	1,7	2,9	1,2	0,4
		<i>CV (%)</i>	19	41	47	8
Concombre	Témoin	<i>moyenne</i>	13,6	< 2,5	< 2,5	6,5
		<i>écart-type</i>	2,7	0,0	0,0	0,8
		<i>CV (%)</i>	20	0	0	12
	Daramend bagasse	<i>moyenne</i>	7,5	5,3	< 2,5	5,0
		<i>écart-type</i>	2,2	1,9	0,0	0,7
		<i>CV (%)</i>	29	35	0	14
	Daramend standard	<i>moyenne</i>	4,0	3,3	< 2,5	4,3
		<i>écart-type</i>	0,3	2,2	0,0	0,2
		<i>CV (%)</i>	8	65	0	5
	Bagasse + Fer Zéro Valent	<i>moyenne</i>	5,2	2,6	< 2,5	4,7
		<i>écart-type</i>	1,7	0,2	0,0	0,9
		<i>CV (%)</i>	33	7	0	18

Tableau 9 : Descripteurs statistiques des concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$ poids frais) en CLD et ses 3 dérivés quantifiés dans au moins 1 échantillon de plante pour la parcelle Eole.

Les concentrations en CLD dans les végétaux de parcelles traitées par ISCR sont dans la plupart des cas inférieures aux témoins, avec des différences nettes selon les modalités de traitement. Ces résultats sont détaillés et interprétés en lien avec les paramètres agronomiques dans un rapport en cours (Mouvet *et al.*, 2016). L'accent sera donc mis ici sur les concentrations en produits de transformation de la CLD formés suite au procédé d'ISCR, la 5a-CLD et la CLD-3Cl, non étudiés dans le rapport sus-cité. Le chlordécol, bien que non formé par l'ISCR, sera toutefois pris en compte ici comme élément de comparaison avec les dérivés spécifiques liés à l'ISCR.

Le type de sol ayant fait l'objet du traitement ISCR, nitisol pour la parcelle Eole, sol alluvionnaire pour la parcelle Union, n'influence pas la typologie de produits dérivés présents dans les plantes. C'est toujours la 5a-hydroCLD qui est présente aux plus fortes concentrations. La CLD-3Cl n'est quantifiée que dans des radis cultivés sur les sols traités par le fer zéro valent seul. Ces concentrations en CLD-3Cl sont 4,5 fois plus faibles que la 5a-CLD pour la parcelle Union, 2,7 fois plus faible que la 5a-CLD pour la parcelle Eole. Les concentrations en 5a-CLD sont la plupart du temps supérieures, parfois nettement, à celles du CLDOH.

La comparaison entre dérivés de la CLD des rapports entre leurs concentrations et celles de la CLD peut donner une 1^{ère} indication de la bioaccumulation comparée de chaque substance. Les calculs sont effectués en $\mu\text{mole/kg}$ et non en $\mu\text{g/kg}$ (Tableau 10). En effet, si la différence de masse entre CLDOH et CLD n'est que de 1 (0,2% de différence par rapport à la CLD), elle est par contre de 106 pour CLD-3Cl (22 % de différence par rapport à la CLD) et de 34,5 pour CLD-1Cl (7 % de différence par rapport à la CLD).

Culture	Modalité de traitement	[5a-CLD]/[CLD]	[CLDOH]/[CLD]
Patate douce	Témoin	5a-CLD < LQ	0,05
	Daramend bagasse	0,44	0,08
	Daramend standard	1,04	0,13
	Bagasse + FZV	0,82	0,31
	Fer Zéro Valent seul	0,17	0,07
Radis	Témoin	5a-CLD < LQ	0,34
	Daramend bagasse	0,73	0,40
	Daramend standard	1,96	0,58
	Bagasse + FZV	0,63	0,53
	Fer Zéro Valent seul	0,87	0,63
Concombre	Témoin	5a-CLD < LQ	0,48
	Daramend bagasse	0,76	0,67
	Daramend standard	0,90	1,09
	Bagasse + FZV	0,54	0,90
	Fer Zéro Valent seul	Pas de récolte	Pas de récolte

Tableau 10 : Rapports dans les extraits de plantes cultivées en plein champ sur nitisol entre les concentrations ($\mu\text{mole/kg}$) des produits de transformation de la chlordécone ayant pu être quantifiées systématiquement et les concentrations en chlordécone.

Pour la 5a-CLD, les rapports entre sa concentration et celle de la CLD sont < 1 dans 8 cas sur 10, avec une seule valeur > 1 , celle du radis cultivé après traitement avec le Daramend standard. Pour le CLDOH, les rapports sont < 1 dans 9 cas sur 10, la seule valeur très légèrement > 1 étant observée dans les concombres cultivés après traitement avec le Daramend standard. Aussi bien pour la 5a-CLD que pour le CLDOH, et quelle que soit la culture, les rapports sont très variables entre les modalités de traitement appliqués au sol.

Pour le seul lot d'échantillons où la CLD-3CI a pu être quantifiée (radis, sol traité par la FZV seul), le rapport de concentrations $[CLD-3CI]/[CLD]$ est de 0,37.

Les rapports $[CLD-1CI]/[CLD]$ et $[CLD-3CI]/[CLD] < 1$ pourraient être interprétés comme l'indication d'une moindre accumulation des dérivés par rapport à la molécule mère. Cette analyse serait fautive car il faut prendre en compte les rapports correspondants mesurés dans les sols. En effet, la variabilité intrinsèque des études en plein champ n'a pas permis d'avoir les mêmes concentrations initiales en CLD dans chaque parcelle. Par ailleurs, l'efficacité de formation de la 5a-CLD varie selon le traitement appliqué au sol. La masse de produits dérivés formés et le rapport de concentrations entre ces dérivés et la molécule mère peuvent donc, dans les sols, ne pas être identiques entre modalités ni entre cultures au sein d'une même modalité.

Le tableau suivant met en regard les rapports de concentrations calculés pour les plantes avec ceux des sols correspondants. Si les rapports de concentrations sont globalement équivalents entre les plantes et les sols correspondants, l'hypothèse d'une différence d'assimilation entre le dérivé et la CLD sera rejetée. Des rapports dans les plantes supérieurs à ceux dans les sols traduiront une assimilation des dérivés plus importante que celle de la molécule mère, et vice-versa.

Culture	Matrice (plante ou sol) et Modalité de traitement	[5a-CLD]/[CLD]	[CLD-OH]/[CLD]
Patate douce	Plante témoin	5a-CLD < LQ	0,05
	Sol témoin	5a-CLD < LQ	0,09
	Plante - Daramend bagasse	0,44	0,08
	Sol -Daramend bagasse	0,20	0,09
	Plante - Daramend standard	1,05	0,13
	Sol -Daramend standard	0,10	0,08
	Plante Bagasse + FZV	0,82	0,31
	Sol Bagasse + FZV	0,17	0,11
	Plante FZV	0,17	0,07
	Sol FZV	0,15	0,11
Radis	Plante témoin	5a-CLD < LQ	0,34
	Sol témoin	5a-CLD < LQ	0,10
	Plante - Daramend bagasse	0,73	0,40
	Sol - Daramend bagasse	0,22	0,10
	Plante - Daramend standard	1,89	0,58
	Sol - Daramend standard	0,10	0,09
	Plante Bagasse + FZV	0,63	0,53
	Sol Bagasse + FZV	0,17	0,11
	Plante + FZV	0,87	0,59
	Sol FZV	0,20	0,12
Concombre	Plante Témoin	5a-CLD < LQ	0,48
	Sol témoin	5a-CLD < LQ	0,08
	Plante - Daramend bagasse	0,76	0,08
	Sol - Daramend bagasse	0,18	0,09
	Plante - Daramend standard	0,90	0,08
	Sol - Daramend standard	0,13	0,08
	Plante Bagasse + FZV	0,54	0,13
	Sol Bagasse + FZV	0,19	0,11

Tableau 11 : Rapports entre les concentrations ($\mu\text{mole/kg}$) des produits de transformation de la chlordécone et les concentrations de la chlordécone dans les extraits de plantes et de sols pour les molécules ayant pu être quantifiées systématiquement lors de l'expérimentation sur nitisol.

Pour la 5a-CLD, tous les rapports de concentrations calculés pour les plantes sont nettement supérieurs à ceux calculés pour les sols prélevés à proximité immédiate lors de la récolte. Il en est de même pour 8 rapports sur 14 pour CLDOH.

Un traitement supplémentaire des données du Tableau 10 permet de mieux quantifier l'assimilation préférentielle par les plantes de la 5a-CLD par rapport à la molécule mère. Il s'agit de calculer le rapport entre les rapports de concentrations $[5a-CLD]/[CLD]$ dans les plantes et dans les sols, $([5a-CLD]/[CLD]_{\text{plantes}} / [5a-CLD]/[CLD]_{\text{sols}})$. Ce rapport exprime le « facteur d'enrichissement » du dérivé par rapport à la molécule mère dans les plantes par rapport au sol. Les descripteurs statistiques de ce paramètre calculé pour la 5a-CLD sont donnés au Tableau 12 pour chaque culture et chaque modalité de culture hormis le témoin où la 5a-CLD n'est jamais détectée.

Culture ou modalité	Moyenne	Ecart-type	n	CV (%)
Patate douce	4,7	4,2	4	90
Radis	7,6	7,6	4	100
Concombre	4,7	2,1	3	45
Daramend bagasse	3,2	1,0	3	31
Daramend standard	12,1	6,1	3	51
Bagasse + FZV	3,8	1,0	3	26
FZV seul	2,7	2,3	2	83

Tableau 12 : Descripteurs statistiques des rapports $([5a-CLD]/[CLD]_{\text{plantes}} / [5a-CLD]/[CLD]_{\text{sols}})$ selon la culture et la modalité de culture.

Pour la 5a-CLD, tous ces facteurs d'enrichissement sont nettement supérieurs à 1. Dans les conditions expérimentales du site, les plantes assimilent donc toutes de manière préférentielle la 5a-CLD par rapport à la CLD. La variabilité de ce facteur d'enrichissement calculé pour les 11 cas possibles (moyenne = 5,7 ; écart-type = 5,0 ; CV = 88 %) illustre toutefois des différences entre traitements et cultures. De plus, que ce soit entre plantes ou entre modalité de traitement pour une même plante, le facteur d'enrichissement est très variable : 4 coefficients de variation (CV) sur 7 sont supérieurs à 50 %. En ce qui concerne les plantes, le rapport moyen le plus élevé est observé dans le radis, avec toutefois de très fortes différences selon le traitement (CV = 100 % entre les 3 traitements). Il semble y avoir un effet spécifique du traitement par le Daramend standard qui génère le rapport moyen, 12,1, de loin le plus élevé avec une valeur de 10 dans les patates douces et 19 dans les radis.

Pour le CLDOH, le facteur d'enrichissement dans les plantes par rapport au sol est supérieur à 1 dans 9 cas sur 14, inférieur à 1 dans 2 cas et à peu près égal à 1 dans 3 cas. Il y a donc également plusieurs cas d'assimilation préférentielle du CLDOH par rapport à la CLD. La forte variabilité de ce facteur (moyenne = 2,8 ; écart-type = 2,2 ; n = 14 ; CV = 78 %) illustre à nouveau de fortes différences entre traitements et cultures (Tableau 13).

Culture ou modalité	Moyenne	Ecart-type	n	CV (%)
Patate douce	1,3	0,9	5	72
Radis	4,7	1,1	5	24
Concombre	3,3	2,5	4	76
Témoin	3,3	2,7	3	82
Daramend bagasse	1,9	1,8	3	93
Daramend standard	3,0	3,0	3	99
Bagasse + FZV	2,8	2,0	3	70
FZV seul	2,8	3,0	2	109

Tableau 13 : Descripteurs statistiques des rapports ($[CLDOH]/[CLD]_{\text{plantes}} / [CLDOH]/[CLD]_{\text{sols}}$) selon la culture et la modalité de culture.

Que ce soit entre plantes ou entre modalité de traitement pour une même plante, le rapport $[CLDOH]_{\text{plantes}}/[CLD]_{\text{plantes}} / [CLDOH]_{\text{sols}}/[CLD]_{\text{sols}}$ est très variable, avec 7 coefficients de variation (CV) sur 8 supérieurs à 50 %. En ce qui concerne les plantes, le rapport moyen le plus élevé, 4,7, est observé dans le radis avec de faibles différences selon le traitement (CV = 24 % entre les modalités). Pour les concombres, c'est la valeur du témoin, 6,0, qui engendre la forte variabilité et le rapport moyen de 3,3, les 3 autres modalités ayant un rapport moyen de 0,9 avec un CV de seulement 9 %.

L'effet particulier du Daramend standard observé pour le rapport 5a-CLD/CLD ne se retrouve pas pour le rapport CLDOH/CLD, seul le traitement avec le mélange bagasse + FZV engendrant un rapport bien différent (1,9) de celui des autres modalités (toutes proches de 3). Les mécanismes engendrant ces différences entre cultures et entre traitements ne sont pas actuellement connus.

Vu que les plantes étudiées sont capables d'assimiler des produits de transformation de la CLD formés par ISCR, la question se pose du risque sanitaire posé par ces produits déchlorés présents dans ces végétaux, en plus du chlordécol qui ne résulte pas de l'ISCR.

Faute de données sur la toxicité des produits dérivés de la CLD formés par ISCR par rapport celle de la molécule mère, le principe de précaution sera appliqué. Les deux seuls articles scientifiques incluant des données de toxicité comparative montrent une toxicité de deux dérivés de la CLD d'autant plus faible que le niveau de chloration est faible (Carver and Griffith, 1979 ; Soileau and Moreland, 1988). Bien que les produits testés par ces auteurs ne soient pas exactement ceux formés par l'ISCR, l'hypothèse d'une toxicité plus élevée des produits dérivés, en particulier la 5a-CLD moins chlorée que la CLD, ne sera pas retenue. C'est l'hypothèse d'une toxicité de chacun des produits équivalente à celle de la molécule mère qui est retenue.

Sur cette base, la somme des concentrations en CLD et dérivés dans les végétaux traités peut être comparée avec cette même somme calculée pour les végétaux témoins, non traités (Tableaux 14 et 15). Les calculs sont effectués en $\mu\text{mole/kg}$ et non en $\mu\text{g/kg}$ pour les raisons exposées plus haut.

Légume	Type de traitement	Descripteur statistique	Σ conc. (μ mole/kg frais)
Patate douce	Témoin	<i>moyenne</i>	0,22
		<i>écart-type</i>	0,15
		<i>CV (%)</i>	66
	Daramend bagasse	<i>moyenne</i>	0,15
		<i>écart-type</i>	0,06
		<i>CV (%)</i>	39
	Daramend standard	<i>moyenne</i>	0,15
		<i>écart-type</i>	0,04
		<i>CV (%)</i>	24
	Bagasse + Fer Zéro Valent	<i>moyenne</i>	0,06
		<i>écart-type</i>	0,02
		<i>CV (%)</i>	35
	Fer Zéro Valent	<i>moyenne</i>	0,15
		<i>écart-type</i>	0,05
		<i>CV (%)</i>	37
Radis	Témoin	<i>moyenne</i>	0,05
		<i>écart-type</i>	0,01
		<i>CV (%)</i>	15
	Daramend bagasse	<i>moyenne</i>	0,08
		<i>écart-type</i>	0,02
		<i>CV (%)</i>	21
	Daramend standard	<i>moyenne</i>	0,06
		<i>écart-type</i>	0,01
		<i>CV (%)</i>	22
	Bagasse + Fer Zéro Valent	<i>moyenne</i>	0,04
		<i>écart-type</i>	0,00
		<i>CV (%)</i>	11
	Fer Zéro Valent	<i>moyenne</i>	0,05
		<i>écart-type</i>	0,01
		<i>CV (%)</i>	27
Concombre	Témoin	<i>moyenne</i>	0,05
		<i>écart-type</i>	0,01
		<i>CV (%)</i>	15
	Daramend bagasse	<i>moyenne</i>	0,04
		<i>écart-type</i>	0,01
		<i>CV (%)</i>	25
	Daramend standard	<i>moyenne</i>	0,03
		<i>écart-type</i>	0,01
		<i>CV (%)</i>	21
	Bagasse + Fer Zéro Valent	<i>moyenne</i>	0,03
		<i>écart-type</i>	0,01
		<i>CV (%)</i>	20

Tableau 14 : Somme des concentrations (μ mole/kg frais) en CLD et ses 3 dérivés quantifiés dans au moins 1 échantillon de plante pour la parcelle Eole.

Légume	Type de traitement	Descripteur statistique	Σ conc. (µmole/kg frais)
Radis	Témoin	moyenne	0,084
		écart-type	0,007
		CV (%)	9
	Daramend standard	moyenne	0,039
		écart-type	0,018
		CV (%)	45
	Fer Zéro Valent seul	moyenne	0,083
		écart-type	0,009
		CV (%)	11
Concombre	Témoin	moyenne	0,030
		écart-type	0,008
		CV (%)	26
	Daramend standard	moyenne	0,020
		écart-type	0,003
		CV (%)	17
	Fer Zéro Valent seul	moyenne	0,020
		écart-type	0,005
		CV (%)	24

Tableau 15 : Somme des concentrations (µmole/kg frais) en CLD et ses 3 dérivés quantifiés dans au moins 1 échantillon de plante pour la parcelle Union.

La teneur totale [CLD + produits dérivés] dans les plantes cultivées sur les sols traités 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. Ce résultat est obtenu pour les deux types de sol, parcelle Eole en plein champ et sols de la parcelle Union utilisés en serre. Le traitement ISCR aboutit donc à un risque sanitaire qui serait probablement moindre que celui qu'engendrerait la consommation de ces mêmes végétaux cultivés sur la parcelle non traitée.

Pour le radis par contre, la teneur totale [CLD + produits dérivés] sur les sols traités est inférieure de 25 ou 54 % au témoin dans 2 cas sur 6, égale au témoin dans 2 cas, et supérieure au témoin de 20 ou 60 % dans les 2 derniers cas. Les 2 cas où la teneur totale dans les radis du sol traité est supérieure au témoin (parcelle Eole, Daramend bagasse et Daramend standard) sont dus à une teneur en 5a-CLD particulièrement forte. La complexité des mécanismes en jeu est illustrée par le fait que le même traitement du sol, Daramend standard, peut engendrer une teneur totale 54 % plus faible que le témoin pour les radis cultivés en serre sur des sols de la parcelle Union mais une teneur totale 20 % plus élevée que le témoin pour les radis cultivés en plein champ sur des sols de la parcelle Eole. L'effet sanitaire positif potentiel de l'ISCR sur la consommation de radis cultivés sur des parcelles traitées est donc moins constant que pour la patate douce et le concombre.

Pour avancer dans l'estimation des bénéfices éventuels apportés par l'ISCR en termes de risque sanitaire, il sera absolument nécessaire de disposer de données sur la toxicité et l'écotoxicité des dérivés déchlorés de la CLD formés par ISCR.

3.3.2. Recherche de produits de dégradation de la chlordécone autres que ceux identifiés dans les sols et eaux du sol

Les résultats des 4 méthodes de détection utilisées (cf. 2.3) sont présentées ci-dessous.

a) Méthode 1 : Mode MS TIC, full-scan de 50 à 500 en m/z

L'exemple du radis est illustré à la figure 12.

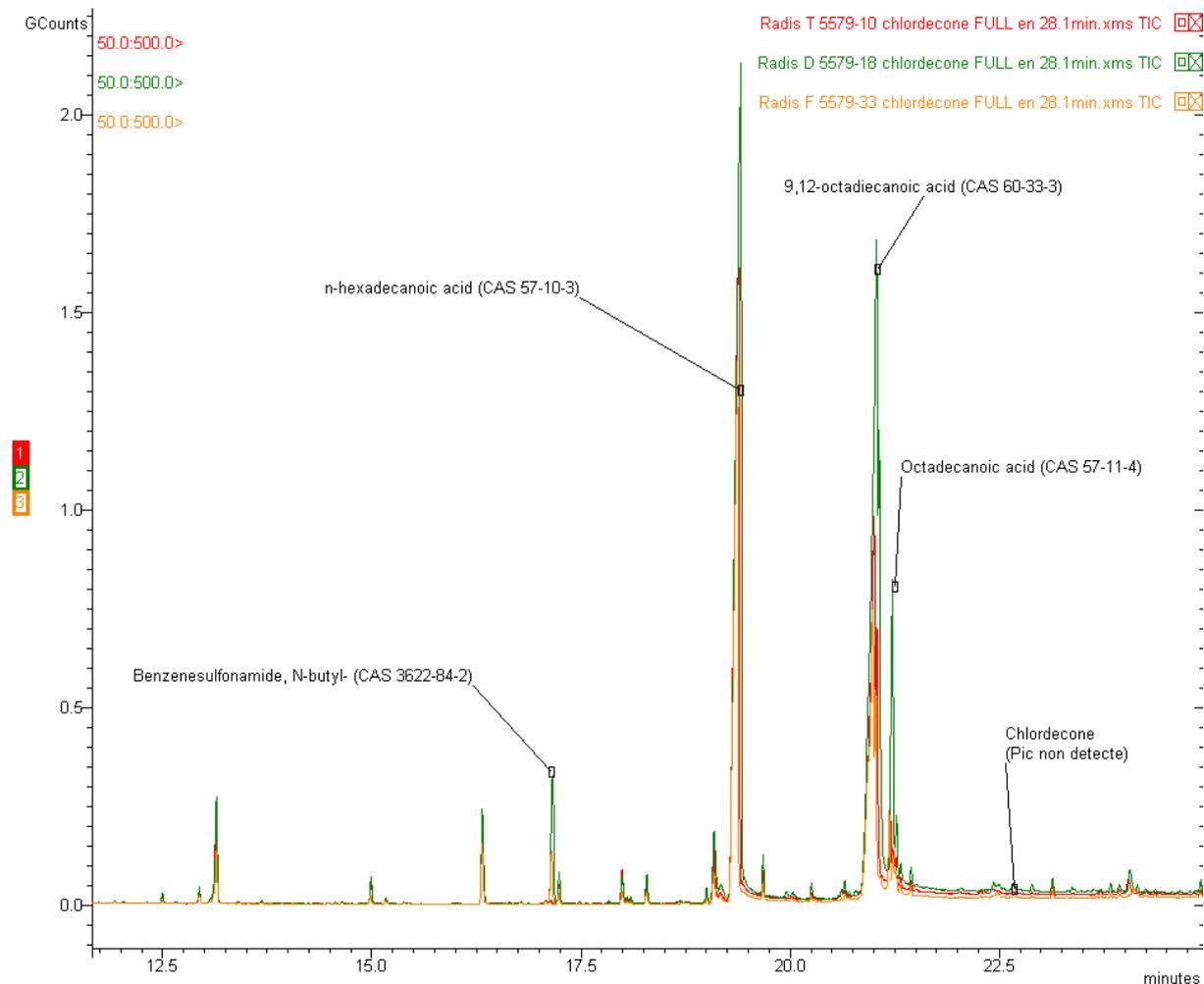


Figure 12 : Superposition des 3 chromatogrammes pour le radis récolté sur sol non traité (témoin T en rouge), le radis récolté sur sol traité avec Daramend (D, en vert), et le radis récolté sur sol traité avec fer zéro valent (F, en orange).

La superposition des 3 chromatogrammes montre que tous les composés détectés dans les radis cultivés sur sols traités sont présents également dans le radis cultivé sur le sol témoin non traité.

La sensibilité de cette méthode de détection se révèle totalement inadaptée pour la recherche de produits de dégradation de la CLD dans ces extraits végétaux puisque le pic chromatographique de la chlordécone (concentration dans le radis témoin : 15,7 µg/kg) n'est pas détecté (temps de rétention à 22.6 min).

La complexité de la matrice que constituent les extraits de radis est montrée par la présence de plusieurs pics, certains identifiés comme acides gras, avec des intensités très importantes, jusqu'à 2,5 GCounts. Par comparaison, le pic de la chlordécone a une intensité de 0,1 MCount 25 000 fois moins, et se retrouve noyé dans le bruit de fond instrumental. Il est en théorie possible de purifier ces extraits pour en simplifier la matrice mais les méthodes d'élimination des lipides pourraient éliminer en même temps les analytes cibles.

Pour les extraits de patates douces et de concombres, les profils chromatographiques ainsi que le bilan de la recherche des produits de dégradation par cette 1^e méthode sont similaires à ceux du radis.

b) Méthode 2 : Mode MS full-scan avec suivi de la perte de neutre

Les résultats obtenus pour les extraits de patates douces sont illustrés à la figure 13.

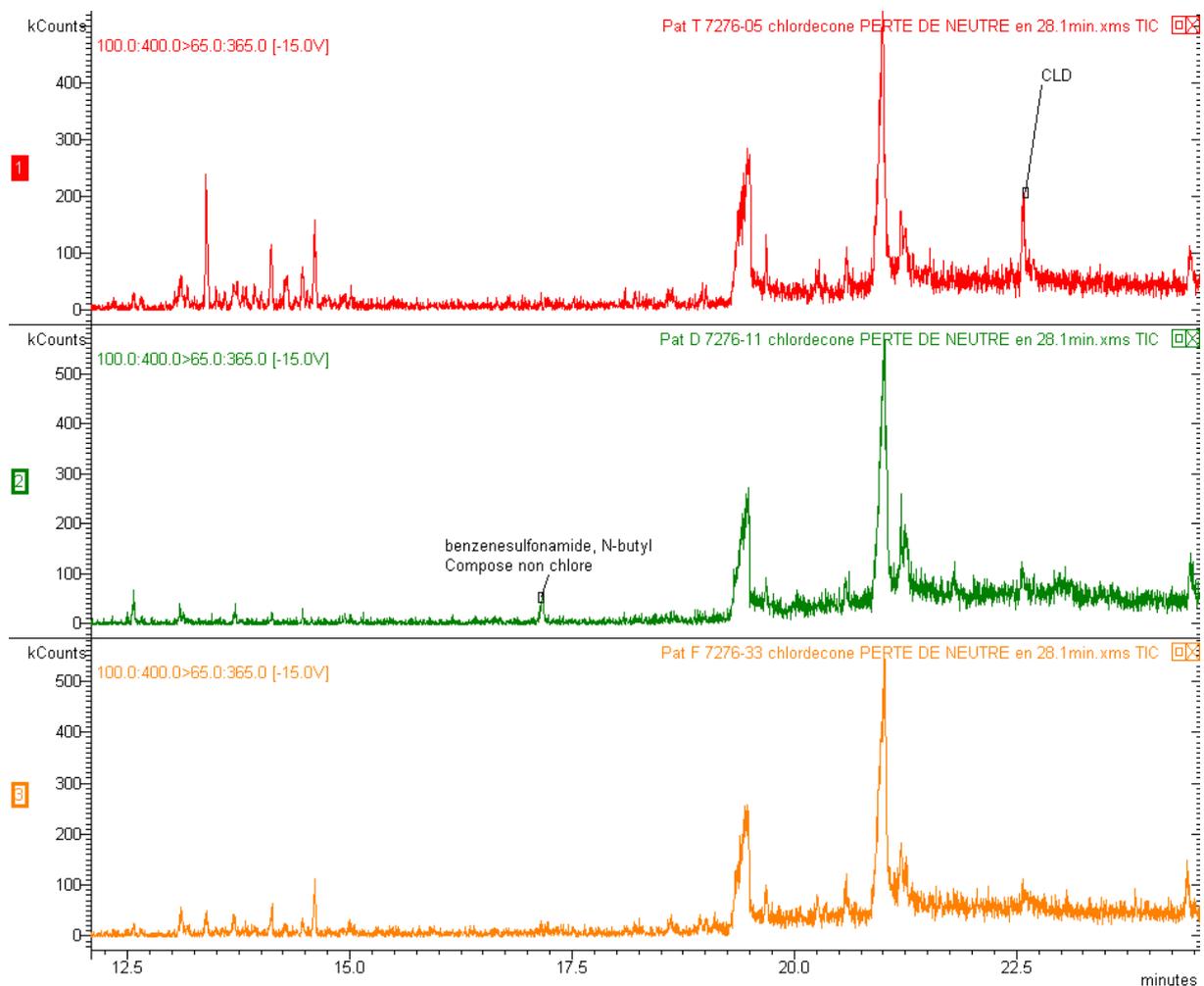


Figure 13 : Superposition des 3 chromatogrammes d'extraits de patates douces récoltées sur sol non traité (témoin T, en rouge), récoltées sur sol traité avec Daramend (D, en vert) et récoltées sur sol traité avec fer zéro valent (F, en orange).

La superposition des 3 chromatogrammes montre que quasiment tous les composés détectés dans les patates douces cultivées sur les sols traités sont présents également dans le légume témoin.

Le seul pic présent uniquement dans un extrait de patate cultivée sur sol traité vient de la modalité Daramend. Ce pic à 17 min a une faible intensité et correspond au

benzenesulfonamide, N-butyl (Figure 14), composé que la méthode 1 avait également détecté dans les radis des sols traités, en particulier suite au traitement avec le Daramend, et avec une beaucoup moindre intensité dans le radis du sol témoin (Figure 12).

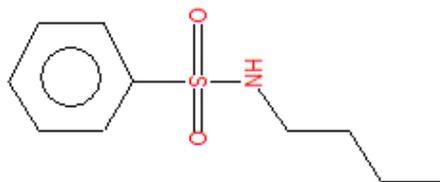


Figure 14 : Formule du benzenesulfonamide, N-butyl (CAS 3622-84-2).

Le benzenesulfonamide, N-butyl et les autres pics chromatographiques majeurs présents à 19,5 min et 21 min n'auraient pas dû être détectés avec cette 2^e méthode puisqu'ils ne correspondent pas à des composés chlorés. La très forte intensité de ces pics (entre 300 et 500 kCounts) interfère visiblement avec la détection.

Les profils chromatographiques des extraits de radis et de concombre ainsi que le bilan de la recherche des produits de dégradation sont similaires à ceux qui viennent d'être décrits pour la patate douce. Cette 2^e méthode de détection ne permet pas de mettre en évidence des produits de dégradation de la CLD dans les végétaux.

Le manque de sensibilité de cette méthode de détection pour ces extraits de légume est prouvé par le pic de la chlordécone (22,5 min) dont l'intensité dans les patates douces témoin est seulement 2 à 3 fois supérieure au bruit de fond (Figure 13) alors qu'il correspond à une concentration de 155 µg/kg, 7 à 12 fois supérieures à celle des dérivés quantifiés par la méthode MSMS (Tableau 2). La méthode d'analyse en full scan avec suivi de la perte de neutre ne permet donc pas de détecter des composés avec une concentration plus faible qu'environ 150 µg/kg.

c) Méthode 3 : Mode MS avec recherche des fragments cyclopentadiène et des ions moléculaires

La première voie consiste à rechercher les masses spécifiques du fragment cyclopentadiène caractéristique de la chlordécone ($[C_5Cl_6]^+$; Harless *et al.*, 1978) et de ses produits de dégradations déchlorés $[C_5Cl_{6-n}H_n]^+$.

La seconde voie consiste à rechercher les masses correspondantes aux ions moléculaires du composé. Ces ions moléculaires étant généralement présents avec une abondance très faible, il est préférable de rechercher également les fragments qui fournissent une abondance plus importante et qui se rapprochent le plus de la masse moléculaire du composé. La masse moléculaire avec une perte de chlore $[M-Cl]^+$ est également recherchée.

Pour une meilleure sensibilité, la détection des composés (Tableau 16) est réalisée en SIM (Selected Ion Monitoring).

Compositions (nombre de pertes de chlore)	Masse et % des différents isotopes de l'ion moléculaire M⁺ (abondance relative théorique en %)	Masse et % des différents isotopes du fragment -1 Cl (abondance relative théorique en %)
C ₁₀ Cl ₁₀ O (= CLD)	486 (21%), 488 (69%), 490 (100%)	451 (27%), 453 (78 %), 455 (100%)
C ₁₀ HCl ₉ O (- 1Cl)	454 (78%), 456 (100%), 458 (75%)	419 (89%), 421 (100%), 423 (64%)
C ₁₀ H ₂ Cl ₈ O (- 2 Cl)	418 (35%) ; 420 (89%), 422 (100 %)	383 (45%), 385 (100%), 387(96%)
C ₁₀ H ₃ Cl ₇ O (- 3 Cl)	384 (45%), 386 (100%), 388 (96%)	349 (52%), 351 (100%), 353 (80%)
C ₁₀ H ₄ Cl ₆ O (- 4 Cl)	350 (52%), 352 (100%), 354 (80%)	315 (62%), 317 (100%), 319 (64%)
C ₁₀ H ₅ Cl ₅ O (- 5 Cl)	316 (62%), 318 (100%), 320 (64%)	281 (78%), 283 (100%), 285 (48%)
C ₁₀ H ₆ Cl ₄ O (- 6 Cl)	282 (78%), 284 (100%), 286 (48%)	247 (100%), 249 (97%), 251 (31%)
C ₁₀ H ₇ Cl ₃ O (- 7 Cl)	248 (100%), 250 (97%), 252 (31%)	213 (100%), 215 (65%), 217 (11%)
C ₁₀ H ₈ Cl ₂ O (- 8 Cl)	214 (100%), 216 (65%), 218 (11%)	179 (100%), 181 (33%)
C ₁₀ H ₉ ClO (- 9 Cl)	180 (100%), 182 (33%)	145 (100%), 146 (11%)
C ₁₀ H ₁₀ O (-10 Cl)	146 (100%), 147 (11%)	-

Tableau 16 : Massifs isotopiques des ions moléculaires M⁺ et des fragments correspondant à la perte d'un chlore pour la chlordécone et ses produits de dégradation déchlorés.

L'exemple la recherche de composés CLD – 1 Cl dans les radis est illustré à la figure 15.

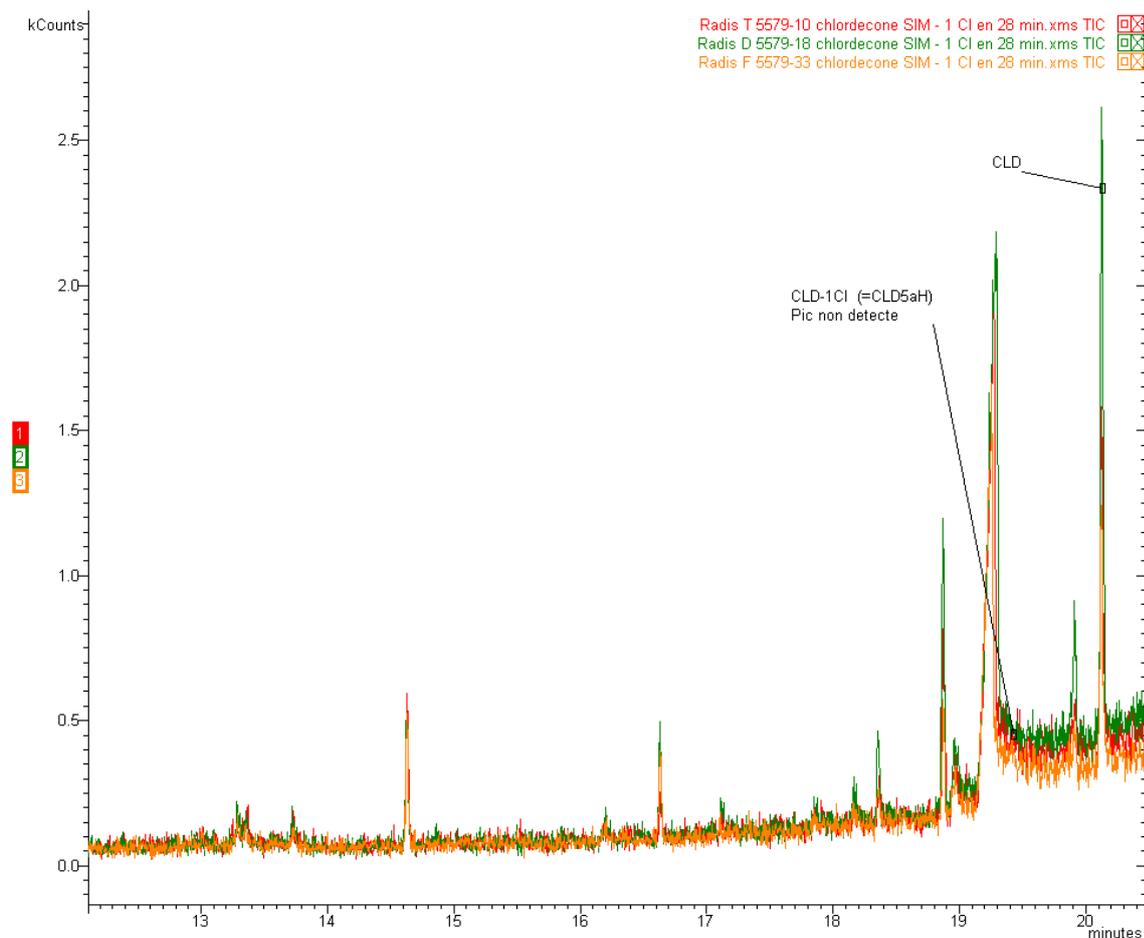


Figure 15 : Superposition des 3 chromatogrammes d'extraits de radis récoltés sur sol non traité (témoin T, en rouge), récoltés sur sol traité avec Daramend (D, en vert) et récoltés sur sol traité avec fer zéro valent (F, en orange).

La comparaison entre les 3 extraits montre qu'aucun pic n'est détecté que dans les radis des sols traités.

Par ailleurs, avec les 2 voies de détection mises en œuvre pour cette 3^e méthode, aucun composé de CLD déchloré autre que ceux identifiés dans les sols et les eaux du sol n'est détecté dans les extraits végétaux.

Il faut toutefois noter que les modes de détection de cette 3^e méthode manquent visiblement de sensibilité. La 5a-CLD, quantifiée en MSMS à 18,1 µg/kg et 7,3 µg/kg dans les radis des 2 sols traités (Tableau 2) n'est pas détectée avec cette 3^e méthode d'analyse.

d) Méthode 4 : Mode MSMS appliqué aux composés formés après réaction *in vitro* entre la CLD et la vitamine B12

Les 3 composés recherchés (Figure 16) sont ceux formés après réaction *in vitro* entre la CLD et la vitamine B12 (Schrauzer et Katz, 1978) et qui sont différents de ceux quantifiés par la méthode MSMS ayant abouti aux résultats du tableau 2.

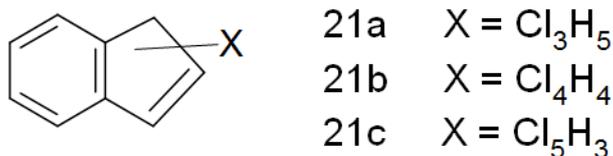


Figure 16 : Structure des produits de transformation de la CLD formés par réaction *in vitro* avec la vitamine B12 (repris de Schrauzer et Katz, 1978) et différents de ceux recherchés par la méthode MSMS ayant abouti aux résultats du Tableau 2.

La procédure utilisée consiste à rechercher par détection en MSMS (ion précurseur = ion majoritaire et ion fils = ion majoritaire -1 Cl) les fragments susceptibles d'être formés à partir des 3 composés 21a, b et c.

Produit de dégradation de la CLD (codes de Schrauzer et Katz, 1978)	Fragment en impact électronique M+.	Masses caractéristiques (m/z)	Transition recherchée en mode SRM (CID 15V, dwell time 0.02 s)
Composé 21a	C9Cl3H5	218, 220, 222	220>185
	C9Cl2H5	183, 185, 187	185>150
Composé 21b	C9Cl4H4	252, 254, 256	254>219
	C9Cl3H4	217, 219, 221	219>184
	C9Cl2H4	182, 184, 186	184>149
	C6Cl3H4	181, 183, 185	181>146
	C9ClH4	147, 149	147>112
Composé 21c	C9Cl5H3	286, 288, 290	288>253
	C9Cl4H3	251, 253, 255	253>218
	C9Cl3H3	216, 218, 220	216>181
	C6Cl4H3	215, 217, 219	217>182
	C9Cl2H3	181, 183, 185	181>146

Tableau 17 : Paramètres analytiques utilisés pour la recherche des produits de dégradation de la CLD formés par réaction *in vitro* avec la vitamine B12.

Ce mode de détection n'a permis de montrer la présence d'aucun de ces 3 produits de dégradation de la CLD dans aucun des extraits des 3 légumes étudiés.

e) Bilan global et hypothèses explicatives

Aucun produit déchloré autre que ceux identifiés au préalable dans les sols et eaux des sols n'est identifié dans les extraits végétaux.

La 1^{er} hypothèse susceptible d'expliquer cette absence de détection tient à des problèmes analytiques. Les extraits végétaux utilisés non purifiés sont des matrices complexes qui contiennent des composés susceptibles de co-éluer avec les composés recherchés et d'altérer leur ionisation (amplification ou suppression d'ionisation). Par ailleurs, le mode de détection le plus sensible en MSMS qui permet de détecter 0,25 µg/kg, soit 10 fois moins que la concentration du principal produit déchloré quantifié dans les extraits, n'a pu être utilisé ici. En effet, ce mode de recherche nécessite que soit connue la substance à rechercher, ce qui n'est pas le cas ici. L'hypothèse de limitations imposées par les aspects analytiques est donc fondée.

Une 2^{er} hypothèse consiste à considérer que le métabolisme des 3 légumes étudiés ne leur permet pas de procéder à des transformations supplémentaires de la CLD et de ses dérivés en partant des aux dérivés formés par ISCR dans les sols et assimilés par les plantes. Ces transformations supplémentaires pourraient consister en des déchloration plus avancées (p. ex. une trihydroCLD devenant dans le végétal une tétrahydroCLD non formée dans les sols) ou des déchloration sur des positions différentes de celles observées dans les extraits de sols (dans ce cas, de nouvelles mono-, di-, tri-, tétra-, penta- et, hexa-hydroCLD auraient dû être détectées). Aucune donnée bibliographique n'ayant été trouvée à ce sujet, l'hypothèse reste donc à considérer.

Une 3^{er} hypothèse serait que les recherches menées n'ont pas ciblé des produits de transformation de la CLD susceptibles d'être formés par métabolisme végétal, p. ex. ceux qui auraient subi autre chose qu'une simple déchloration réductive. L'absence complète de données bibliographiques sur le métabolisme végétal de la CLD ne permet pas de statuer sur le bienfondé de l'hypothèse.

3.4. TAUX DE TRANSFERT SOL- PLANTES

Une dernière manière d'exploiter les résultats est de comparer directement les concentrations de chaque substance dans les plantes d'une part et les sols prélevés à proximité immédiate d'autre part. Le paramètre considéré pour cette comparaison est le rapport entre la concentration moyenne dans les extraits de plantes et la concentration moyenne des extraits de sols correspondants (cf. section 2.4). Ce paramètre correspond au « taux de transfert » utilisé dans les travaux des agronomes (Clostre *et al.*, 2015 a et b, 2014 a, b, c ; Woignier *et al.*, 2012, 2013).

Les taux de transfert de la 5a-hydroCLD sont très supérieurs à ceux de la molécule mère pour chacune des 11 conditions expérimentales pour lesquelles il peut être calculé (4 pour les patates douces et les radis, 3 pour les concombres, Tableau 18). Sur base du taux de transfert, l'assimilation par les plantes de la 5a-hydroCLD est donc nettement plus forte que celle de la molécule mère. La même observation vient d'être récemment publiée pour la 5b-hydroCLD (Clostre *et al.*, 2015). Des différences de taux de transfert apparaissent toutefois aussi bien entre modalités de traitement pour une même plante, qu'entre plantes pour une même modalité de traitement. Les processus impliqués sont donc très complexes.

Culture	Traitement	CLD [plante]/[sol]	5a-CLD [plante]/[sol]	CLD-OH [plante]/[sol]
Patate douce	Témoin	0,105	2 matrices < LQ	0,056
	Daramend bagasse	0,057	0,121	0,053
	Daramend standard	0,036	0,383	0,055
	Bagasse + FZV	0,019	0,092	0,052
	Fer Zéro Valent seul	0,099	0,114	0,063
Radis	Témoin	0,023	2 matrices < LQ	0,078
	Daramend bagasse	0,028	0,093	0,113
	Daramend standard	0,009	0,184	0,058
	Bagasse + FZV	0,013	0,048	0,063
	Fer Zéro Valent seul	0,017	0,070	0,089
Concombre	Témoin	0,017	2 matrices < LQ	0,100
	Daramend bagasse	0,012	0,049	0,093
	Daramend standard	0,006	0,046	0,088
	Bagasse + FZV	0,008	0,023	0,071
	Fer Zéro Valent seul	Pas de récolte	Pas de récolte	Pas de récolte

Tableau 18 : Rapports des concentrations moyennes entre l'extrait de plantes (mg/kg) et l'extrait de sol correspondant (mg/kg) pour les molécules ayant pu être quantifiées systématiquement dans les parcelles traitées sur nitisol (parcelle Eole).

Cette assimilation préférentielle de la 5a-CLD par rapport à la molécule mère n'est toutefois pas spécifique à ce dérivé. En effet, les taux de transfert du CLDOH sont supérieurs à ceux de la CLD dans 11 cas sur 14 (plus de 5 fois supérieurs dans 5 cas sur 14) et supérieurs à ceux de la 5a-CLD dans 5 cas sur 6 pour les radis et les concombres. Pour la patate douce par contre, les taux de transfert du CLDOH sont inférieurs à ceux de la 5a-CLD. Pour une même substance, les taux de transfert varient donc fortement en fonction de la plante cultivée, ce qui peut s'expliquer notamment par le type d'organe analysé et les modalités de transfert des substances au sein des organes de chaque plante.

4. Conclusion

Les mesures réglementaires mises en place dans les Antilles Françaises permettent de gérer la contamination de l'environnement par la chlordécone (CLD) mais ne permettent pas d'éliminer la principale source de cette contamination, la CLD qui persiste dans les sols. Pour atteindre ce but, des procédés applicables sur le terrain à l'échelle de plusieurs milliers d'hectares sont nécessaires. Des travaux menés avant la présente étude ont permis de valider dans des nitisols de bananeraies le procédé de remédiation d'*In Situ Chemical Reduction* (ISCR) qui fait baisser de 70 % la concentration en CLD dans le sol. Ces travaux ont également montré que l'ISCR permettait d'obtenir une baisse des teneurs en CLD dans les légumes cultivés sur les sols traités. L'ISCR génère toutefois dans le sol des produits dérivés de la CLD, principalement la 5a-CLD, chlordécone dont 1 atome de chlore a été remplacé par un atome d'hydrogène (CLD-1Cl). Le transfert des dérivés déchlorés de la CLD depuis le sol vers les plantes était totalement inconnu avant la présente étude.

La 5a-CLD est quantifiée dans tous les extraits de radis, concombres et patates douces cultivés sur les parcelles traitées par ISCR, avec des concentrations le plus souvent un peu inférieures, très rarement supérieures, à celle de la CLD. Un seul autre produit de dégradation de la CLD formé par déchloration réductive, CLD - 3 Cl, peut être quantifié. Il ne l'est toutefois que dans les radis cultivés sur les parcelles où l'ISCR mettant en œuvre le fer zéro valent a entraîné la plus forte baisse de concentrations en CLD dans les sols. Trois autres produits déchlorés (2 CLD-2Cl et 1 CLD-4Cl) sont détectés mais ne peuvent être quantifiés faute d'étalons analytiques disponibles. Sur base de leurs aires relatives de pics chromatographiques, leurs concentrations sont probablement très inférieures à celles de la 5a-CLD.

Des dérivés de la chlordécone qui auraient été formés au sein même du végétal ont été recherchés par quatre techniques différentes de détection. Aucun produit différent de ceux préalablement identifiés dans les sols et eaux des sols n'a été détecté dans les extraits végétaux. Il semble donc que le métabolisme végétal ait, sur la transformation de la chlordécone et ses dérivés déchlorés, un effet négligeable par rapport à celui obtenu suite au traitement du sol par ISCR.

En tenant compte des concentrations dans les sols où ont poussé les cultures, il apparaît que, dans les conditions expérimentales du site, les plantes étudiées assimilent de manière préférentielle la 5a-CLD par rapport à la CLD. La même observation est faite pour le chlordécol (CLDOH, substance qui n'est pas formée par l'ISCR) mais ses concentrations dans les plantes cultivées sur sols traités ne sont pas différentes de celles des témoins.

La question se pose de l'impact sanitaire posé par la consommation de végétaux contenant de la 5a-CLD, principal produit de transformation de la chlordécone formé par ISCR et assimilé par les végétaux. Faute de données comparant la toxicité des dérivés de la CLD, une première approche consiste à comparer la concentration totale en CLD + produits dérivés, C_T (mole/kg), entre les plantes cultivées sur les sols traités et celles cultivées sur les parcelles témoins. C_T dans les patates douces cultivées sur les sols traités est inférieure de 32 % à 73 % (selon le traitement) à la C_T mesurée dans le témoin, et inférieure de 20 % à 40 % au témoin pour les concombres. En prenant l'hypothèse d'une toxicité de la 5a-CLD équivalente à celle de la molécule mère, l'impact sanitaire lié à la consommation humaine de ces deux légumes serait diminué suite au traitement des sols par ISCR.

Pour le radis par contre, 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 est donc moins constant que pour la patate douce et le concombre.

Pour avancer dans l'estimation des bénéfices éventuels apportés par l'ISCR en termes d'impact sanitaire, il sera absolument nécessaire de disposer de données sur la toxicité et l'écotoxicité des dérivés déchlorés de la CLD formés par ISCR.

La question sanitaire posée par la consommation des légumes n'est toutefois pas la seule à prendre en compte pour juger de l'intérêt de l'ISCR comme procédé de remédiation. Des travaux restent également à mener sur la mobilité dans l'environnement des dérivés déchlorés de la CLD formés par l'ISCR. Le risque de contamination des eaux souterraines ou superficielles par ces molécules est un des aspects à étudier en priorité.

5. Bibliographie

Clostre F., Cattan P., Gaude J. M., Carles C., Letourmy P., Lesueur Jannoyer M. (2015 a). Comparative fate of an organochlorine, chlordecone, and a related compound, chlordecone-5b-hydro, in soils and plants. *Science of the Total Environment*, 532: 292 – 300.

Clostre F., Letourmy P., Lesueur Jannoyer M. (2015 b). Organochlorine (chlordecone) uptake by root vegetables. *Chemosphere*, 118: 96-102.

Clostre F., Letourmy P., Thuriès L., Lesueur Jannoyer M. (2014 a). Effect of home food processing on chlordecone (organochlorine) content in vegetables. *Science of the Total Environment*, 490: 1044-1050.

Clostre F., Letourmy P., Turpin B., Carles C., Lesueur Jannoyer M. (2014 b). 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., Woignier T., Rangon L., Fernandes P., Soler A., Lesueur Jannoyer M. (2014 c). Field validation of chlordecone soil sequestration by organic matter addition. *Journal of Soils and Sediments*, 14 (1) : 23-33.

Harless R.L., Harris D.E., Sovocool G.W., Zehr R.D., Wilson N.K., Oswald E.O. (1978). Mass-spectrometric analyses and characterization of kepone in environmental and human samples. *Biomedical Mass Spectrometry*. 5:232-237.

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.

Mouvet C., Collet B., Gaude J. M., Bristeau S., Rangon L., Lesueur-Jannoyer M., Jestin A. (2016) – 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, en cours d'édition.

Schrauzer G. N. & Katz R. N. (1978). Reductive dechlorination and degradation of mirex and kepone with vitamin B12. *Bioinorganic Chemistry*, 9, 123-143.



Centre scientifique et technique
Direction eau, environnement et écotechnologies
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr