



HAL
open science

Modulation de l'absorption intestinale de la chlordécone (CLD) par l'utilisation de substances séquestrantes : application à l'élevage en zones contaminées

Sarah Yehya

► To cite this version:

Sarah Yehya. Modulation de l'absorption intestinale de la chlordécone (CLD) par l'utilisation de substances séquestrantes : application à l'élevage en zones contaminées. Sciences agricoles. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0259 . tel-01822378

HAL Id: tel-01822378

<https://theses.hal.science/tel-01822378>

Submitted on 25 Jun 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université de Lorraine

École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires

Unité de Recherche Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux (UR AFPA)

École Doctorale Sciences et Ingénieries des Ressources, Procédés, Produits et Environnement
(RP2E)

THÈSE :

Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Sciences Agronomiques

Soutenue publiquement le 22 décembre 2017

Sarah YEHYA

Modulation de l'absorption intestinale de la chlordécone (CLD) par l'utilisation de substances séquestrantes. Application à l'élevage en zones contaminées.

Directeur de thèse : FEIDT Cyril

Co-directeur de thèse : BAROUDI Moomen

Membres du Jury :

Rapporteurs :

DUMAT Camille, Professeure, INPT, ENSAT, Toulouse

DENYS Sébastien, Directeur de la section "Environnement et Santé" HDR, Santé Publique France, Saint-Maurice

Examineurs :

PIUTTI Séverine, Maître de Conférence, Université de Lorraine - ENSAIA, Vandœuvre-lès-Nancy

MOUGIN Christian, Directeur de Recherche, INRA, Versailles

FEIDT Cyril, Professeur, Université de Lorraine - ENSAIA, Vandœuvre-lès-Nancy

BAROUDI Moomen, Professeur, Faculté de Santé Publique de l'Université Libanaise, Tripoli, Liban

Invité :

MONTARGES-PELLETIER Emmanuelle, Chargée de Recherche, Université de Lorraine - LIEC, Vandœuvre-lès-Nancy

La contamination des sols agricoles par la chlordécone menace la durabilité de l'élevage de plein air aux Antilles. Afin de maintenir ce dernier tout en protégeant les consommateurs de denrées animales d'origine terrestre, plusieurs stratégies sont étudiées. Ces travaux de thèse sont focalisés sur l'une d'entre elles qui consiste à séquestrer la chlordécone afin de réduire significativement sa biodisponibilité pour l'animal. La démarche expérimentale a été réalisée par étape, elle s'appuie sur trois piliers : des matières séquestrantes carbonées de type biochar ou charbon activé, l'utilisation de sols artificiels et sur le concept de biodisponibilité relative pour évaluer les performances de séquestration. Les essais conduits avec du charbon activé (à base de noyaux de dattes, de coco ou de lignite) ont montré une séquestration de la chlordécone en milieu aqueux ou chez l'animal, mais pour ce dernier cela ne fonctionne que si la chlordécone et la matrice séquestrante ont eu un temps de contact prolongé (ou maturation) avec l'ingestion par l'animal. Ces résultats montrent l'intérêt d'une séquestration in situ, à savoir directement dans le sol contaminé susceptible d'être ingéré par les animaux. Comme le charbon activé a un coût élevé, des matières carbonées a priori moins coûteuses ont été testées : des biochars à base de diverses essences de bois. Ces biochars produits à deux températures de pyrolyse (500 et 700°C) ont été caractérisés d'un point de vue physique (porosité) et sélectionnés via un test in vitro de disponibilité environnementale. Les tests in vivo (sur porcelets) n'ont pas montré que ces biochars sélectionnés étaient aptes à séquestrer efficacement la chlordécone, puisque la biodisponibilité relative n'était pas différente de un (référence = sol standard sans matière organique). La présence de tourbe dans le sol artificiel ne s'oppose pas au piégeage par les matrices carbonées exogènes. Le test in vitro utilisé et le test in vivo donnent des tendances équivalentes de réduction de la biodisponibilité relative, ce qui est intéressant dans une logique de validation du test in vitro. Ces résultats positifs montrent que la stratégie de séquestration par des matériaux hautement carbonés est possible, requiert des propriétés de microporosité et d'accès aux pores proches de celles d'un charbon activé, mais contingents des conditions expérimentales mises en œuvre ils doivent être poursuivis et validés sur des sols dits naturels.

Mot Clés: Polluants Organiques Persistants, Substances Séquestrantes, Biodisponibilité, Charbons Actifs, Biochars

The contamination of agricultural soils by chlordecone threatens the sustainability of outdoor farming in the West Indies. In order to maintain the latter while protecting consumers of terrestrial animal products, several strategies are being studied. This thesis is focused on one of them which consists of sequestering chlordecone in order to significantly reduce its bioavailability for the animal. The experimental approach was carried out in stages, based on three pillars: biochar or activated carbon as sequestering materials, the use of artificial soils and the concept of relative bioavailability to assess sequestration performance. Tests conducted with activated charcoal (based on dates kernels, coconut or lignite) have shown that chlordecone is sequestered in an aqueous medium or in animals, but for the latter it only works if chlordecone and sequestering matrix had a prolonged contact time (or maturation) with ingestion by the animal. These results show the interest of in situ sequestration, ie directly in the contaminated soil likely to be ingested by the animals. As activated charcoal has a high cost, a priori less expensive carbonaceous materials have been tested: biochars based on various wood species. These biochars produced at two pyrolysis temperatures (500 and 700 ° C) were characterized from a physical point of view (porosity) and selected via an in vitro environmental availability test. In vivo tests (on piglets) did not show that these selected biochars were able to effectively sequester chlordecone, since the relative bioavailability was not different from one (reference = standard soil without organic matter). The presence of peat in the artificial soil does not prevent trapping by exogenous carbonaceous matrices. The in vitro test used and the in vivo test give equivalent tendencies to reduce the relative bioavailability, which is interesting in a logic of validation of the in vitro test. These positive results show that the strategy of sequestration by highly carbonaceous materials is possible, requires properties of microporosity and access to pores close to those of an activated carbon, but contingent on the experimental conditions implemented, they must be continued and validated on natural soils.

Keywords: Persistent Organic Pollutants, Sequestering substances, Bioavailability, Activated Carbons, Biochars

A la mémoire de mon très cher grand-père qui nous a devancés dans l'autre monde.

Je te dédie ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.

Ce travail de recherche marque l'aboutissement d'années de travail fastidieux, enrichissant et de moments difficiles inoubliables, qui n'aurait pu aboutir sans la participation et la collaboration de près ou de loin de nombreuses personnes que je tiens à remercier sincèrement.

Cette thèse a été réalisée, dans le cadre d'une thèse en codirection entre l'Université Libanaise, centre Al AZM de l'École Doctorale des Sciences et de Technologie sous la direction de Professeur **Mohamad Khalil**, et l'Université de Lorraine, l'Unité de Recherche Animal et Fonctionnalité des Produits Animaux (URAFPA) sous la direction de Professeur **Pascal Fontaine**. Je vous exprime mes plus vifs remerciements pour avoir m'accueillir au sein de vos laboratoires. Je tiens aussi à particulièrement remercier l'ancien directeur de l'URAFPA Monsieur **Guido Rychen**.

J'exprime tous mes remerciements à Madame **Camille Dumat**, Professeure à l'ENSAT, Toulouse, ainsi que Monsieur **Sébastien Denys**, directeur de la section « Environnement et Santé » à la faculté de Santé Publique, Saint-Maurice, pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit et de participer au jury de ma soutenance. Je remercie également Madame **Séverine Piutti**, Maître de Conférence à l'Université de Lorraine - ENSAIA, Vandoeuvre-lès-Nancy ainsi que Monsieur **Christian Mougin**, Directeur de Recherche à l'INRA, Versailles, pour avoir accepté d'examiner ces travaux, ainsi **Emmanuelle Montarges-Pelletier**, Chargée de Recherche au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, Vandoeuvre-Les-Nancy, pour avoir accepté de faire partie des membres du jury.

Je remercie également Mlle **Angéline Razafitianamaharavo**, ingénieur de recherche CNRS au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, Vandoeuvre-Les-Nancy pour ses conseils et pour m'avoir offert la possibilité de caractériser les charbons et m'avoir ouvert à un monde analytique qui m'était inconnu.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse **Cyril Feidt** et à mon co_directeur de thèse **Moomen Baroudi** pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée, leur implication, et leur patience tout au long de cette thèse.

Un grand merci à **Agnès Fournier** pour son aide, son soutien, ses nombreux conseils et pour toutes les explications qu'elle m'a apportées dans la réalisation et la construction de mes protocoles expérimentaux.

J'adresse une **attention particulière** au **duo** qui a contribué à tout ce passe au mieux et quel beau duo j'ai eu la chance de côtoyer durant ces années !! Mon directeur de thèse **Cyril** qui s'est rendu disponible et a su me conforter dans mon travail, je te remercie pour le temps que tu m'as accordé durant ces années, pour tes conseils, ainsi pour ton encadrement complémentaire d'où il ressort structure, rigueur, créativité... sans lequel ce travail n'aurait pas été ce qu'il est. Un énorme merci à toi **Cyril** pour ta joie de vivre incarné, toujours de bonne humeur, souriant et disponible. Mon encadrant **Matthieu Delannoy, la force vive de ce projet**, que je remercie pour son enthousiasme inébranlable pour la recherche et son professionnalisme. Toujours en effervescence, pleine de nouvelles idées, travailler avec toi est une expérience stimulante et enrichissante. Je te remercie de tout cœur de m'avoir encadré lors de nos manipulations et d'accepter de partager avec moi tes connaissances, tes compétences et ton savoir-faire.

Une thèse n'est définitivement pas le travail d'une seule et unique personne, mais nécessite la présence de toute une équipe. Je profite de l'occasion pour adresser un immense merci à tous les membres de l'équipe « Micropolluants et Résidus dans la Chaîne Alimentaire ». Merci pour leur accueil, leur sympathie et leur aide.

Je tiens à vivement remercier **Pamela Hartmeyer, Hervé Toussaint, Christine Grandclaudon, Claire Soligot, Marion Huguet, Claire Collas, Frédéric Desor**, pour leur compétence et leur aide précieuse, chacun à votre façon, avez contribué à l'aboutissement de ce travail. Merci à vous.

Merci particulièrement à toi **Pamela !!** Pour tes coups de main précieux, au laboratoire, à l'animalerie ou lors des expérimentations animales.

Un merci spécial est adressé à **Catherine Larrière**, la gestionnaire de l'URAFPA. Elle n'était pas juste une gestionnaire qui gère nos papiers administratifs mais plutôt une mère. Je lui exprime toute ma gratitude

Un grand merci aux doctorantes de l'URAFPA que j'ai eu la chance de rencontrer. Je vous remercie mes plus belles filles de soleil, **Marie-laure Lastel, Éléna Dominguez-Romero, Mailie Saint-Hilaire et Aseel EL Haj** pour tous les moments qu'on a partagé ensemble.

Vous avez pris une part plus ou moins importante dans ma vie quotidienne à l'URAFPA.

Mailie et Aseel courage à vous les deux, vous y êtes presque.

Une grande pensée aussi pour mes amies fidèles **Nanouth, Sarah l'Abeille, Aseelo, Manoulla**, les moments avec vous ont été de vraies bouffées d'air frais. Vous êtes toujours là dans les bons et les difficiles moments, merci pour votre présence à mes côtés pour me soutenir, me remotiver, m'écouter, me conseiller, m'épauler. Mon séjour à Nancy ne pouvait pas être pareil sans vous.

Je remercie aussi toutes les personnes que j'ai rencontrées en France et qui m'ont accompagné durant tout ce trajet: Alissar, Jizzini, Khadoura, Houssayni, Hamzet, Abboussi, Bou Yehyi, Ahmad, Sara, Nadine, Hiba, Dorra, Enaam, Sophia, Selma,... La liste est trop longue, j'espère n'avoir oublié personne.

Merci à tous mes amis au Liban qui malgré les distances n'ont manqué aucune occasion pour me soutenir et m'encourager.

Je remercie tout particulièrement ma deuxième famille, **Koko, Abou l wiss**, pour leur accueil à Paris, pour tous les moments passés avec eux, les sorties, les diners en famille... Merci encore plus à mes petits anges **Mira et Rémy**. Je vous aime.

Mes derniers remerciements vont bien évidemment à ma famille, les mots me manquent pour décrire à quel point votre soutien m'a été précieux. **Maman, Papa**, le couple que j'aime du plus profond de mon cœur, merci de m'avoir guidée, soutenue et de n'avoir jamais douté de moi. Cette thèse vous l'avez subi vous-aussi jusqu'au tout dernier moment, et aujourd'hui elle est aussi un peu la vôtre. Je remercie mes chères sœurs, **Saria et Rihab** et leurs maris **Mhamad et Yehya** ainsi que ma petite sœur **Yara** et mes chers frères **Hamoudi et Khaloudi** en signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour le dévouement et le soutien dont vous avez fait toujours preuve à mon égard ; l'aboutissement de ce travail est l'œuvre de l'amour et de la considération que vous me portez. Merci pour tout, que dieu vous garde pour moi. Mes grands-mères, mes cousins, mes cousines je remercie votre grande présence malgré la distance qui nous sépare. Je vous aime énormément.

PUBLICATIONS :

- **Internationales**

Adsorption isotherm and kinetic modeling of chlordecone on activated carbon derived from dates stones, *Journal of Applied Sciences Research*, 13 (2), pp. 20-28.

Yehya, S., Bakkour, H., Eter, D., Baroudi, M., Feidt, C. (2017)

Activated carbon, a useful medium to bind chlordecone in soil and limit its transfer to growing goat kids, *PLOS ONE*, 12 (7), pp. e0179548.

Yehya, S., Delannoy, M., Fournier, A., Baroudi, M., Rychen, G., Feidt, C (2017)

Evaluation of two contrasted activated carbon based sequestration strategies to reduce soil bound chlordecone bioavailability in piglets.

soumise à *Chemosphere* le 7 septembre 2017.

Delannoy M., Techer D., **Yehya S.**, Razafitianamaharavo A., Fournier A., Baroudi M., Montarges-Pelletier E., Rychen G., Feidt C.

COMMUNICATIONS AFFICHEES :

- **congrès internationaux**

Rearing kids on chlordecone contaminated soils: activated carbon a promising media to limit the transfer from soil to animal tissues, SETAC Europe 26th Meeting, 22-26 mai 2016, Nantes, France

Yehya, S., Delannoy, M., Fournier, A., Rychen, G., Feidt, C (2016)

Comparison of efficiency of in situ amendment of soil and alimentary supplementation with activated carbons to limit chl transfer to piglets, 27th Annual Meeting SETAC Europe, 07-11 mai 2017, Bruxelles, Belgique

Delannoy, M., **Yehya, S.**, Fournier, A., Baroudi, M., Rychen, G., Feidt, C. (2017)

Utilisation de biochar afin de réduire la biodisponibilité de la chlordécone chez l'animal élevé sur parcelles contaminées, 47^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides (GFP), 15-18 mai 2016, Nancy, France

Yehya, S., Delannoy, M., Baroudi, , Rychen, G., Feidt, C (2017)

- **congrès de l'école doctorale**

Rearing kids on chlordecone contaminated soils: Activated carbon, a promising media to limit the transfer from soil to animal tissues. Séminaire interne de l'école doctorale RP2E, 28janvier 2016, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

Yehya, S., Delannoy, M., Fournier, A., Rychen, G., Feidt, C., Baroudi, M., 2016.

TABLE DES MATIERES

Résumé.....	iii
Abstract.....	v
Dédicace.....	vii
Remerciements - Acknowledgement.....	ix
Valorisation Scientifique des Travaux de Thèse.....	xiii
Table des Matières.....	xv
Liste des Figures.....	xix
Liste des Tableaux.....	xxi
Liste des Abréviations.....	xxii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
PARTIE 1: Le contexte de contamination de la chlordécone aux Antilles et ses conséquences pour l'élevage.....	9
1. La contamination des sols antillais par la chlordécone.....	9
2. La voie alimentaire : voie majeure d'exposition de la population à la chlordécone...	12
3. La contamination des produits animaux terrestres.....	12
a. Exposition des animaux.....	12
b. Devenir chez l'animal.....	13
c. Un niveau inacceptable observé dans les DAOA.....	14
4. Le projet INSSICCA ou comment maîtriser la contamination des denrées animales tout en maintenant l'élevage sur zone contaminée.....	17
PARTIE 2: La séquestration des polluants organiques par les charbons actifs et biochars.....	20
1. Processus de formation des biochars.....	20
2. Mécanismes de sorption des polluants organiques aux biochars.....	23
a. Généralités.....	23
b. Sorption par partition de phase (absorption) et adsorption.....	25
c. Influence de la température de pyrolyse sur les propriétés de sorption des biochars.....	25
d. Surface spécifique et distribution de porosité.....	29
e. Cas de la chlordécone.....	31
3. Essais de séquestration dans les sédiments : approches en laboratoire et in situ.....	35
a. Influence des caractéristiques du charbon actif et de la taille des particules sur les capacités de séquestration de contaminants.....	35
b. Effets de la dose de charbon actif sur la capacité de séquestration des contaminants organiques.....	37
c. Effets du mélange vs dépôt.....	38
d. Essais in situ et modélisation des effets.....	40
i. Validation d'un modèle de transfert de masse des PCB en conditions environnementales.....	41

ii. Effets du « fouling » ou phénomènes de compétition d’adsorption avec la matière organique naturelle sur la séquestration	43
iii. Effet des courants advectifs d’eau interstitielle	44
iv. Stabilité de l’apport en charbon actif.....	45
v. Hétérogénéité de la répartition des amendements en charbon actif	45
e. Réduction des teneurs en PCB (bio)disponibles sur le long terme.....	46
4. Essais sur sols.....	48
ORIENTATION DES TRAVAUX DE THESE	51
CHAPITRE 1: ADSORPTION ISOTHERM OF CHLORDÉCONE ON ACTIVATED CARBON	55
1. INTRODUCTION.....	57
2. MATERIALS AND METHODS	58
3. RESULTS AND DISCUSSION	63
4. CONCLUSION	70
CHAPITRE 2: LIMIT CLD TRANSFER TO GROWING GOAT KIDS VIA ACTIVATED CARBON	73
1. INTRODUCTION.....	75
2. MATERIAL AND METHODS	76
a. Experimental design.....	76
b. Animals, ethics and housing.....	77
c. Dosing material and method of exposure to CLDs	77
i. Exposure matrices	77
ii. Spiking technique.....	78
d. Sampling and analysis of biological samples.....	78
e. Data analyses.....	79
i. Quality control of data acquisition and data set	79
ii. Tissues concentrations of CLD	80
iii. Relative bioavailability (RBA) estimates calculation	80
iv. Calculation of CLD retention by ACs during the digestive process	80
3. RESULTS AND DISCUSSION	81
a. Concentrations of CLD in biological matrices.....	81
b. Effects of activated carbon on the CLD RBA	82
4. Conclusion.....	83
5. Acknowledgment.....	83
CHAPITRE 3: EVALUATION OF TWO SEQUESTRATION STRATEGIES OF CLD TO REDUCE ITS TRANSFER TO PIGLETS	85
1. INTRODUCTION.....	87
2. Materials and Methods	88
a. Animals, ethics and housing.....	88
i. Contaminated soils	89
ii. AC-feed supplementation preparation.....	90
iii. Activated carbons characterization.....	90
b. Piglet sample collection and chemical analysis of biological matrices.....	91
c. Data analyses.....	92
i. Quality control.....	92
ii. Tissues concentrations of CLD	92

iii. Relative bioavailability (RBA) factor calculation.....	93
iv. Calculation of the transfer reduction factor.....	93
3. RESULTS	94
a. Characterization of activated carbons	94
b. CLD concentration determination in biological matrices and CLD relative bioavailability (RBA) calculation.....	96
4. DISCUSSION	97
a. Ineffectiveness of the AC feed supplementation strategy.....	97
b. Efficiency of the AC soil amendment strategy to limit CLD transfer to piglets.....	98
5. CONCLUSION AND PERSPECTIVES	99
6. ACKNOWLEDGMENT.....	99
CHAPITRE 4: BIOCHARS AND ACs AMENDMENT OF SOILS TO REDUCE CLD RELATIVE BIOAVAILABILITY TO PIGLETS.....	101
1. INTRODUCTION.....	103
2. MATERIAL AND METHODS	104
a. Production and characterization of experimental matrices	104
i. Production and acquisition of condensed materials	104
ii. Characterization of condensed materials.....	105
iii. Soil fabrication.....	105
b. Determination of CLD environmental availability	107
c. Determination of CLD environmental bioavailability	107
i. Animals	107
ii. Sampling	107
iii. Analytical process	107
d. Data analyses.....	108
i. Quality control	108
ii. CLD Availability and tissues concentrations of CLD.....	108
iii. Relative bioavailability (RBA) estimates calculation	108
3. RESULTS	110
a. ACs and biochars characteristics.....	110
b. Soil CLD environmental availability	111
c. Soil CLD relative bio-availability.....	112
4. DISCUSSION	114
a. Availability and relative bioavailability assessment	114
b. Sequestration efficiency of biochars vs ACs.....	115
5. CONCLUSION AND PERSPECTIVES	117
6. ACKNOWLEDGMENT.....	117
DISCUSSION GÉNÉRALE	119
1. Quelles matières carbonées pour empêcher la biodisponibilité de la chlordécone chez l'animal d'élevage ?	120
2. Quelle stratégie en élevage ?.....	121
3. Une stratégie de limitation du transfert sol-animal de la chlordécone par des matières hautement carbonées à replacer dans le contexte du cycle du carbone.....	124
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	129

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 133

Figure 1 : Cartographie prédictive de la contamination des sols antillais par la chlordécone.....	10
Figure 2 : Proportion de la surface concernée par les différents niveaux de risque de contamination	10
Figure 3 : Répartition de la contamination du tissu adipeux périrénal pour les bovins suivis dans le cadre du Plan de Contrôle Renforcé en Guadeloupe (2011).....	15
Figure 4 : Répartition de la contamination du tissu adipeux périrénal pour les bovins suivis dans le cadre du Plan de Contrôle Renforcé en Guadeloupe (2014).....	16
Figure 5 : Architecture du projet ANR INSSICCA.....	17
Figure 6: Modifications structurales de la biomasse au cours du processus de fabrication des biochars par pyrolyse	20
Figure 7: Influence de la température de pyrolyse sur les propriétés de biochars obtenus à partir de bois de <i>Robinia pseudacacia L</i> (Lehmann, 2007).	21
Figure 8: Variation des ratios H/C de biochars obtenus à température de pyrolyse identique en fonction des biomasses utilisées comme matériau précurseur.....	22
Figure 9: Processus d'immobilisation des micropolluants par les biochars (Tang et al, 2013).....	23
Figure 10: Mécanismes de sorption des polluants organiques aux biochars :.....	24
Figure 11: Etude comparative de la sorption du naphtalène et du 1-naphtol sur des biochars obtenus par pyrolyse de peaux d'orange de 250 à 700°C.....	27
Figure 12: Relations entre température de pyrolyse, structure moléculaire et propriétés d'adsorption des biochars illustrées à travers l'exemple de HAP à trois cycles	28
Figure 13: Structure tridimensionnelle de la chlordécone.....	31
Figure 14: Comparaison des isothermes d'adsorption (à 25°C) de la chlordécone obtenus à partir des quatre types de charbons actifs issus de l'activation de bagasse de canne-à-sucre (Durimel et al., 2013)	33
Figure 15: Modèle conceptuel du transfert de polluants organiques hydrophobes dans un système composé de sédiment très peu mélangé.	42
Figure 16: Impregnation <i>apparatus</i> of the date stones	59
Figure 17: Furnace device used to process the date stones	59
Figure 18: Dried activated carbons after the washing process	60
Figure 19: Sieving <i>apparatus</i> of the ground date stones activated carbon.....	60
Figure 20: Chemical structure of chlordecone.	62
Figure 21 : Effect of solution pH on adsorption of chlordecone on the prepared activated carbon.....	64
Figure 22 : Effect of contact time on adsorption of chlordecone on the prepared activated carbon.....	66

Figure 23: Pseudo-first-order kinetic for adsorption of chlordecone on activated carbon prepared from date stones.....	67
Figure 24: Pseudo-second-order kinetic for adsorption of chlordecone on activated carbon prepared from date stones.....	67
Figure 25: Langmuir adsorption isotherm of chlordecone on activated carbon.....	69
Figure 26: Freundlich adsorption isotherm of chlordecone on activated carbon	69
Figure 27: Experimental design of the present study	76
Figure 28: Concentrations of CLD in biological matrices (ng of CLD per g of DM)	82
Figure 29: Experimental design of the present study	88
Figure 30: Nitrogen adsorption-desorption measuring device Belsorp-mini II (BEL Japan, Inc)	91
Figure 31: Adsorption isotherms of nitrogen gas on ORBO™ and DARCO® activated carbons at 77 K.	95
Figure 32: Concentrations of CLD in biological matrices (ng of CLD per g of DM)	96
Figure 33: CLD availability in soils.	111
Figure 34. Concentrations of CLD in biological matrices (ng of CLD per g of DM)	112
Figure 35. Correlation of environmental bioavailability data and CLD concentration data in liver (A) and adipose tissue (B).....	115
Figure 36: Dynamique de la matière carbonée lors de la fabrication d'un biochar et propriétés associées.	120
Figure 37: L'application de biochar sur les sols et ses enjeux	124

Table 1: Corrélation entre niveau de risque estimé et 1500 analyses de sol réalisées avant 2006	11
Table 2: Principaux paramètres physico-chimiques mesurés à partir des quatre types de charbons actifs obtenus suite à l'activation de biochar de bagasse de canne-à-sucre par méthode physique (vapeur d'eau) ou chimique (acide phosphorique)	32
Table 3: Comparaison de la sorption de la chlordécone sur trois charbons actifs fabriqués à partir de biomasse de bagasse de canne-à-sucre (bag@AC), de peaux de banane (bpe@AC) ou de noix de coco (coque) (coh@AC) par rapport aux charbons étudiés par Durimel et.....	34
Table 4: Récapitulatif du schéma expérimental des 4 expérimentations menées lors des travaux de doctorat	53
Table 5 : HPLC gradient.....	62
Table 6: Adsorptive and chemical properties of prepared activated carbon	63
Table 7: kinetic model parameters for the adsorption of chlordecone onto activated carbon.	66
Table 8: Equilibrium model parameters for adsorption of chlordecone onto optimal activated carbon.....	70
Table 9 : Composition of the different artificial soils and treatment of the experiment	78
Table 10: Relative bioavailability factors.....	83
Table 11: Composition of the different artificial soils and treatment of the experiment	89
Table 12: Adsorption characteristics of the ACs.....	95
Table 13: Relative bioavailability factors.....	97
Table 14: Composition of the different artificial soils and treatment of the experiment	106
Table 15: Porosity characteristics of the biochars and ACs	110
Table 16: Relative bioavailability factors.....	113

LISTE DES ABBREVIATIONS

<i>AC</i>	<i>Activated Carbon</i>75	<i>HDL</i>	<i>High Density Lipoprotein</i> 14
AFSSA	Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments voir ANSES.....12	INRA	Institut National de la Recherche Agronomique 11
ANR	Agence Nationale de la Recherche.....3	INSSICCA	<i>Innovative Strategies to establish Safe livestock rearing systems In Chlordecone Contaminated Areas</i> 3
ANSES	Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation15	JAJA	Jardins Familiaux..... 3
AS	<i>Artificial Soil</i>75	K_F	<i>adsorption capacity of the sorbent</i> 69
BET	<i>Brunauer–Emmet–Teller</i>90	LASER	<i>Lebanese Association for Scientific Research</i> 4
CALBAS	Comportement Alimentaire dans le sud de la Basse Terre en Guadeloupe 12	LDA	Laboratoire Départemental d'Analyses.. 79
C_e	<i>Equilibrium concentration</i>68	LDL	<i>Low Density Lipoprotein</i> 14
CEC	Capacité d'Echange Cationique21	LMR	Limite Maximale Réglementaire 15
CI	<i>Child Ions</i>79	LOQ	<i>Limit of Quantification</i> 80
CIRAD	Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement.....11	MAAR	<i>French Ministry of Agriculture for Animal Research</i> 77
CLD	Chlordécone11	MG	Matière Grasse 16
COFRAC	<i>French Accreditation Committee</i>79	MO	Matière Organique 11
DAAF	Direction de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt.....10	OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i> 75
DAOA	Denrées Alimentaires d'Origine Animales12	PCB	Polychlorobiphényles 13
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane.....35	pH_{ZPC}	<i>pH of point of zero charge</i> 61
DM	<i>Dry Matter</i>78	PITE	Programme des Interventions Territoriales de l'État 4
EDA	Electron-Donneur-Accepteur23	PNAC	Plans Nationaux d'Action Chlordécone... 3
ESCAL	Enquête sur la Santé et les Comportements Alimentaires12	POM	Polyoxyméthylène 49
GREPP	Groupe Régional d'Etude des Pollutions par les Produits Phytosanitaires.....10	POP	<i>Persistent Organic Pollutant</i> 75
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques24	q_e	<i>Equilibrium adsorption capacity</i> 65
		RBA	<i>Relative BioAvailability</i> 76

<i>R_L</i>		<i>SS</i>	
<i>Constant separation factor</i>	68	<i>Standard Soil</i>	75
<i>SAU</i>		<i>SSA</i>	
<i>Surface Agricole Utile</i>	11	<i>Surfaces Specific Activity</i>	77
<i>SPMD</i>		<i>WP3</i>	
<i>Semipermeable membrane device</i>	42	<i>WorkPackage</i>	4

1

Introduction Générale

L'élevage antillais est menacé par plusieurs facteurs. Parmi ceux-ci figurent la pression foncière en lien avec l'urbanisation et les aménagements induits, la compétitivité économique face à des denrées d'importation, et par la contamination d'une partie des sols agricoles par la chlordécone. Cette molécule organochlorée épandue pendant une vingtaine d'années au pied des faux troncs pour les lutter contre le charançon du bananier (*Cosmopolites sordicus*) s'avère très rémanente dans les sols et présente des propriétés de transfert et d'accumulation dans de nombreuses chaînes trophiques. La percolation comme l'érosion ont entraîné une migration du pesticide vers les eaux et contaminé le biote aquatique. Ainsi la pêche en eau douce est interdite sur les deux îles, et les élevages d'écrevisses (ouassous ou *Macrobranchium rosenbergii*) comme de tilapias a été interdit dans toutes les zones contaminées. Depuis 10 ans l'existence d'une norme en chlordécone dans les produits animaux terrestres a entraîné la non-conformité d'un certain nombre de carcasses, principalement bovines. La contamination des produits avicoles élevés en plein air a également été démontrée par le programme Jafa (Jardins Familiaux). Ce sont donc l'ensemble des activités d'élevage connectées au milieu environnant, par opposition aux élevages en claustration hors sol alimenté par des matières premières exogènes (poules pondeuses ou porcs en bâtiment), qui sont touchées. L'enjeu est très important et ce dans plusieurs dimensions. Premièrement pour les filières touchées, que ce soit l'activité dulçaquicole ou l'élevage de ruminants, des acteurs sont amenés à cesser leur activité avec des conséquences économiques et sociales (la pêche côtière est également durement touchée). Deuxièmement les producteurs auto-consommateurs, qui sont nombreux aux Antilles, peuvent se mettre en danger lorsqu'ils produisent sur des sols contaminés ; or c'est la clé d'une stratégie vivrière, indispensable pour de nombreux foyers ruraux pauvres. Ces deux premiers éléments entraînent une troisième dimension territoriale avec des enjeux d'aménagement de l'espace, de mise en péril de patrimoines matériels (biodiversité des races créoles, typicité des produits carnés dérivés), immatériels (savoir-faire élevage, transformation, utilisation culturelle de l'animal) et finalement de développement rural.

Il y a donc un double enjeu potentiellement contradictoire qui se dessine pour l'élevage antillais dans les zones affectées par la pollution à la chlordécone. D'une part il faut assurer une teneur minimale (du moins en dessous des seuils légaux) dans les denrées afin de protéger la santé publique, ce qui pousserait à ne plus élever sur sols contaminés. D'autre part, il paraît crucial de maintenir l'activité d'élevage pour les raisons évoqués ci-dessus. Il y a donc un compromis à construire. Plusieurs Plans Nationaux d'Action Chlordécone (PNAC) ont été mis en place. Dans le deuxième (2011-2016) deux projets se sont intéressés à l'élevage terrestre (Chlordepan et Chlordel), et dans le troisième (2017-2020) un projet de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) a pour objectif de construire ce compromis. Il s'agit du projet INSSICCA (*Innovative Strategies to establish Safe livestock rearing systems In Chlordecone Contaminated Areas*). Ce dernier est basé sur trois volets biotechniques, un volet bioéconomique et un volet participatif. Les trois volets biotechniques visent à maîtriser la teneur en chlordécone dans les denrées animales, chez le ruminant et le porc élevés en plein air. Trois stratégies sont étudiées pour atteindre cet objectif, limiter l'exposition externe (ici l'ingestion de sol),

limiter l'exposition interne (réduire la biodisponibilité de la chlordécone ingérée) et utiliser la capacité d'excrétion de l'animal (mise en place d'une période hors exposition pour décontaminer l'animal avant abattage). Ce travail de doctorat s'inscrit dans le deuxième objectif (WorkPackage 3 (WP3) du projet), qui peut être résumé au piégeage de la molécule afin de réduire son absorption dans le tractus digestif des animaux.

Cette thèse a été réalisée en co-direction entre l'UR-AFPA de l'Université de Lorraine (directeur : Pr Cyril Feidt) et le laboratoire de l'Université Libanaise (co-directeur : Pr Moomen Baroudi). Elle a été financée par l'association libanaise *Lebanese Association for Scientific Research (LASER)*, par des fonds propres des deux laboratoires partenaires et par le projet INSSICCA Programme des Interventions Territoriales de l'État (PITE). L'enjeu de la thèse est de faire la preuve de concept, quant à la capacité de certains séquestrants à suffisamment piéger la chlordécone pour que suite à son ingestion par l'animal, son absorption soit significativement réduite. La partie bibliographique a pour but d'étayer le choix du (des) séquestrant(s) pertinent(s) vis à vis du contexte : chlordécone et alimentation animale. Le cœur de la thèse est présenté sous la forme de quatre publications qui apportent chacune une réponse à une hypothèse. L'ensemble des résultats est ensuite discuté selon un angle scientifique, cherchant à établir une interprétation des observations, et selon un angle opérationnel, quant aux conséquences sur les stratégies potentielles. La conclusion reprend ces deux volets sous forme d'acquis et ouvrant des perspectives de travail au sein du projet ANR INSSICCA (2018-2021).

2

Synthèse Bibliographique

PARTIE 1:**Le contexte de contamination de la chlordécone aux Antilles et ses conséquences pour l'élevage**

1. La contamination des sols antillais par la chlordécone

Suite à l'utilisation de 1972 à 1993 du pesticide organochloré chlordécone (sous les formes commerciales kepone puis curlone), la contamination des eaux de consommation a été démontrée dans le sud Basse-Terre (Guadeloupe) à la fin des années 90 entraînant la fermeture de captage public ou d'usine d'embouteillage. La prise de conscience qui en a résulté a débouché sur de multiples investigations d'abord environnementale : eau des rivières, de nappe, sédiments, sols. Puis quand la démonstration a été faite que ces différents milieux étaient contaminés (début 2000), s'est posée la question du biote qui évoluait en leur sein. De la même manière sa contamination par la chlordécone a été avérée. Tout comme la contamination de l'eau posait la question de l'exposition humaine, celle du biote a été perçue comme un possible vecteur d'exposition et les aliments ont été investigués à leur tour, montrant là encore la présence du contaminant.

Ce pesticide étant utilisé dans les bananeraies pour lutter contre un ravageur (*Cosmopolites sordicus*), il a été proposé d'établir une cartographie des risques de contamination des sols (et donc indirectement des milieux connexes) à partir de la durée de la sole bananière sur la période d'utilisation de la chlordécone. Trois dates encadrant cette période ont été retenues (1969, 1985 et 1997), avec utilisation du parcellaire agricole et affectation ou non à la culture de bananes. Parallèlement à ce travail cartographique, 1500 analyses de sol ont été effectuées pour tester la corrélation.

Le résultat est illustré par la Figure 1 pour la Basse-Terre en Guadeloupe (pas de culture de banane en Grande-Terre) et pour la Martinique, faisant apparaître 4 niveaux de risque de contamination : élevé, moyen, faible et très faible. Les zones à risque élevé sont concentrées dans le sud de Basse-Terre (croissant bananier) et dans le nord-atlantique martiniquais, zones dans lesquelles la banane est encore très présente. Pour la Martinique, le zonage est plus diffus car les dates d'installation ou d'arrêt de la banane ont varié notamment au centre de l'île.

Guadeloupe (Basse Terre)

Martinique

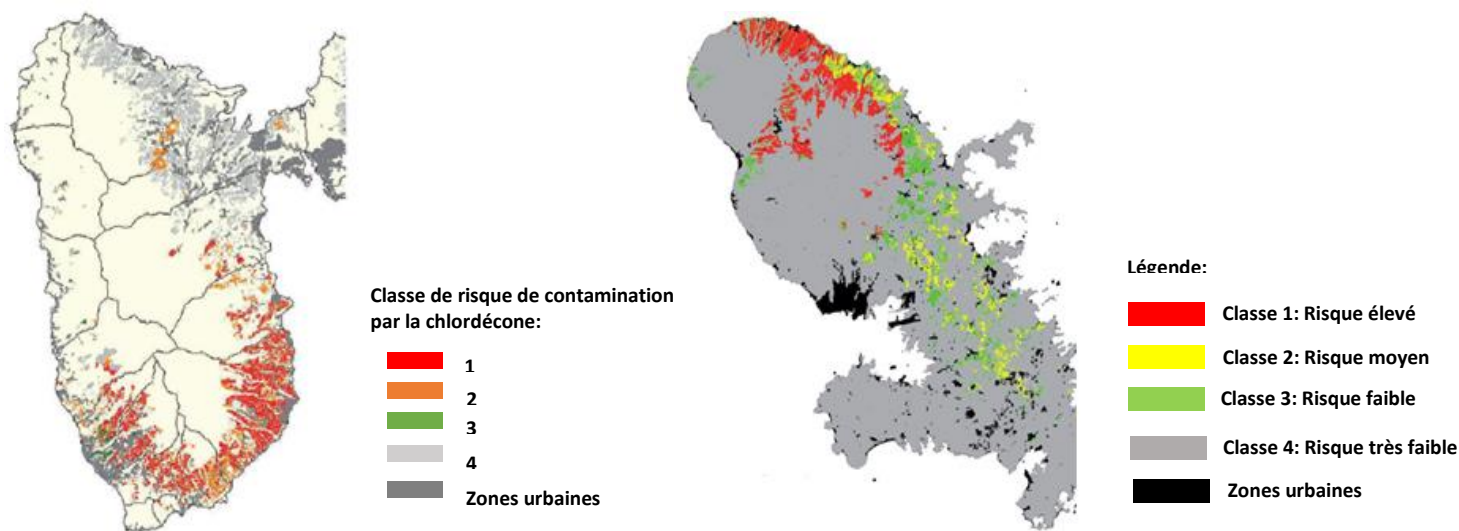
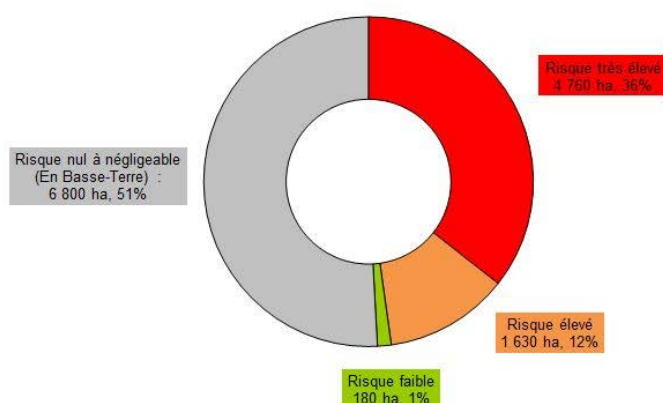


Figure 1 : Cartographie prédictive de la contamination des sols antillais par la chlordécone
(source : Direction de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt (DAAF) 971- Groupe Régional d'Etude des Pollutions par les Produits Phytosanitaires (GREPP))

Classement des terres agricoles de Guadeloupe en fonction de leur probabilité de contenir de la chlordécone



Note : zonage issu d'une superposition du parcellaire agricole (IGN, 1969 et 1987), de cartes et photos aériennes (1985) et de la carte de la sole bananière (DAF/CIRAD, 1997). Probabilités estimées sur la base d'un croisement du zonage avec 2000 résultats d'analyses de teneurs en chlordécone (2006) dans la partie superficielle des sols (entre 0 et 30 cm de profondeur).
Source : DAAF Guadeloupe, 2005

Figure 2 : Proportion de la surface concernée par les différents niveaux de risque de contamination
(source DAAF 971-GREPP)

Afin de se rendre compte des conséquences pour l'avenir de ces terres agricoles il est intéressant de regarder la part de la Surface Agricole Utile (SAU) concerné par les 2 plus hauts niveaux de risque. La figure 2 montre cette répartition pour la Basse-Terre en Guadeloupe, la somme des deux atteint quasiment la moitié de la SAU (48%), avec 36% en risque très élevé. Les analyses de sol permettent de relier ces catégories avec des teneurs en chlordécone (CLD) du sol. Le Table 1 montre pour chaque catégorie le pourcentage des analyses pour lesquelles la teneur dans le sol s'est révélée être supérieure à 1 mg.kg^{-1} , ou comprise entre $0,25$ et 1 mg.kg^{-1} . Schématiquement cela montre que près de 3000 ha sont concernés par une contamination supérieure à 1 mg.kg^{-1} et 2000 ha. La valeur de 1 mg est plutôt symbolique mais la valeur de 0,25 a une réalité. Aucune contamination des végétaux supérieure aux valeurs limites n'a été observée en deçà de cette concentration dans les travaux réalisés par le Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) et l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) (Cabidoche et al., 2011). Ainsi à l'échelle de la Basse-Terre plus de 5000 ha présentent un risque de contamination des végétaux soit 27% de la SAU. L'importance quantitative de la pollution ne permet pas de mettre ces terres "au rebut" de la production agricole, le contexte insulaire étant déjà caractérisé par une forte dépendance en biens de consommation vis à vis de la métropole et par un contexte socioéconomique tendu. Il est donc indispensable de mettre en œuvre une gestion permettant de concilier usage des terres et protection des populations, et si possible de l'environnement en évitant la diffusion. Ceci est d'autant plus vrai que cette pollution sera de longue durée, près d'une centaine d'année, plus sur des andosols, car la CLD est intimement liée à la Matière Organique (MO) des sols (Y.-M. Cabidoche et al., 2009).

Catégorie de risque	Surface de SAU	Part (%) de la zone où [CLD]sol > 1 mg.kg ⁻¹	Part (%) de la zone où 0,25 < [CLD]sol < 1 mg.kg ⁻¹
Très élevé	4760	53	31,5
Elevé	1630	28	26,3
Faible	180	0	17,6
Nul à négligeable	6 800	0,2	0,5
Toutes confondues	13 370		

Table 1: Corrélation entre niveau de risque estimé et 1500 analyses de sol réalisées avant 2006
Source DAAF/GREPP, 2006

2. La voie alimentaire : voie majeure d'exposition de la population à la chlordécone

Plusieurs études ont été menées afin de quantifier l'exposition de la population antillaise à la CLD. Les enquêtes alimentaires ESCAL (Enquête sur la Santé et les Comportements Alimentaires en Martinique) et CALBAS (Comportement Alimentaire dans le sud de la Basse Terre en Guadeloupe) menées entre 2003 et 2005, respectivement en Martinique et en Guadeloupe, pour les consommateurs adultes et enfants de plus de 3 ans (AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, 2007a, 2007b, 2005, 2003). Une troisième étude a été lancée en 2006 (Seurin et al., 2012), dans le cadre de la cohorte TIMOUN : elle cible l'exposition des jeunes enfants de moins de 18 mois. D'après cette étude, les contributeurs principaux sont chez les moins de 18 mois les légumes racines (30%), les produits laitiers et œufs (30%), les poissons et crustacés (12%) et enfin les fruits (10%). Chez les adolescents ou les adultes ce sont principalement les poissons et crustacés (environ 36%), les légumes racines (de 20 à 25%) et les fruits (environ 20%). Une part de la population excède les références toxicologiques chroniques, notamment chez les enfants vivant en zones exposées (AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, 2007b, 2007a).

La population la plus touchée est la population consommatrice de produits locaux (autoconsommation, don ou achat de bord de routes) (Dubuisson et al., 2007). Afin de protéger la population plusieurs mesures ont été prises : l'établissement de valeurs limites dans les aliments et des recommandations de consommation.

Parmi les aliments fortement contributeurs le produit terrestre qui ressort le plus sont les œufs. La difficulté à caractériser la contamination des produits "locaux" repose sur la diversité des modes d'approvisionnement, la pratique d'autoconsommation, le don, certains circuits de commercialisation ("bords de route") échappent au contrôle sanitaire réglementaire. Une étude spécifique intitulée Kannari a été lancée en 2012 afin de mieux caractériser la contamination de ces denrées en particulier animales car pour les végétaux le programme Jardins Familiaux (Jafa) a déjà à la fois montré l'importance de la contamination de ces denrées et sensibilisé les populations au risque, prodiguant des recommandations de culture, de préparation et ou de fréquence de consommation. L'étude Kannari vise donc particulièrement les Denrées Alimentaires d'Origine Animales (DAOA), elle est en cours de validation à l'ANSES en cette fin d'année 2017.

3. La contamination des produits animaux terrestres

a. Exposition des animaux

L'exposition des animaux d'élevage aux polluants organochlorés peut de manière générale être décomposée de la façon suivante :

- aliments concentrés fabriqués et donc achetés par le producteur
- aliments récoltés, (éventuellement stockés) puis distribués

- aliments récoltés par l'animal lui-même (pâturage au sens large).

Dans le cas des aliments fabriqués ou récoltés il est possible de contrôler la matière première (réglementation sur le feed) ou les pratiques de fauche (conditions météo, hauteur de coupe). La troisième voie est la moins maîtrisable car elle dépend de l'interaction entre l'animal et le couvert végétal. Dans le cas d'une crise impliquant une contamination du sol par les polychlorobiphényles (PCB) à Saint-Cyprien dans la Loire, des recommandations de pâturage avaient été émises par l'Anses (ex-AFSSA). Il s'agissait de maîtriser la hauteur d'herbe en entrée et en sortie, d'éviter le pâturage hivernal et de ne pas déposer au sol fourrage conservé ou pierre à sel. En conditions tropicales antillaises, l'interaction animal-couvert est relativement différente, et notamment en lien avec le pâturage au piquet.

Deux informations convergentes montrent l'enjeu pour les productions antillaises de plein air. D'une part de nombreux animaux élevés sur les zones contaminées ont de la chlordécone dans leurs tissus, d'autre part l'exposition des animaux est démontrée via l'ingestion de sol. Jurjanz et al. (2017) ont montré que des bovins créoles au piquet (mode traditionnel dans les petits élevages) pouvaient ingérer entre 4 et 9% de sol, rapporté à la matière sèche ingérée quotidiennement. Cette notion d'ingestion de sol est connue chez les animaux d'élevage en conditions tempérées chez le bovin (Jurjanz et al., 2012) chez la poule pondeuse ou le poulet de chair (Jurjanz et al., 2014a, 2015; Travel et al., 2014) ou encore chez le porc (Fries et al., 1982). Une partie des sols est contaminée au-delà de 1 mg.kg⁻¹, ce qui génère une exposition quotidienne chez les animaux forts consommateurs de l'ordre de 0,05 mg de CLD pour une poule et de 1 mg pour un bovin. Or la CLD qui est liée au sol (difficilement lessivée d'où sa demi-vie importante dans ce compartiment) est rapidement dissociée dans le tube digestif de l'animal pour lequel elle devient fortement biodisponible. Ceci a été montré pour le porcelet (Bouveret et al., 2013), la poule pondeuse (Jondreville et al., 2013a) ou encore l'agneau (Jurjanz et al., 2014b). Son absorption est par ailleurs élevée, certainement supérieure à 90%, sa biodisponibilité absolue n'est pas différente de 1 chez la chèvre (Fournier et al., 2017).

Alors que dans un sol non perturbé la CLD est piégée par la MO, une fois ingérée par l'animal le sol perd son intégralité structurale entraînant la libération de la molécule et son absorption quasi-totale.

b. Devenir chez l'animal

Les composés organochlorés sont lipophiles ($\log K_{ow} > 3$) ce qui leur confère une affinité très forte pour des matériaux hydrophobes (par ex la matière organique évoluée des sols ou des sédiments) [a], une forte capacité à être absorbés par les animaux car ils franchissent aisément les membranes plasmiques ($\log K_{ow} < 7,5$) [b]. Leur structure carbonée additionnée d'atomes halogénés (Br ou Cl) très encombrants ne facilite pas leur dégradation par les enzymes de détoxification de l'organisme

[c]. Ces contaminants sont en général également lipotropes, c'est-à-dire que leur affinité pour les lipides amène à une concentration dans les tissus gras des animaux, comme les tissus adipeux ou le cerveau [d].

Par rapport à cette distribution la CLD est une exception en lien avec sa fonction cétone.

Il résulte de ces 4 propriétés que les composés organochlorés ont tendance à s'accumuler dans le sol ou les sédiments [a], qu'une fois ingérés par l'animal ils sont bioaccumulés (forte absorption [b], faible dégradation ou excrétion [c]) et ce en particulier dans les tissus gras [d].

Par rapport à ce modèle, la chlordécone possède les deux premiers points en commun mais diffère sur les deux suivants du fait de sa fonction cétone.

Une enzyme hépatique, l'aldo-céto-réductase (parfois notée aldo-ketoreductase) la convertit en chlordécol, substituant une fonction alcool à la fonction cétone initiale. Ce métabolite peut être conjugué (glucuronidation ou sulfatation hépatique) et être alors excrété via les urines. Une autre voie d'excrétion importante passe par la bile (sous forme native ou métabolite) mais cette voie n'a qu'une efficacité relative car il y a instauration d'un cycle entéro-hépatique par réabsorption dans la partie proximale de l'intestin. Il en résulte que la chlordécone s'accumule dans les organismes animaux mais avec une demi-vie inférieure à celle d'autres organochlorés comme les polychlorobiphényles ou les dioxines.

Deuxième point de divergence, sa distribution ne répond pas à un tropisme pour les lipides. Sa fonction cétone génère une affinité pour des protéines plasmatiques de type albumine ou *High Density Lipoprotein* (HDL), entraînant une diffusion centripète (contrairement aux autres organochlorés affines pour les *Low Density Lipoprotein* (LDL) à la diffusion centrifuge ou périphérique). La molécule ne va donc pas s'accumuler dans les lipides périphériques mais dans les tissus bien irrigués tels que: muscle, cerveau, et surtout le foie. Elle est néanmoins présente dans les lipides périphériques, c'est d'ailleurs jusque fin 2017 le tissu adipeux périrénal qui était le site de prélèvement pour estimer la conformité des carcasses.

La chlordécone a un comportement légèrement différent de ses proches cousines organochlorées. Elle s'accumule néanmoins chez l'animal, dans le foie, le cerveau, les tissus adipeux ou les muscles. Cela entraîne un risque sanitaire pour l'Homme et remet en question l'élevage sur zones contaminées.

c. Un niveau inacceptable observé dans les DAOA

Comme évoqué précédemment l'exposition alimentaire est la voie d'exposition majeure, ainsi afin de protéger la population plusieurs mesures ont été prises : l'établissement de valeurs limites dans les aliments et des recommandations de consommation.

Les valeurs limites dans les aliments ont été proposées selon deux logiques différentes, l'une basée sur une estimation du risque sanitaire a vu l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation (ANSES) proposer deux valeurs protégeant du risque chronique ou du risque aigüe dans les aliments contributeurs (Anses, 2005, 2007), l'autre basée sur la réglementation européenne sur les pesticides interdits, définissant une Limite Maximale Réglementaire (LMR) à partir de 2008 et ce pour tous les aliments (arrêté du 30 juin 2008). Lorsque ces LMR sont entrées en vigueur le contrôle a été élargi à des catégories d'aliments moins étudiés jusque-là, car considérés comme peu contributeurs et c'est à cette occasion que des contrôles en abattoir ont révélé des carcasses notamment bovines dépassant ces LMR. Ces carcasses étant détruites sans indemnisation de l'éleveur afin à la fois de protéger le consommateur et d'encourager les éleveurs à ne plus élever d'animaux "à risque", cela fait peser une menace sur tous les éleveurs présents en zone contaminée. Les élevages concernés font l'objet d'un plan de contrôle renforcé, avec un contrôle de toutes les carcasses abattues dans un cadre légal (Figure 3 et 4)

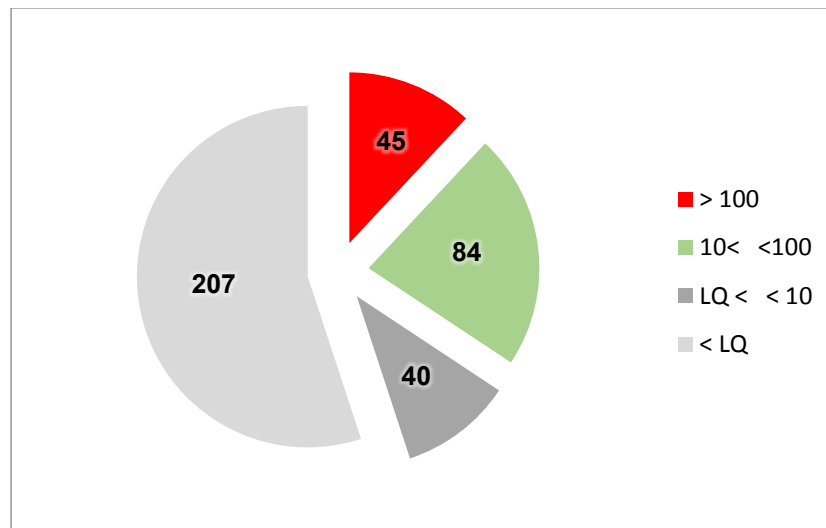


Figure 3 : Répartition de la contamination du tissu adipeux périrénal pour les bovins suivis dans le cadre du Plan de Contrôle Renforcé en Guadeloupe (2011)
n = 376 (Source : communication personnelle L Noël), LQ ($\mu\text{g}/\text{Kg MG}$)

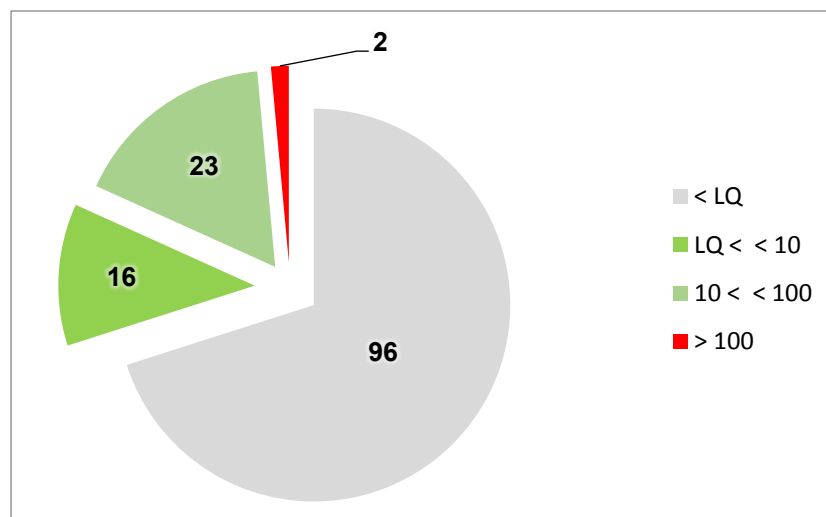


Figure 4 : Répartition de la contamination du tissu adipeux périrénal pour les bovins suivis dans le cadre du Plan de Contrôle Renforcé en Guadeloupe (2014)

n = 137 (Source : communication personnelle L Noël), LQ ($\mu\text{g}/\text{Kg}$ MG)

En 2011, dans le cadre du Plan de Contrôle Renforcé ne visant que des élevages situés en zone contaminée et ayant déjà eu une quantification dans la graisse périrénale, le taux de non-conformité est de 12% (Figure 3), et la non quantification concerne seulement 55% des carcasses. Ceci montre bien la pression subie par les éleveurs en zone contaminée. En 2014, la part des carcasses dans lesquelles la CLD n'est pas quantifiée a largement augmenté (Figure 4) atteignant 70% pour seulement 1,5% de non-conformité. La vision optimiste y voit l'efficacité des mesures de gestion, une vision plus nuancée y verrait un report des "carcasses à risque" vers le réseau informel (abattage dit "sous le manguier"). Il est vrai qu'un certain nombre de petits éleveurs ayant eu des carcasses saisies depuis 2008 ont arrêté l'élevage, mais pour ceux qui continuent il faut rappeler qu'ils ne détiennent aucun élément pour anticiper le risque de saisie, la tentation est donc grande d'y échapper par une voie contournée. 23% des carcasses ont en effet une teneur dans le gras périrénal comprise entre 10 et 100 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de matière grasse (MG), ce qui correspond à des élevages à risque. N'est abordée ici que la saisie de la carcasse basée sur la teneur dans le gras mais il y a également en Guadeloupe de nombreux cas de saisie partielle, le foie étant saisi dès lors que la teneur dans le gras excède 20 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de matière grasse (MG).

La contamination des sols est une source de contamination des animaux, notamment par ingestion de sol qui semble être une voie majeure d'exposition. Les animaux accumulant cette molécule ont des teneurs dans leurs tissus qui peuvent dépasser les seuils réglementaires. L'éleveur étant dans l'impossibilité de connaître ces niveaux avant abattage est donc sous la menace permanente d'une saisie totale de la carcasse, situation fragilisant économiquement et socialement l'élevage antillais. Afin d'aider les éleveurs à s'adapter à la situation, un projet ambitieux a été monté.

4. Le projet INSSICCA ou comment maîtriser la contamination des denrées animales tout en maintenant l'élevage sur zone contaminée

Ce projet financé dans le cadre de l'ANR a pour but d'élaborer et de transférer des "Stratégies innovantes pour sécuriser les productions animales dans les zones contaminées en chlordécone". Il est structuré en 6 workpackages, dont trois sont biotechniques, un à l'interface biotechnique-économie, un focalisé sur la logique d'acteurs et le dernier concerne la gestion de projet (coordination) comme montré dans la figure suivante.

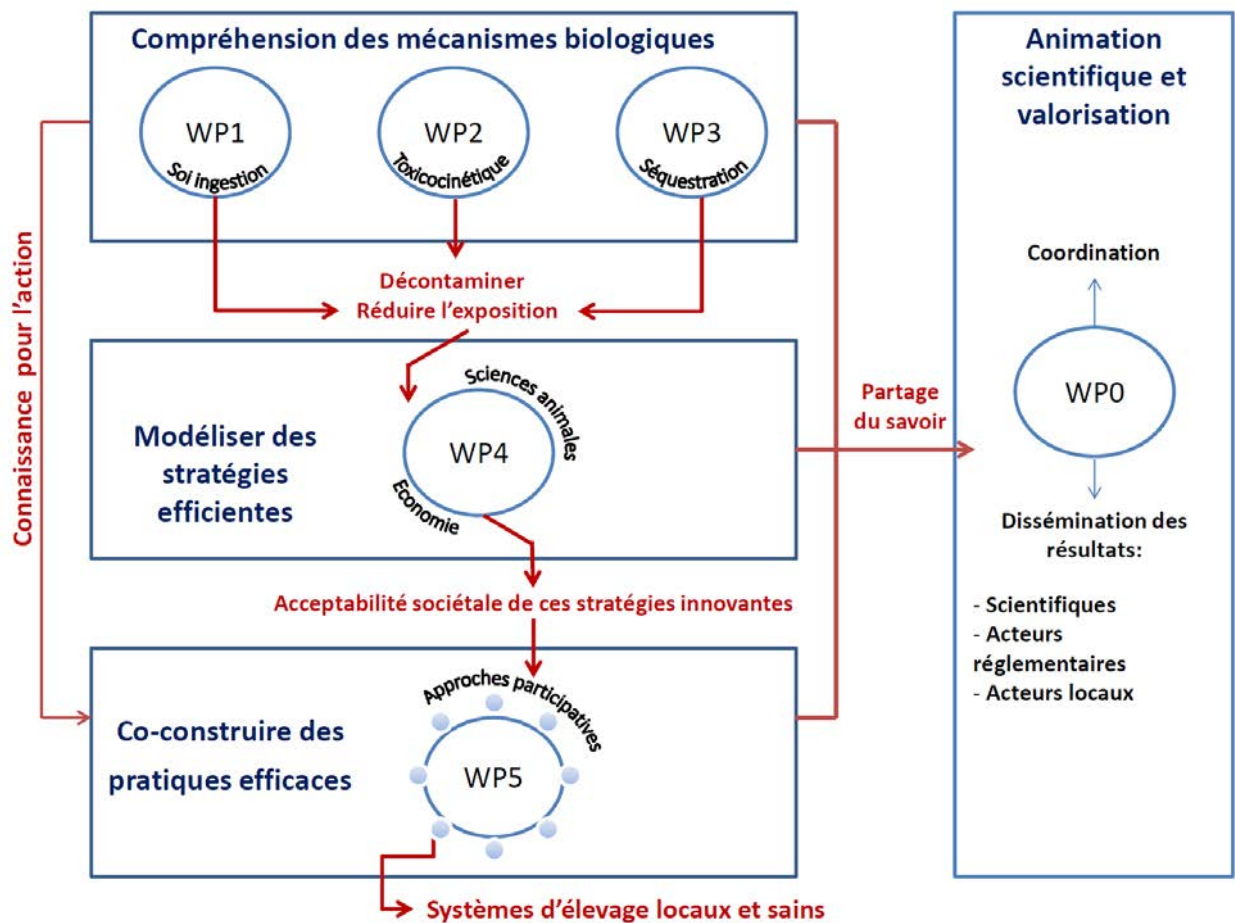


Figure 5 : Architecture du projet ANR INSSICCA

Les volets biotechniques sont construits en regard des processus de transfert, d'absorption et d'élimination de la CLD décrits dans le paragraphe précédent. Les Workpackages 1 et 3 visent à empêcher l'absorption par l'animal, le WP1 limitant l'exposition externe, le WP3 abaissant l'exposition interne. Le WP2 joue sur la capacité de l'animal à éliminer la molécule en post-exposition.

Dans le cadre de cette thèse c'est le WP3 qui correspond à l'enjeu opérationnel. Les questions scientifiques sous-jacentes relèvent des concepts de bioaccessibilité et de biodisponibilité. Le terme absorption qui a été utilisé précédemment est un terme générique. Le concept adéquat est la notion de **biodisponibilité**. Celle-ci peut se définir comme la fraction d'un polluant qui suite à son ingestion va être absorbé puis atteindre la circulation systémique, après avoir subi, ou non, un effet de premier passage hépatique. Les composés organochlorés de manière générale franchissent bien les barrières biologiques et sont plutôt récalcitrants au métabolisme, ils ne subissent donc pas de premier passage hépatique significatif. Lorsque la molécule atteint la circulation systémique, elle peut être distribuée dans tout l'organisme suivant ses propriétés spécifiques comme décrit pour la CLD. Cette description masque cependant une étape essentielle qui précède la phase de franchissement de la barrière entérocytaire. Il a été montré que la CLD n'était pas ingérée seule mais vectorisée par une phase à laquelle elle est liée, principalement le sol. Pour que la CLD puisse atteindre l'entérocyte il faut donc **d'abord** qu'elle se dissocie de sa phase porteuse et passe en solution dans le chyme. Cette étape est appelée la **bioaccessibilité** (le terme disponibilité environnementale est employé de façon normalisée mais ne sera pas utilisé ici car il prête à confusion avec la notion de biodisponibilité). Elle peut être mesurée *in vitro*, via le test ISO 16 751 (AFNOR, 2015) utilisant la cyclodextrine ou la résine tenax. En zootechnie (comme en galénique) elle est estimée de façon indirecte via la notion de **biodisponibilité relative**.

La bioaccessibilité est considérée comme le facteur limitant la biodisponibilité et peut être indirectement estimée via la réduction de biodisponibilité comparée à une forme de référence (Denys et al., 2012).

Ce concept est basé sur le fait que si la molécule est retenue par sa matrice vecteur (sol, aliment...) ou sa phase porteuse (dans le cas des ETM par exemple Pb, S) alors son absorption sera réduite proportionnellement, tout comme in fine sa biodisponibilité. Il s'agit alors de comparer soit une aire sous la courbe (mesure réelle de la disponibilité), soit une réponse biologique (biomarqueur d'imprégnation ou d'effet) selon deux modalités, une exposition via la matrice testée (sol) et exposition via une matrice de référence. Le ratio entre les deux réponses indique la variation de biodisponibilité, qui est dite relative puisque ramenée à une référence. Cette réponse peut être identique, dans ce cas la matrice n'a pas d'effet ou elle peut différer. Dans la cas de matrice environnementale comme le sol, elle est souvent inférieure comme démontrée pour différents ETM (Caboche, 2009).

Il y a plusieurs conditions qui conditionnent la validité des protocoles mis en œuvre, elles ne sont pas reprises en détail ici mais peuvent être consultées dans les travaux de Delannoy (2014). Globalement il faut que la réponse de l'organisme à la dose soit linéaire (hypothèse de proportionnalité réponse/dose) et il faut que la forme libre issue de la matrice-vecteur testée (au sens libérée de la matrice vecteur ou de sa phase porteuse) ait une capacité équivalente à franchir une

membrane plasmique à celle de la forme de référence. Ce dernier point peut poser problème si la forme dite libérée de la matrice possède une liaison avec un composé augmentant sa capacité à franchir les membranes (ex MeHg versus Me) ou la rendant plus soluble.

Le WP3 a donc pour objectif de réduire la bioaccessibilité de la CLD afin de limiter son absorption et son accumulation chez l'animal d'élevage.

Une partie significative de la SAU antillaise est contaminée par la chlordécone, et ce pour plusieurs générations. Cette pollution est stockée dans les sols mais les animaux élevés dans ces zones sont exposés à ce contaminant et le bioaccumule dans leurs tissus au-delà des valeurs limites réglementaires. Un projet global (INSSICCA) porté par l'UR-AFPA a pour but de remédier à cette situation via l'établissement de plusieurs stratégies. Parmi celles-ci, l'objectif de limiter la bioaccessibilité et donc la biodisponibilité de la molécule pour l'animal est ici étudiée. Dans le contexte du changement climatique et l'objectif de séquestration de carbone dans les sols, et d'une éventuelle utilisation en alimentation animale ce sont des matières végétales à forte teneur en carbone qui sont stratégiquement privilégiées pour piéger la chlordécone. Des travaux antérieurs ont également montré leur intérêt pour la rétention des PCB dans le tube digestif du porcelet. Leur nature et les principes de séquestration sont développés dans la deuxième partie de cette synthèse bibliographique.

PARTIE 2:

La séquestration des polluants organiques par les charbons actifs et biochars

1. Processus de formation des biochars

La décomposition thermochimique irréversible de la matière organique au cours de la pyrolyse entraîne à la fois la synthèse de composés chimiques sous forme gazeuse, et le réarrangement atomique des constituants de la biomasse initiale (Figure 6 A et B) (Haas et al., 2009).

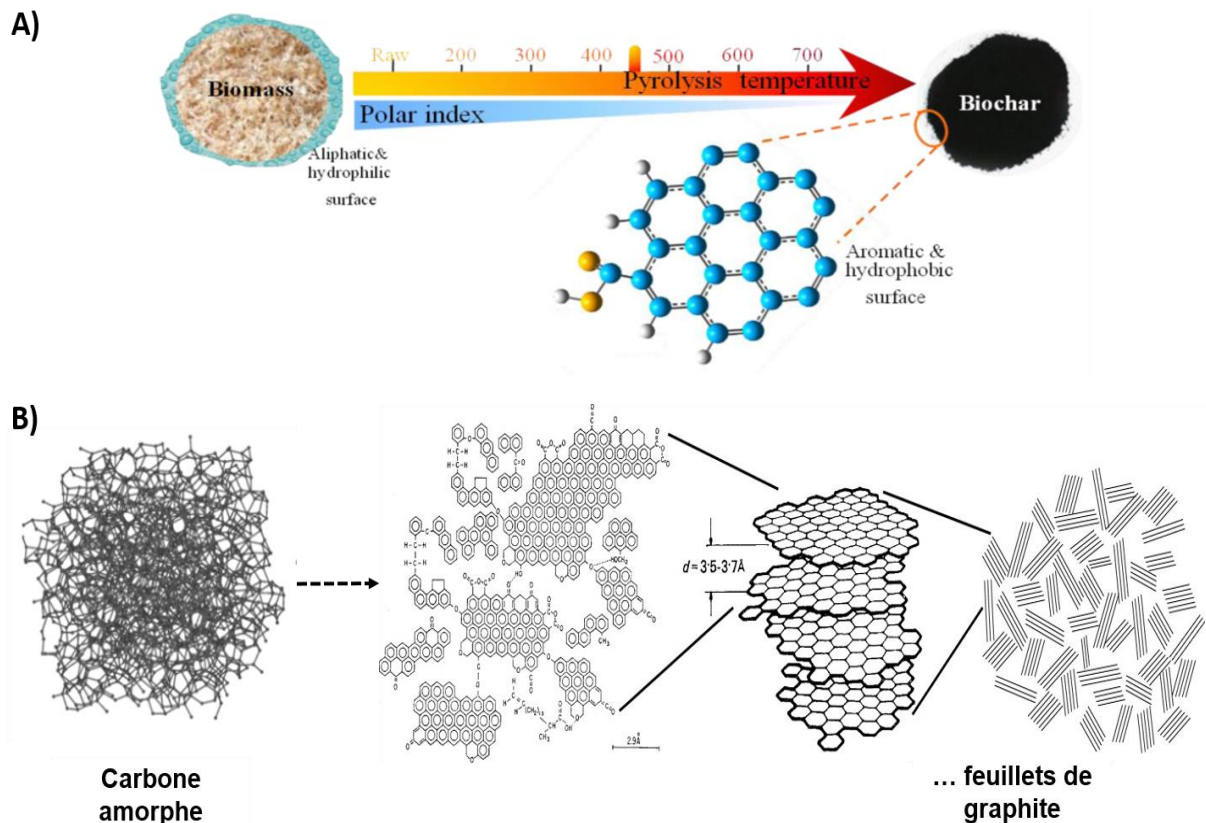


Figure 6: Modifications structurales de la biomasse au cours du processus de fabrication des biochars par pyrolyse

A) transition d'un matériau précurseur caractérisé par une prédominance de composés aliphatiques aux propriétés hydrophiles vers un biochar constitué essentiellement de noyaux aromatiques hydrophobes ; B) réorganisation progressive de la structure moléculaire de type carbone amorphe vers la structure très régulière des feuillets de graphène

L'étude par microscopie en temps réel des modifications structurales s'opérant lors de la pyrolyse de biomasse végétale de type ligneuse (bois de peuplier *Populus* sp.) par Haas et al. (2009) a mis en évidence : i) l'expansion latérale des cellules du bois suite à la pression exercée par les gaz produits durant la dégradation des composés pariétaux (cellulose et hémicellulose) et les réactions chimiques directement induites par la libération des constituants cellulaires (elle-même provoquée par le rétrécissement des membranes plasmiques) ; ii) la transformation des parois cellulaires (parois primaire,

secondaire et lamelle moyenne) en une paroi unique cinq à dix fois plus mince et aux cellules indifférenciées, et iii) la condensation à leur surface de goudrons et autres structures riches en éléments minéraux (P, N, Ca, Fe,...) issues de la transformation des constituants cellulaires. En dépit de la diversité des précurseurs de biochars et des procédés pouvant être utilisés pour leur fabrication, les constituants de nature cellulosique, hémicellulosique et la lignine subissent des réarrangements chimiques similaires, rendant comparable jusqu'à un certain point la structure de la fraction organique des biochars obtenus à des températures de pyrolyse proches (Guo and Chen, 2014; Keiluweit et al., 2010; Kupryianchyk et al., 2016).

Les réactions thermochimiques successives au cours de la pyrolyse aboutissent ainsi à la dégradation de l'hémicellulose et à la destruction partielle des groupements alkyles à des températures comprises entre 220 et 315°C. Il s'en suit une dégradation progressive de la cellulose pour une pyrolyse s'effectuant entre 315 et 400°C. Les biochars produits à des températures inférieures à 400°C ont un rendement élevé (Figure 7) mais ne sont donc pas complètement carbonisés (Chen et al., 2008; Keiluweit et al., 2010; Lehmann, 2007).

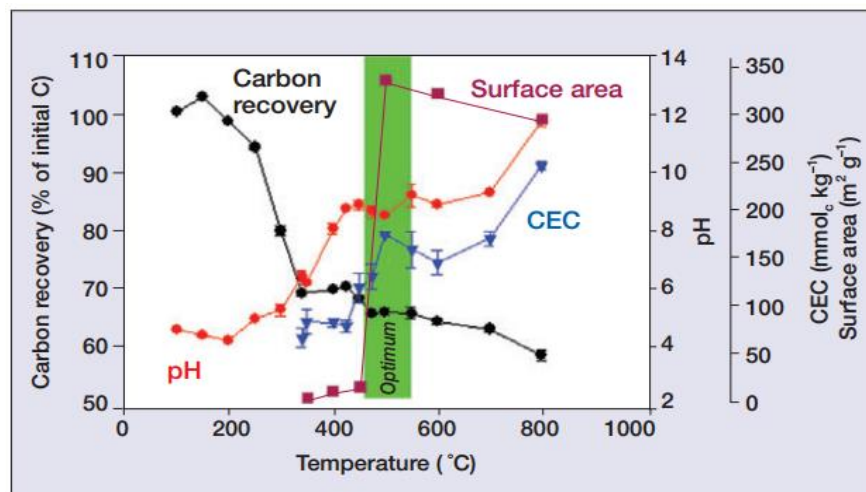


Figure 7: Influence de la température de pyrolyse sur les propriétés de biochars obtenus à partir de bois de *Robinia pseudacacia* L (Lehmann, 2007).

L'analyse des caractéristiques physico-chimiques met en évidence une gamme de température « optimale » (~450-550°C) pour l'obtention d'une surface spécifique importante associée à des valeurs de pH, de Capacité d'Échange Cationique (CEC) et de rendements compatibles avec un usage agronomique à grande échelle.

Les réactions de condensation de la matière organique se poursuivent parallèlement à l'augmentation de la température de pyrolyse, conduisant à une fragmentation progressive des chaînes de lignine sous forme de monomères de phénol pour des températures supérieures à 400°C (Hale et al., 2016; Keiluweit et al., 2010; Mimmo et al., 2014; Uchimiya et al., 2013). Globalement, une température de carbonisation inférieure à 500°C entraîne la disparition des liaisons hydrogènes au sein des structures lignocellulosiques alors que les groupements hydroxyles sont oxydés en carboxyles (Harvey et al., 2012). Diverses structures organiques de nature

cellulosique subsistent, incluant également des groupements aliphatiques (Chen et al., 2008). La détermination de la composition élémentaire des matrices pyrolysées à très haute température (e.g. 700°C) révèle des teneurs élevées en carbone (généralement $\geq 80\%$), se traduisant par des ratios H/C très faibles (i.e. de l'ordre de 0,2 voire moins ;Figure 8 , Hia et al., 2016), et des teneurs basses en O, H et N quelle que soit la nature du matériau précurseur (Kupryianchyk et al., 2016).

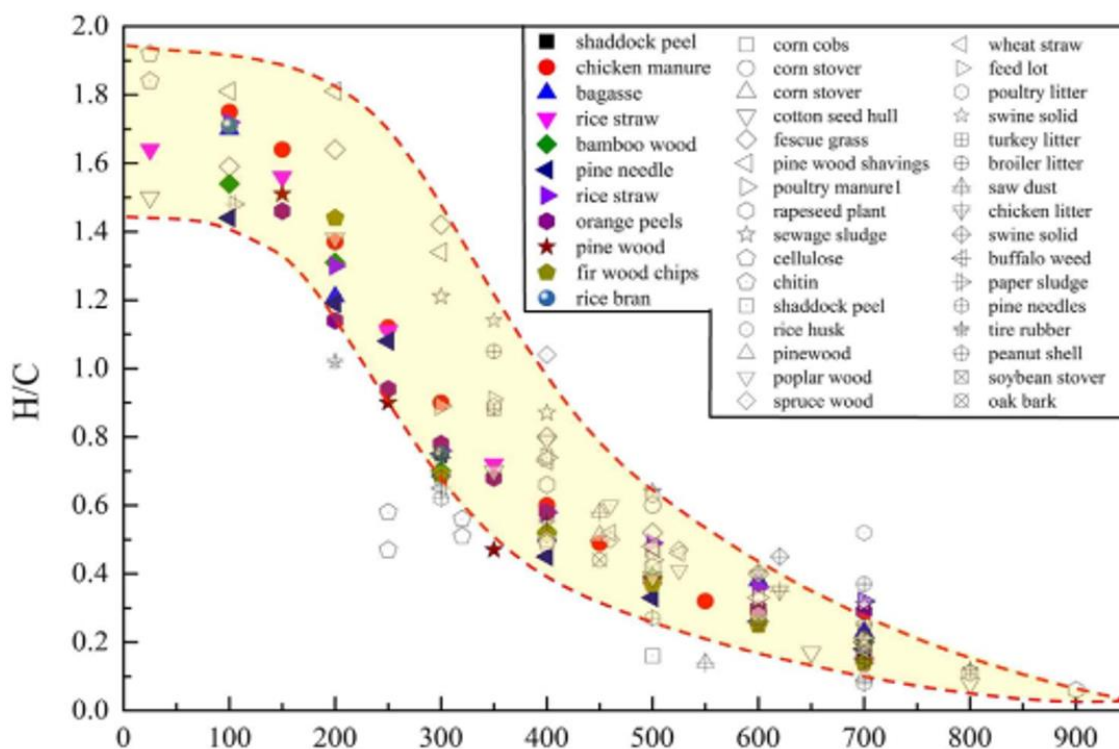


Figure 8: Variation des ratios H/C de biochars obtenus à température de pyrolyse identique en fonction des biomasses utilisées comme matériau précurseur d'après Xiao et al, 2016.

Ces résultats confirment la perte des groupements fonctionnels oxygénés par déshydratation et décarboxylation, rendant la surface des biochars produits à haute température moins hydrophile (Figure 6A et B) (Chen et al., 2008; Haas et al., 2009; Keiluweit et al., 2010). A température de pyrolyse identique, les variations observées en proportion d'éléments constitutifs au sein de divers biochars indiquent donc des précurseurs de nature et de composition élémentaire différentes (Figure 8) (Kupryianchyk et al., 2016; Xiao et al., 2016).

De manière générale, des procédés similaires de réarrangement et de condensation de la matière organique s'opèrent lors des processus de carbonisation de précurseurs de nature diverse. L'augmentation de la température de pyrolyse se traduit par une diminution des rendements de fabrication. Parallèlement, des modifications structurales s'observent, liées à la composition élémentaire des matrices carbonisées qui s'orientent progressivement vers un enrichissement en carbone au détriment des autres éléments constitutifs de la biomasse initiale (H, O, N). Ces phénomènes, en termes de caractéristiques physico-chimiques des biochars, conduisent globalement à une diminution des ratios H/C, ainsi qu'à une augmentation du pH,

de la CEC et en particulier de la surface spécifique des matériaux carbonisés, paramètre essentiel dans la séquestration des micropolluants organiques persistants.

2. Mécanismes de sorption des polluants organiques aux biochars

a. Généralités

La sorption des contaminants organiques à des géosorbants carbonés tels que les biochars s'opère majoritairement par physisorption (i.e. sorption réversible sans liaison covalente) à la surface extérieure du matériau (adsorption) et dans les macro-, méso- et micropores (i.e. micropores < 2 nm, 2 nm < mésopores < 50 nm, macropores > 50 nm), ainsi que par un mécanisme dit de « remplissage des pores » (partition ou « absorption ») (Figure 9) (Kleineidam et al., 2002; Koelmans et al., 2006).

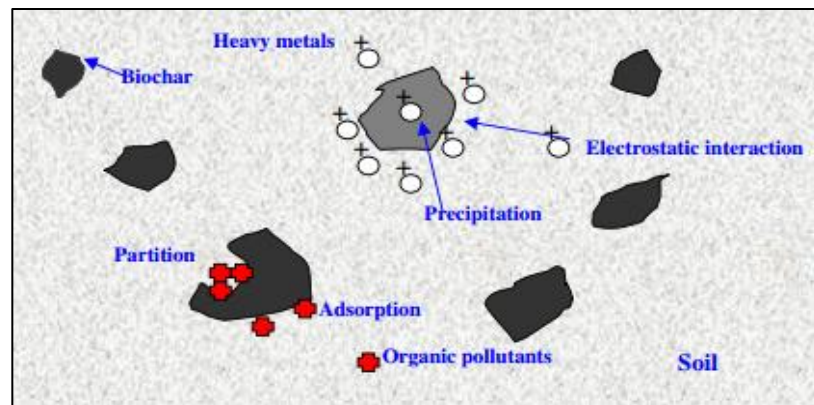


Figure 9: Processus d'immobilisation des micropolluants par les biochars (Tang et al, 2013)

Les biochars n'étant pas complètement carbonisés, des forces intermoléculaires entre leurs groupements fonctionnels et ceux des polluants organiques sont impliquées dans l'ensemble des processus de sorption (Figure 10 A et B). Ces forces comprennent les interactions électroniques, les interactions de type électron-donneur-accepteur (EDA) comme celles des couples acides-bases de Lewis (liaisons hydrogène) et les interactions π - π électron-donneur-accepteur (π - π EDA), ainsi que les forces de van der Waal (i.e. entre dipôles, dipôles induits et dipôles instantanément induits –dispersion de London-) (Figure 10 A et B) (Israelachvili, 2011; Schwarzenbach et al., 2005).

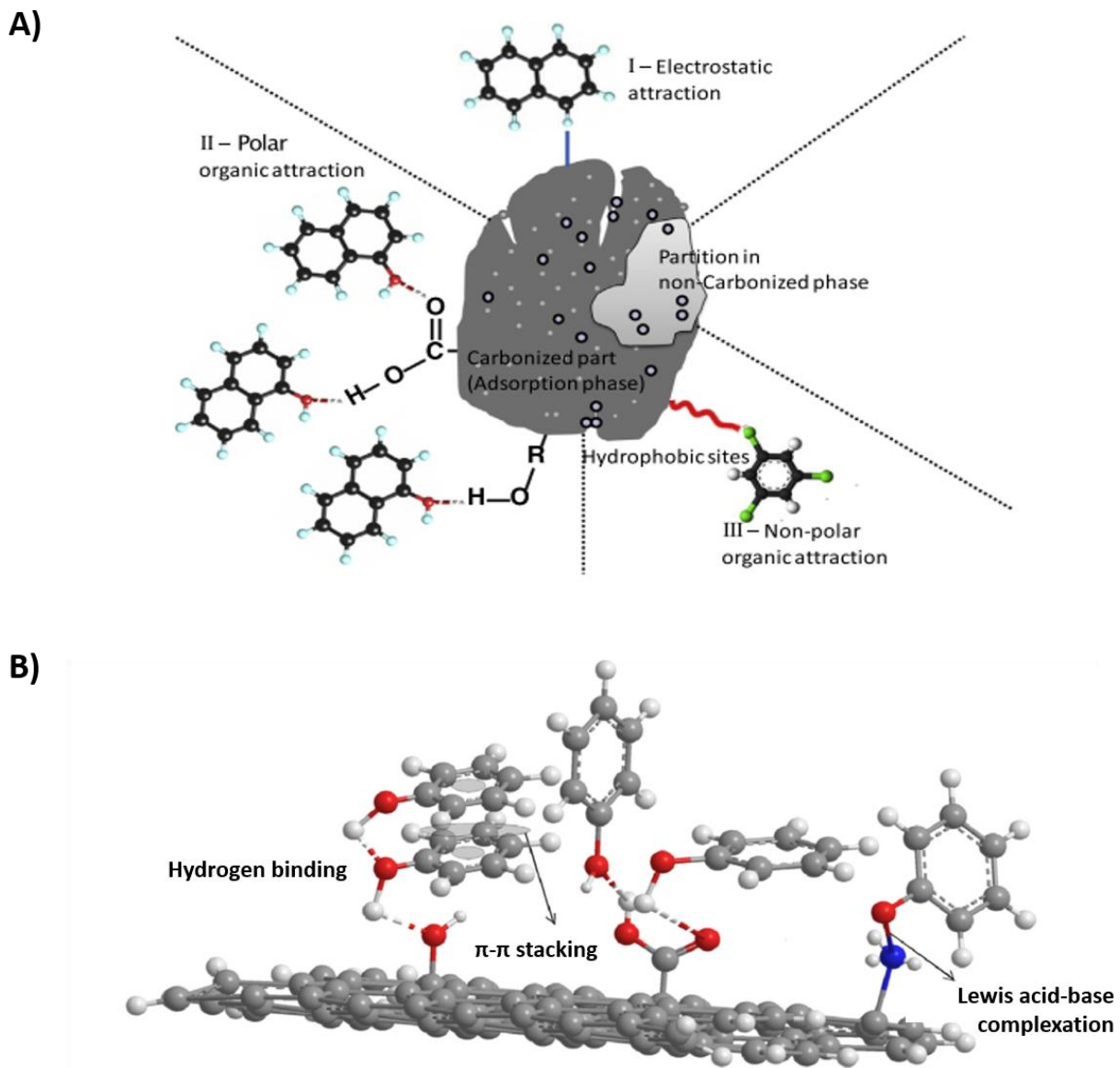


Figure 10: Mécanismes de sorption des polluants organiques aux biochars :

A) partition et forces intermoléculaires impliquées dans l'adsorption (Ahmad et al., 2014); B) exemple des forces électrostatiques intervenant dans l'adsorption du phénol (Liu et al., 2011)

Plusieurs travaux ont en outre indiqué que le mécanisme de remplissage des pores, les interactions via les liaisons hydrogène et les interactions spécifiques de type π - π EDA étaient les principaux mécanismes de sorption des composés organiques aux biochars, en particulier pour des composés apolaires tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) (Nguyen et al., 2007; Zhu et al., 2005; Zhu and Pignatello, 2005). Toutefois, des processus de chimisorption peuvent également être impliqués dans la sorption des polluants organiques (sous forme de molécules chargées) aux biochars. Cette chimisorption se caractérise par des réactions de chimie de surface où les composés organiques sont directement impliqués dans les processus de formation/rupture des liaisons chimiques avec les groupements fonctionnels des biochars (Schwarzenbach et al., 2005).

Cependant, les processus de physisorption, basés sur des forces intermoléculaires faibles, demeurent les mécanismes prépondérants impliqués dans la séquestration des micropolluants organiques au sein des matrices carbonées de type biochar (Ahmad et al., 2014; Kleineidam et al., 2002; Koelmans et al., 2006).

b. Sorption par partition de phase (absorption) et adsorption

Comme énoncé précédemment, deux mécanismes majeurs de physisorption des micropolluants aux biochars sont généralement distingués : la sorption dite par « partition de phase » ou « absorption » et celle caractérisée par l'« adsorption » des contaminants environnementaux (Figure 9 et 10) (Ahmad et al., 2014; Chen et al., 2008; Kupryianchyk et al., 2016). La fraction organique non carbonisée des biochars est responsable du phénomène de partition de phase des contaminants, alors que la fraction carbonisée est impliquée dans les processus d'adsorption (Chen et al., 2008). De fait, la sorption des polluants organiques est souvent dominée par un phénomène de partition pour des biochars issus de pyrolyse à faible température ($< 400^{\circ}\text{C}$), alors qu'elle est davantage régie par un phénomène d'adsorption pour des températures de pyrolyse élevées ($> 400^{\circ}\text{C}$) (Chen et al., 2008). La contribution quantitative de chacun de ces deux processus est déterminée par la proportion relative de précurseur non carbonisé et carbonisé, ainsi que par les caractéristiques subséquentes de surface et de volume (incluant les paramètres de distribution de porosité) des biochars obtenus (Chen et al., 2008).

La température de pyrolyse employée au cours du procédé de fabrication des biochars apparaît dès lors comme le facteur prépondérant déterminant à la fois la structure et les propriétés de sorption des matériaux carbonisés (Chen et al., 2008; Guo and Chen, 2014; Kupryianchyk et al., 2016; Xiao et al., 2016).

c. Influence de la température de pyrolyse sur les propriétés de sorption des biochars

Dans leurs travaux sur la capacité de sorption du naphthalène et d'autres hydrocarbures à polarité variable par des biochars fabriqués à partir d'aiguilles de pin (pyrolysées entre 100 et 700°C), Chen et al. (2008) ont eu recours à une méthode dite de « séparation des isothermes de sorption » afin d'évaluer quantitativement la contribution des processus d'absorption et d'adsorption dans la séquestration des contaminants organiques. Cette méthode a permis de confirmer que la partition des contaminants (processus majoritaire) pour des biochars obtenus entre 100 et 300°C s'expliquait de par la fraction aliphatique amorphe pré-

sente, un phénomène d'autant plus accentué par la diminution de polarité du substrat considéré (Chen et al., 2008). En effet, un processus de sorption lié à une « polarité sélective » de la surface des pores gouverne l'immobilisation des micropolluants organiques par les biochars formés à de faibles températures. Ce mécanisme découle directement des interactions électrostatiques entre les groupes fonctionnels des contaminants et ceux constitutifs de la surface des micropores (Figure 10 A et B) (Chen et al., 2008). Pour les biochars produits entre 400 et 600°C, la partition des contaminants était liée à l'existence de noyaux aromatiques condensés, mais elle tendait à diminuer avec l'augmentation de l'hydrophobicité des substrats (Chen et al., 2008). Simultanément, on assistait à une transition du phénomène d'adsorption de type « polarité-sélective » (pour les fractions de 200 à 400 °C) à une adsorption caractérisée davantage par une « porosité-sélective » pour les fractions obtenues entre 500 et 600°C, jusqu'à observer une adsorption sans caractéristique de sélectivité apparente pour les fractions de biochars obtenues après pyrolyse à 700°C, ou après activation (i.e. charbon actif) (Chen et al., 2008). Pour ces derniers sorbants, la capacité d'adsorption atteinte après saturation de la matrice exposée en polluants était comparable aux valeurs obtenues par simulation en considérant uniquement un processus d'adsorption des contaminants en monocouche moléculaire en surface (Chen et al., 2008), soulignant l'importance d'un taux de surface spécifique élevé associé à la microporosité du charbon pour l'adsorption des contaminants. Des résultats similaires illustrant la transition d'un processus de sorption essentiellement régi par une polarité sélective à « faibles températures » (favorisant l'adsorption de composés polaires), vers une adsorption davantage limitée par une porosité sélective (et favorable aux composés hydrophobes) ont également été obtenus par la suite par (Chen & Chen, 2009) à partir de biochars de peaux d'orange (Figure 11)

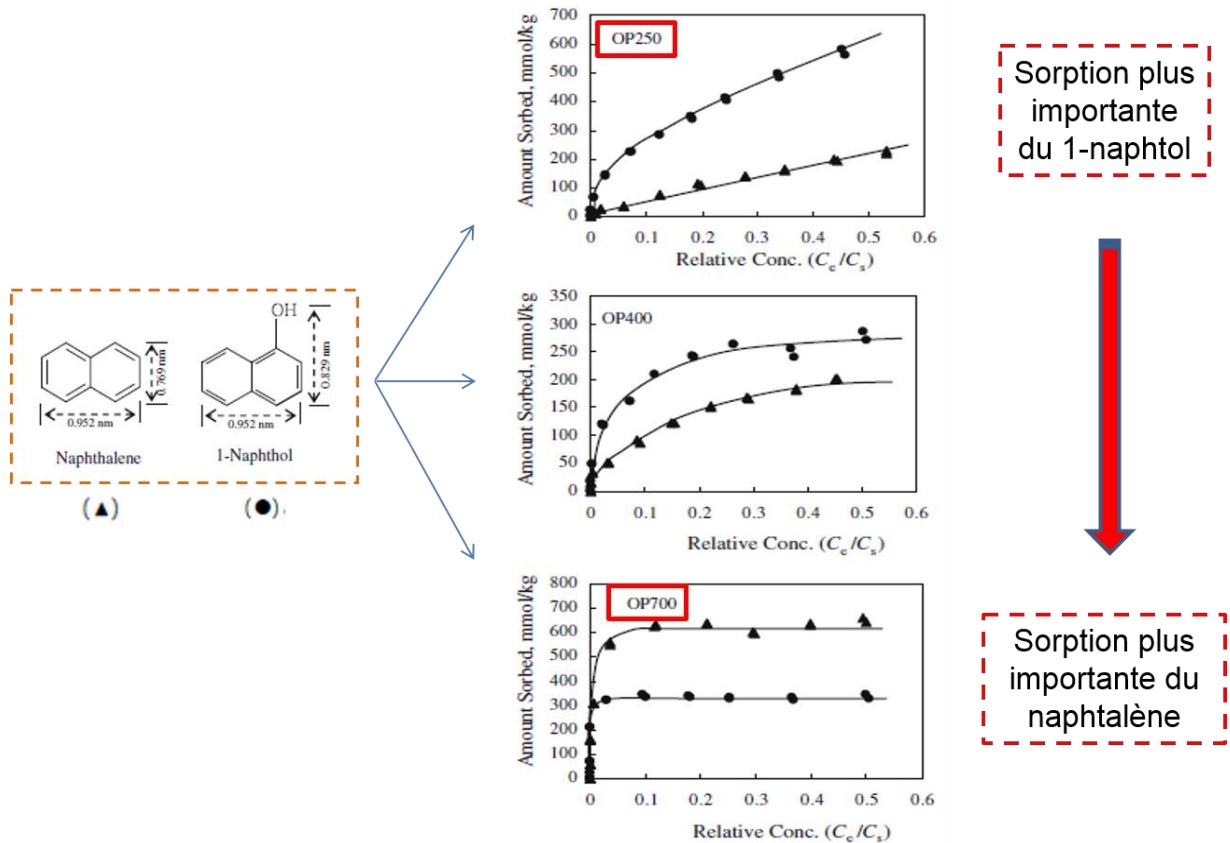


Figure 11: Etude comparative de la sorption du naphthalène et du 1-naphthol sur des biochars obtenus par pyrolyse de peaux d'orange de 250 à 700°C
(adapté de Chen & Chen, 2009)

Les récents travaux de (Z. Wang et al., 2016) comparant les capacités de sorption (expérimentations en « batch ») de trois biochars obtenus suite à la pyrolyse (1 h) de lisier de porc, de chaume de maïs ou de poussière de bois à des températures croissantes (i.e. 250 à 600 °C) ont clairement souligné l'influence positive de la température sur les capacités de sorption des matériaux obtenus. En outre, à température élevée (≥ 450 °C), les valeurs croissantes de Log K_{oc}, traduisant dans cette étude l'affinité des molécules - acetochlor, dibutyl phthalate, 17 α -Ethinyl estradiol et phénanthrène- pour les phases organiques, étaient positivement corrélées au degré d'aromaticité des différents biochars (Z. Wang et al., 2016). De même, les mesures de surface spécifique (par réalisation d'isothermes d'adsorption du CO₂ normalisés par rapport aux teneurs en carbone organique i.e. CO₂-SA/OC) étaient reliées positivement au degré d'aryl-C ou d'aromaticité des biochars mais négativement à leur degré d'alkyl-C ou aliphaticité, soulignant également le lien entre l'apparition de structures aromatiques au sein des biochars et leurs caractéristiques de porosité (Han et al., 2014).

Les phénomènes d'adsorption caractérisant les biochars obtenus à de très hautes températures de pyrolyse voient ainsi leur origine dans les modifications de structure des matériaux précurseurs, résultant de l'augmentation de la température de chauffage. En effet, lorsque la température de pyrolyse dépasse 500°C, les processus de déshydrogénation et déshydroxylation tels qu'énoncés précédemment deviennent prépondérants (Harvey et al., 2012;

Keiluweit et al., 2010). La fraction aliphatique diminue considérablement. La déshydrogénation massive des groupements méthylènes, en particulier, augmente l'apparition de structures carbonées condensées récalcitrantes telles que les noyaux aromatiques (Figure 12) (Harvey et al., 2012; Keiluweit et al., 2010; Z. Wang et al., 2016).

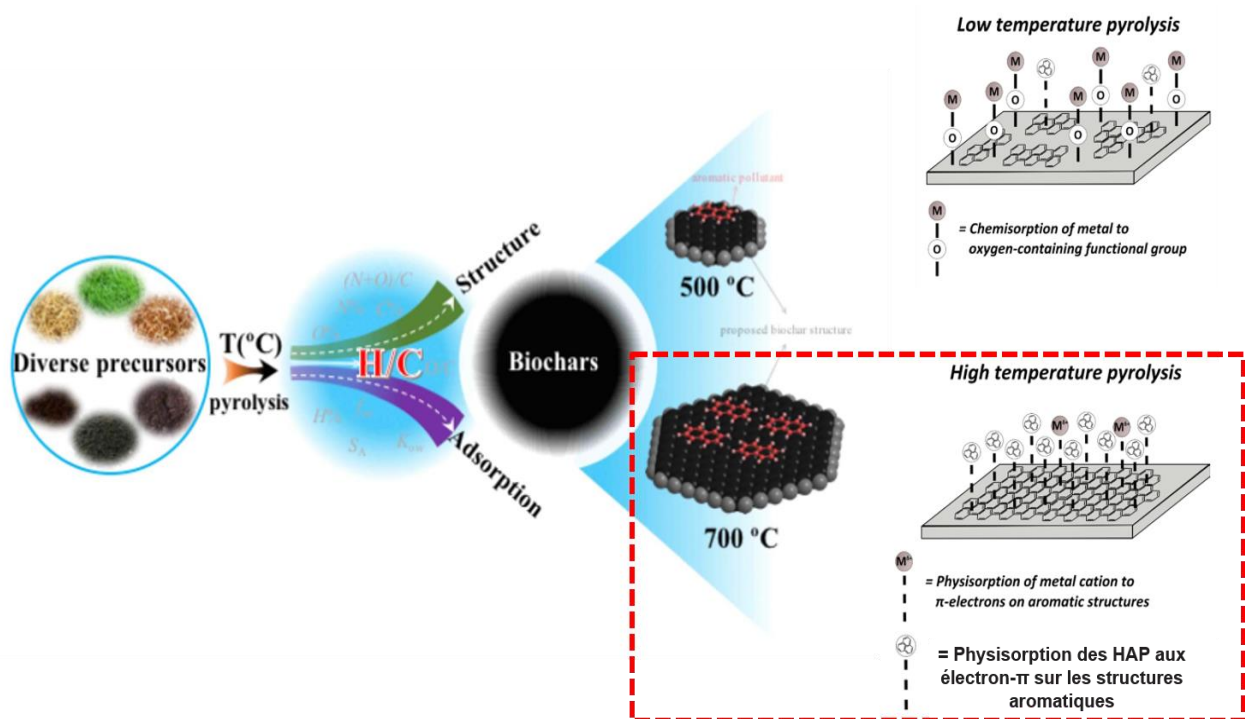


Figure 12: Relations entre température de pyrolyse, structure moléculaire et propriétés d'adsorption des biochars illustrées à travers l'exemple de HAP à trois cycles (d'après Xiao et al., 2016)

Globalement, des températures de carbonisation de l'ordre de 400 à 700°C donnent lieu à un plus haut degré de condensation de la matière carbonée dont la structure s'oriente progressivement vers celle, plus cristalline, des feuillets rigides de graphène (Keiluweit et al., 2010; Xiao et al., 2016). Cette forme allotropique du carbone étant caractérisée par une densité plus importante que celle du carbone amorphe, la modification de structure du matériau favorise généralement la formation de micro- et de nanopores (diamètre < 2 nm) (Keiluweit et al., 2010). Ce phénomène est d'autant plus accentué lorsque la température dépasse 600°C (Kercher and Nagle, 2003; Kupryianchyk et al., 2016).

d. Surface spécifique et distribution de porosité

La réorganisation progressive de la fraction aromatique amorphe en cristallite turboclastique au fil de l'augmentation de la température de pyrolyse des précurseurs de biochars (Figure 6 B) entraîne un accroissement considérable de la surface active des matériaux produits (Kupryianchyk et al., 2016). Plusieurs auteurs ont observé un « pic » de surface active pour des biochars obtenus à des températures de pyrolyse aux environs de 600°C en raison d'un réarrangement ordonné de la structure des matériaux, associé à un phénomène de coalescence des micropores (Mimmo et al., 2014), ou à une entrée en fusion des cendres constitutives des biochars (Brown et al., 2006). L'augmentation de la température de pyrolyse conduit *in fine* à une augmentation de la surface de sorption des biochars à travers l'accroissement de la méso- et de la microporosité (Kupryianchyk et al., 2016). Il en est de même pour les processus d'activation qui peuvent conférer pratiquement un doublement de la surface spécifique aux matériaux carbonisés (Kupryianchyk et al., 2016). Selon (El-Hendawy et al., 2008), un tel écart entre biochar et biochar activé s'explique par la disparition de la fraction labile de carbone colmatant initialement les pores en raison de l'oxydation avancée de la matière organique durant les processus d'activation. **Il est à noter, à ce propos, que l'efficience, en termes d'augmentation de surface spécifique, des procédés d'activation les plus couramment employés va décroissant de l'utilisation de l'hydroxyde de potassium (KOH) à l'acide phosphorique (H₃PO₄), et à la vapeur d'eau (El-Hendawy et al., 2008).**

L'accroissement de la surface spécifique liée au nombre considérable de pores tend à favoriser les processus d'adsorption non-linéaires des micropolluants organiques hydrophobes à travers le mécanisme dit « de remplissage des pores » (Chen et al., 2008; Lattao et al., 2014; Sun et al., 2017). Ce phénomène s'opère lorsque les micropolluants organiques pénètrent les micropores, à l'intérieur-même de la matrice carbonisée. La revue, dans la littérature, des mécanismes de sorption des composés hydrophobes en fonction des paramètres de distribution de taille des pores et de surface spécifique des matériaux hautement carbonés, indique de manière récurrente l'importance du mécanisme de remplissage des pores pour les charbons actifs et les biochars obtenus à de très hautes températures (e.g. $\geq 700^\circ\text{C}$) (Bornemann et al., 2007; Han et al., 2014; Kupryianchyk et al., 2016). (Kupryianchyk et al., 2016) ont en outre reporté de fortes capacités de sorption des contaminants hydrophobes à partir de biochars produits après pyrolyse à 700°C avec une efficience similaire à celle de charbons actifs (à 0,2 – 0,5 unité logarithmique près en termes de coefficient d'adsorption de Freundlich), soulignant l'intérêt de leur utilisation à grande échelle dans un objectif de séquestration de micropolluants au vu de leur bilan énergétique plus favorable (notamment en termes de coûts de production et d'analyse du cycle de vie) (Sparrevik et al., 2011; K. A. Thompson et al., 2016). Aussi, le remplissage des pores, en fonction de la distribution de porosité du matériau, constitue souvent un des facteurs explicatifs de la variabilité des propriétés de sorption observée au sein de biochars de différentes origines (Hale et al., 2016; Lattao et al., 2014). La réalisation d'isothermes de sorption du phénanthrène en phase aqueuse (vis-à-vis de biochars fabriqués à partir de paille de

riz et de bois de pin après 1h de pyrolyse à 300, 450 ou 600°C) par (Han et al., 2014) avait déjà souligné le rôle dominant de ce mécanisme dans la sorption de molécules organiques hydrophobes à structure planaire tels que les HAP. Des résultats similaires ont également été reportés par (Kupryianchyk et al., 2016) lors de la caractérisation des propriétés de sorption de 17 biochars et charbons actifs (formés à partir de 13 précurseurs différents) vis-à-vis du 2,2,5,5-tetrachlorobiphényl et du phénanthrène. En effet, les surfaces spécifiques les plus élevées (évaluées par méthode de sorption par N₂ ou CO₂) étaient reportées pour les matrices de type charbon actif (fabriquées à partir de noix de coco ou de bois avec activation à la vapeur d'eau) ou de biochars issus de pyrolyses à température élevée (700°C) de bois de pin, avec respectivement 1051, 641 et 807 m²/g (Kupryianchyk et al., 2016). Parallèlement, ces matériaux possédaient les volumes de micropore les plus importants, associés à une diminution du diamètre des pores (Kupryianchyk et al., 2016), par opposition aux biochars à faible surface spécifique témoignant d'une fraction plus importante de pores à large ouverture (i.e. macropores) (Bornemann et al., 2007; Kupryianchyk et al., 2016).

Le remplissage des pores se caractérise cependant par une sorption sélective des micropolluants à l'intérieur des micropores, en fonction à la fois des dimensions de ces derniers et de celles des composés à adsorber (Chen et al., 2008; Chen and Chen, 2009; Lattao et al., 2014). Aussi, afin de parvenir à une efficacité de sorption maximale, les dimensions d'un polluant ne doivent pas dépasser celles des pores constitutifs du biochar. Les polluants eux-mêmes peuvent présenter des formes restrictives, limitant de fait leurs possibilités de contact avec la surface poreuse du sorbant (i.e. encombrement stérique) (Endo et al., 2009), et leur profondeur de pénétration à l'intérieur du pore (Pignatello and Xing, 1996). Les phénomènes d'exclusion de taille deviennent davantage prépondérants lorsque le volume de sorption est dominé par des micropores (Lattao et al., 2014). Par conséquent, dans la mesure où beaucoup de contaminants organiques sont caractérisés par des dimensions de l'ordre de celles des nanopores des biochars (i.e. 5 – 10 nm), les molécules aux dimensions les plus importantes ne peuvent accéder aux sites de sorption (Lattao et al., 2014). Considérant que l'hydrophobicité des molécules augmente généralement avec leur diamètre moléculaire, la sorption de composés aux dimensions les plus importantes serait théoriquement réduite pour un biochar dominé par de petits micropores (Amstaeffer et al., 2012; Lattao et al., 2014).

En définitive, la physisorption des contaminants organiques par adsorption ou par partition sont les deux processus majoritairement impliqués dans l'immobilisation et la séquestration de ces micropolluants au sein des biochars. La température finale de pyrolyse employée lors de la fabrication des biochars influence directement leur composition et leur structure moléculaire, permettant de distinguer : i) d'une part une catégorie de biochars à rendements élevés obtenus à « faible » température (i.e. < 400-500°C), particulièrement adéquats pour l'absorption de composés polaires du fait de la présence de groupes fonctionnels oxygénés leur conférant des propriétés d'adsorption basées sur une « polarité sélective », et ii) d'autre part une catégorie de biochars à rendements plus faibles (de l'ordre ou inférieurs à 60% de la biomasse initiale), obtenus à des températures supérieures à 500°C entraînant le réarrangement des

atomes de carbone en noyaux aromatiques apolaires, favorisant alors davantage les interactions hydrophobes. Ainsi, la première catégorie de biochars se distingue généralement par une distribution de porosité marquée par une prédominance de pores à large ouverture (macro- et mésoporosité), alors que la seconde catégorie de matériaux témoigne d'une méso- et microporosité augmentant grandement leur surface active, tout en limitant l'accès des micropores aux molécules d'encombrement stérique « non négligeable », i.e. > 2 nm (effet de porosité sélective). De fait, si l'activation des biochars en charbons actifs permet d'augmenter considérablement leur microporosité et leur surface spécifique, des phénomènes de vieillissement et de compétition entre matière organique et micropolluants (réduisant la capacité de séquestration des géosorbants) sont éventuellement à considérer lors de l'utilisation de ces matériaux à des fins de « piégeage » des micropolluants dans les sols.

e. Cas de la chlordécone

Afin de disposer de nouveaux filtres à charbons actifs (pour le traitement de l'eau) à la fois économiquement rentables et efficaces en termes d'adsorption de micropolluants rémanents comme la chlordécone (Figure 13), plusieurs auteurs se sont récemment orientés vers le développement de biochars activés à hautes températures, issus de biomasses variées telles que les peaux de banane (Vijay Kumar, 2016), la bagasse de cannes-à-sucre (Durimel et al., 2013b; Vijay Kumar, 2016), ou encore la fibre de coco (Vijay Kumar, 2016).

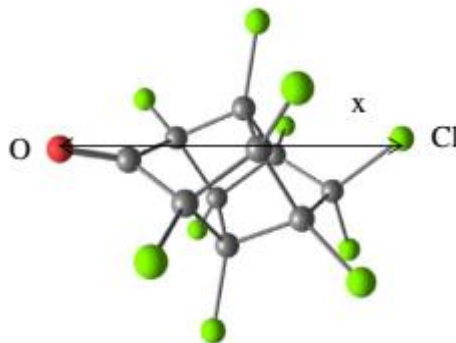


Figure 13: Structure tridimensionnelle de la chlordécone
Structure tridimensionnelle de la chlordécone ; avec $x = 6,52$ Å, $y = 5,89$ Å et $z = 5,30$ Å (Durimel et al., 2013)

Les premiers travaux de (Durimel et al., 2013) ont permis de mieux appréhender les mécanismes d'adsorption du polluant organochloré à la surface des charbons actifs. En effet, la comparaison des propriétés de sorption de quatre charbons actifs obtenus à partir de l'activation de biochar de bagasse, respectivement par voie physique à la vapeur d'eau (800°C), et par voie chimique à l'acide phosphorique (à des ratios d'imprégnation acide : bagasse de 0.5 : 1 ; 1 : 1 ; 1.5 : 1) a permis de relier la variabilité observée dans l'efficacité d'adsorption de la chlordécone aux différentes caractéristiques des biochars activés (Durimel et al., 2013b). Si la texture (déterminée par adsorption de

N₂) des sorbants activés par vapeur d'eau et par acide à un ratio de 0.5 : 1 s'est révélée dominée par les micropores (pores < 2 nm), celle des deux autres matrices (ratios acide – bagasse de 1 : 1 ou 1.5 : 1) était majoritairement mésoporeuse (pores de 2 – 50 nm) (Table 2).

	Paramètres texturaux (déterminés par adsorption de N ₂)				pH _{PZC}	%C
	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	V _{me} (cm ³ /g)		
Bag H ₂ O	1242	0,69	0,42	0,27	8,04	75,7
Bag P0,5	1269	0,79	0,52	0,27	3,83	87,1
Bag P1	1502	1,26	0,45	0,81	3,79	87,7
Bag P1,5	1492	1,63	0,14	1,49	3,52	88,9

Table 2: Principaux paramètres physico-chimiques mesurés à partir des quatre types de charbons actifs obtenus suite à l'activation de biochar de bagasse de canne-à-sucre par méthode physique (vapeur d'eau) ou chimique (acide phosphorique) d'après Durimel et al., 2013

De même, la chimie de surface des matériaux carbonisés indiquait un pH basique (pH 8,04) pour le charbon activé par vapeur d'eau contrairement à ceux activés par l'acide phosphorique, qui se sont tous révélés acides ($3,52 < \text{pH} < 3,83$) (Table 2) (Durimel et al., 2013b). L'étude de l'influence du pH sur les capacités d'adsorption a permis de mettre en évidence une adsorption maximale du polluant lorsque le pH de la solution était égal au pH_{pzc} de surface du charbon actif, et lorsque la charge de surface était donc neutre (Durimel et al., 2013b).

L'adsorption de la chlordécone était en revanche défavorisée par la présence d'un pourcentage élevé d'oxygène sous forme de groupements basiques hydroxyle et éther au sein des matrices (Durimel et al., 2013b). L'étude par thermodésorption programmée de CO₂ a mis en lumière l'existence d'interactions fortes entre la chlordécone et les groupements carboxyliques à la surface du charbon actif. Finalement, une plus grande capacité d'adsorption de la chlordécone a été observée pour le biochar activé au ratio d'acide phosphorique 1.5 : 1 (Figure 14), avec un maximum d'adsorption de 91,1 µg chlordécone/mg charbon (à pH 7), celui-là même qui témoignait à la fois des proportions de carbone (88,9%) (Table 3) et de groupement fonctionnel graphitique (66,25%) les plus élevées parmi les quatre sorbants testés (Durimel et al., 2013b).

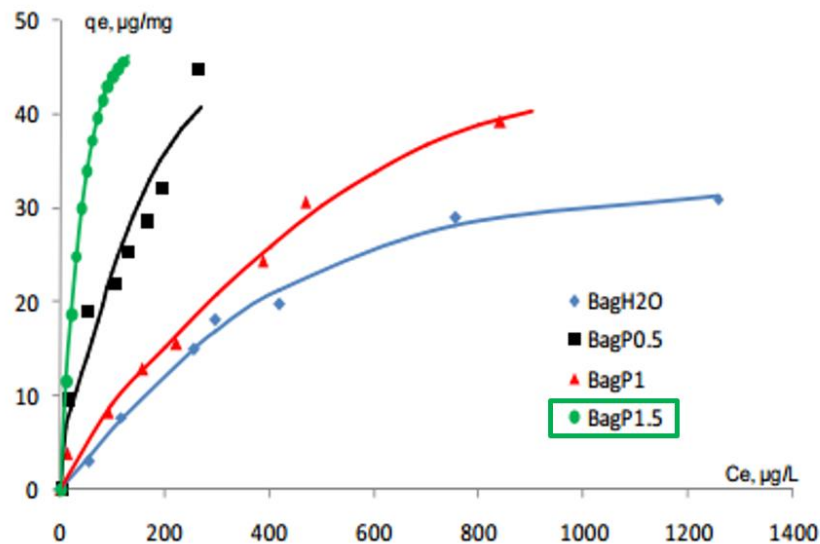


Figure 14: Comparaison des isothermes d'adsorption (à 25°C) de la chlordécone obtenus à partir des quatre types de charbons actifs issus de l'activation de bagasse de canne-à-sucre (Durimel et al., 2013)

Ces résultats, appuyés par la modélisation des interactions moléculaires entre la chlordécone et les groupements fonctionnels d'acide carboxylique en surface du charbon actif, ont permis de déterminer de manière empirique les mécanismes régissant l'adsorption de ce micropolluant en surface des matrices hautement carbonisées. Il a pu être établi que l'adsorption de la chlordécone sur les charbons actifs était favorisée par des propriétés physico-chimiques incluant une distribution de porosité de type « mésoporeuse » (pour rappel : $2 \text{ nm} < \text{mésopores} < 50 \text{ nm}$) de par les dimensions moléculaires du contaminant de l'ordre de $0,7 \text{ nm}$ (Figure 13), une proportion importante de carbone (graphitique), la présence de groupements acides et un pH de surface proche de celui de l'eau (Durimel et al., 2013).

Fort de ce constat, les travaux ultérieurs de (Vijay Kumar, 2016) ont permis d'améliorer de manière significative les capacités d'adsorption du contaminant par des biochars activés par traitement hydrothermal (incluant H_2SO_4 et KOH) couplé à une pyrolyse à très haute température (800°C). Les capacités d'adsorption (déterminées à partir du modèle d'isotherme de Langmuir) des trois biochars activés (i.e. peaux de banane, bagasse de cannes-à-sucre et fibre de coco) se sont révélées à chaque fois plus élevées que celles reportées pour du charbon actif commercial (employé en tant que sorbant de la chlordécone pour le traitement d'eau contaminée), mais aussi pour du biochar de bagasse activé à l'acide phosphorique (travaux de Durimel et al., 2013). L'adsorption maximale en fonction des matrices carbonisées décroissait dans l'ordre : bagasse > peaux de banane > fibre de coco > charbon actif commercial (Table 3).

Name	Description	Source, Activating Agent	CLD adsorption Capacity (at pH 7)	Reference
BagP1.5	Activated carbon	Sugarcane Bagasse, H ₃ PO ₄	91.1 µg/mg	Durimel et al.
BagH ₂ O	Activated carbon	Sugarcane Bagasse, Steam	51.2 µg/mg	Durimel et al.
Gamma-Cyclodextrin	Macrocyclic Molecules	Commercially Available	~100 %, 1:1 complexation	Chapter 4, this thesis
cm@AC	AC, Being used to clean water at French West Indies	Commercially Available	92.2 µg/mg	Chapter 6, this thesis
bpe@AC	Activated Carbon	Banana Peel, HT ^S & KOH	260.5 µg/mg	Chapter 6, this thesis
bag@AC	Activated Carbon	Sugarcane Bagasse, HT ^S & KOH	334.9 µg/mg	Chapter 6, this thesis
coh@AC	Activated Carbon	Coconut Husk, HT ^S & KOH	224.8 µg/mg	Chapter 6, this thesis

^S Hydrolytic treatment.

Table 3: Comparaison de la sorption de la chlordécone sur trois charbons actifs fabriqués à partir de biomasse de bagasse de canne-à-sucre (bag@AC), de peaux de banane (bpe@AC) ou de noix de coco (coque) (coh@AC) par rapport aux charbons étudiés par Durimel et

Les charbons actifs bag@AC, bpe@AC et coh@AC ont été obtenus suite à deux étapes : une première étape s'apparentant à un traitement hydrothermal (1 M H₂SO₄ 180°C) suivi d'une étape de pyrolyse à 800°C, d'après les travaux de de thèse de Kumar Rana V. (thèse à l'ETH Zurich, 2016 ; (Vijay Kumar, 2016))

L'importance des trois principaux facteurs mis en évidence par les précédents travaux de (Durimel et al., 2013) expliquant la variabilité mesurée dans les taux d'adsorption a pu être vérifiée, à savoir : la présence de groupes fonctionnels de surface acides, ainsi qu'une surface spécifique et un volume de microporosité élevés favorisant chacun l'adsorption de la chlordécone (Vijay Kumar, 2016). En particulier, la présence des groupements acides, environ dix fois supérieure sur les biochars activés comparativement à celle reportée au niveau du charbon actif commercial (Vijay Kumar, 2016), confirme les résultats préalablement obtenus à la fois de manière empirique sur du biochar de bagasse activé (Durimel et al., 2013) et par modélisation (Gamboa-Carballo et al., 2016).

A titre d'information, les résultats obtenus par (Vijay Kumar, 2016), de l'ordre de 334,9 µg de chlordécone adsorbé par g de charbon actif de bagasse, permettent ainsi d'améliorer presque d'un facteur quatre ceux obtenus jusqu'alors à partir de charbons actifs originaires de biomasse (bien qu'il s'agisse également ici de matrices s'apparentant davantage à des hydrochars). Ces résultats soulignent à la fois l'importance des propriétés de surface et de distribution de porosité des charbons actifs dans les processus d'adsorption des contaminants organiques.

3. Essais de séquestration dans les sédiments : approches en laboratoire et in situ

Les sédiments constituent à la fois un réceptacle et une source de contaminants potentiellement remobilisables et disponibles pour divers processus physico-chimiques et biologiques dans les systèmes aquatiques (Larsson, 1985). L'analyse des isotopes stables du carbone appliquée à des contaminants organiques tels que les PCB dans les différents compartiments aquatiques a par exemple témoigné de la remobilisation et du transfert trophique de ces polluants persistants, rendant possible la détermination de leur origine sédimentaire, ainsi que leur utilisation en tant que traceurs trophiques (Zeng et al., 2013).

Afin de remédier à la pollution des sédiments en substances toxiques, des mesures de confinement ou de décontamination ex situ peuvent être envisagées, généralement basées sur des processus énergivores et coûteux, et nécessitant souvent au préalable le dragage et le transport des matériaux à traiter (Perelo, 2010a). Des procédés de recouvrement in situ de la couche sédimentaire par divers géosorbants non contaminés (e.g. sable, limons, argiles, charbons actifs, biochars) associés aux phénomènes d'atténuation naturelle peuvent également être mis en œuvre (Perelo, 2010a). Dans ce contexte, l'amendement des sédiments par des matériaux carbonés tels que les charbons actifs essentiellement ou les biochars dans une moindre mesure constitue une alternative nouvelle de gestion de la contamination in situ ayant reçu une attention grandissante au cours de la dernière décennie (Ghosh et al., 2011; Patmont et al., 2015; Rakowska et al., 2012). Bien que la production des biochars, en tant que matériaux carbonés pyrolysés non-activés, témoigne d'un bilan énergétique bien plus favorable que celle des charbons actifs (Ahmad et al., 2014a), ces derniers font généralement preuve d'une capacité de sorption et de séquestration des contaminants organiques hydrophobes nettement supérieure (au moins d'un ordre de magnitude voire plus) à celle des matériaux pyrolysés (Gomez-Eyles et al., 2013; Lebo et al., 2003). Aussi, la plupart des essais d'immobilisation de contaminants à l'échelle des sédiments se focalise sur l'emploi de charbons actifs, d'où la mention essentiellement des travaux relatifs à ces matériaux dans la suite de la présente synthèse.

a. Influence des caractéristiques du charbon actif et de la taille des particules sur les capacités de séquestration de contaminants

L'efficacité des charbons actifs d'origine bitumeuse à séquestrer des contaminants organiques hydrophobes d'origine sédimentaire a été soulignée dans de nombreuses études menées à l'échelle du laboratoire et sur le terrain durant ces dernières années (Kupryianchyk et al., 2012; Patmont et al., 2015; Sun and Ghosh, 2008; Tomaszewski et al., 2007; Werner et al., 2005; Zimmerman et al., 2005). Les travaux de Tomaszewski et al. (2007) à partir de sédiments collectés de Lauritzen Channel (Richmond, CA, USA) fortement contaminés en Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) et métabolites (Σ DDT jusqu'à 252 mg/kg de sédiment et 222 ng/L à la concentration à l'équilibre) ont par

exemple indiqué une réduction des concentrations en polluants en phase aqueuse de l'ordre de 83% après seulement un mois de traitement à 3,2% (P/P) de charbon actif, avec une adsorption quasi-totale de l'ensemble des micropolluants, i.e. de 91 à 99%, sur une durée s'étalant respectivement de 1 à 26 mois de traitement. Cette séquestration des contaminants, observable quel que soit la marque et le type de charbon utilisée (Filtrisorb 400 (Calgon Carbon, Pittsburgh, PA, USA), TOG (Calgon Carbon), Aquacarb 830 (Westates Carbon, Santa Fe Springs, CA, USA)), était toutefois nettement plus marquée parallèlement à l'augmentation du temps de contact (de 1 à 26 mois) entre les différents types de matrices, et à la réduction (par broyage) de la taille des particules de charbon actif (0,074-2,38 mm diamètre initial vs 0,074-0,177 mm diamètre final) (Tomaszewski et al., 2007). **En effet, à doses égales, les particules les plus fines sont généralement associées à une sorption plus importante des contaminants en raison d'une plus grande surface externe pour une même quantité de charbon, d'un trajet de diffusion inter- et intra-particulaire plus court et d'un nombre de particules sorbantes par unité de masse de sédiment à traiter plus élevé (Ahn et al., 2005; Zimmerman et al., 2005).** Aussi, les charbons actifs peuvent être classés en deux catégories selon qu'ils témoignent d'un minimum de 90% (en masse) de particules de taille supérieure ou égale à 180 µm (charbon actif granulaire ou en micro-grains), ou au contraire essentiellement inférieure à 180 µm (charbon actif poudreux) (Rakowska et al., 2012). Les matrices composées de particules de diamètre de 180 à 300 µm (i.e. charbons actifs granulaires fins) sont souvent celles possédant la plus grande capacité de séquestration de contaminants organiques hydrophobes de type PCB ou HAP (Cho et al., 2009; Cornelissen et al., 2006; Sun and Ghosh, 2008; Zimmerman et al., 2005, 2004). Dans leurs travaux évaluant les effets de l'amendement en charbon actif vis-à-vis de l'immobilisation de ces substances (à partir de sédiments contaminés collectés de Hunters Point Naval Shipyard, San Francisco Bay, CA, USA), (Zimmerman et al., 2005) ont clairement démontré l'importance de la taille des particules de charbon (0,025 à 1,7 mm) et de la dose (0,34 à 3,4% (P/P)) concernant la réduction de la disponibilité environnementale (évaluée par échantillonnages passifs via des dispositifs membranaires semi-perméables de type SPMD traditionnellement employés pour l'évaluation de la fraction aqueuse de polluants organiques) et de la bioaccumulation potentielle des polluants chez les organismes benthiques (*Neanthes arenaceodentata* et *Leptocheirus plumulosus*). La bioaccumulation des contaminants hydrophobes était en effet négativement corrélée aux doses croissantes de charbon actif : des diminutions de bioaccumulation jusqu'à 93% ont notamment pu être observées pour la dose la plus élevée en matériau carboné, i.e. 3,4% P/P (Zimmerman et al., 2005). **De même, ces travaux ont pu mettre en évidence une limite supérieure du diamètre des particules de charbon (classe de 0,420 à 1,7 mm) ne conduisant à aucun effet séquestrant vis-à-vis des contaminants, alors que la pulvérisation du charbon en des particules de taille de 75 à 250 µm résultait en des diminutions significatives des teneurs en PCB disponibles (Zimmerman et al., 2005).**

Par ailleurs, la comparaison des capacités de séquestration entre charbon actif « vierge » et charbon actif « réactivé » (Aquacarb RS, Westates Carbon), moins coûteux pour un amendement in situ potentiel, a également témoigné d'une efficacité de séquestration équivalente entre les deux types de matrice (Tomaszewski et al., 2007). Une réduction de 95% de la quantité adsorbée sur des dispositifs de type SPMD a ainsi été reportée après 6 mois de contact avec les sédiments à une dose de 1,6% (P/P) de charbon réactivé, atteignant jusqu'à 99% de réduction à une dose de 3,2% (P/P) au bout de 26 mois de traitement (Tomaszewski et al., 2007).

Des essais de séquestration réalisés à partir de biochars potentiellement activés ont également mis en évidence leur capacité à immobiliser les contaminants organiques hydrophobes d'origine sédimentaire (Gomez-Eyles et al., 2013; Lebo et al., 2003). L'efficacité moindre d'un biochar de noix de coco activé concernant l'adsorption de PCB, rapportée par certains auteurs en comparaison à des charbons actifs de type bitumeux, serait à mettre en relation avec des différences de surfaces externes et des facteurs physico-chimiques, notamment la présence dans les particules de charbon bitumeux de groupes fonctionnels pouvant favoriser les interactions électrostatiques avec les PCB étudiés (Lebo et al., 2003). Plus récemment, les travaux de Gomez-Eyles et al. (2013) ont également confirmé des capacités de séquestration de biochars vis-à-vis de PCB, HAP, et mercure moins importantes que celles de charbons actifs ou biochars activés, se traduisant à titre d'illustration par une réduction des teneurs en PCB (eau interstitielle) de l'ordre de 18 à 80% pour les biochars alors qu'elle était supérieure à 99% pour des charbons actifs (amendements de 5% P/P). Cependant, à teneurs égales, les capacités de séquestration vis-à-vis du méthyl mercure étaient équivalentes entre les deux types de matériaux (Gomez-Eyles et al., 2013), soulignant l'influence des propriétés physico-chimiques des molécules à adsorber. En outre, la sorption des contaminants organiques diffère également en fonction de la géométrie des pores constitutifs des matrices carbonées. La capacité de sorption liées aux macropores est généralement inférieure à celle des méso- et micropores, notamment en raison d'un ratio unité de surface par volume poral plus faible (Lebo et al., 2003).

b. Effets de la dose de charbon actif sur la capacité de séquestration des contaminants organiques

L'immobilisation des contaminants organiques sédimentaires au sein de matrices carbonées telles que les biochars et charbons actifs se traduit par une réduction des concentrations des polluants en phase aqueuse, du fait de la limitation des transferts de masse en lien direct avec la quantité de sorbant présente (Zimmerman et al., 2005). Aussi, un certain nombre de facteurs est susceptible d'influencer la quantité d'amendement en matière carbonée nécessaire à la réduction, jusqu'à un niveau donné, des teneurs en polluants disponibles, à savoir la présence dans le sédiment de phases sorbantes compétitrices telles que la matière organique, le noir de carbone (« carbon black ») ou encore des traces de fuel (Koelmans et al., 2009). De plus, outre des phénomènes de « compétition de sorption » (i.e. « fouling ») vis-à-vis de la matrice séquestrante entre les contaminants organiques

d'une part et les composés adsorbants d'origine sédimentaire d'autre part, les propriétés physico-chimiques de la molécule à séquestrer (i.e. hydrophobicité, structure tridimensionnelle et encombrement stérique) peuvent influencer sur la quantité d'amendement nécessaire pour une immobilisation significative des polluants. **Plusieurs études ont indiqué que des doses de charbon actif de l'ordre de 3 à 4% (P/P) suffisaient généralement à réduire de 90 à 99% la concentration en contaminants organiques hydrophobes en phase aqueuse au bout de 18 mois de traitement environ (Cho et al., 2009; Patmont et al., 2015; Werner et al., 2005).** Un modèle mécanistique a en particulier été élaboré par (Kupryianchyk et al., 2012) afin d'estimer la concentration en charbon actif nécessaire à la réduction de la concentration en polluants dans l'eau interstitielle en fonction de l'affinité des polluants pour la matrice séquestrante, tout en considérant également leur affinité pour les phases compétitrices natives du sédiment comme la matière organique et le noir de carbone (Kupryianchyk et al., 2012). Ainsi, un apport en charbon actif de 1% (P/P) apparaîtrait suffisant pour réduire de l'ordre de 90% les teneurs en HAP dans la phase aqueuse (Kupryianchyk et al., 2012). En dépit de la variété de sédiments et de charbons actifs considérés dans ce travail de modélisation, les valeurs médianes de $\text{Log } K_{F, AC}$ de Freundlich (traduisant ici l'affinité des polluants pour les phases solides de type charbon actif) pour les PCB (7,2 ; étendue interquartile (EI) de 7,0 - 7,5) et pour les HAP (8,5 ; EI de 8,3 - 8,8) indiquaient globalement des valeurs de faibles amplitudes (Kupryianchyk et al., 2012). Les valeurs plus élevées de $\text{Log } K_{F, AC}$ associées aux HAP s'expliquaient de par la plus grande importance des interactions π - π et de la surface moléculaire associées à la planéité de ces composés en comparaison aux PCB (Jonker and Koelmans, 2002). Plusieurs travaux ont par ailleurs témoigné de la sorption plus importante des PCB planaires non-ortho substitués par rapport à leurs congénères non-planaires ortho-substitués pour des valeurs de $\text{Log } K_{ow}$ similaires (Bucheli and Gustafsson, 2003; Jonker and Koelmans, 2002). Il est à noter également que les estimations de $\text{Log } K_{F, AC}$ (calculées à partir de données empiriques de séquestration dans l'étude de (Kupryianchyk et al., 2012)) étaient de deux à trois ordres de magnitude inférieures aux coefficients de distribution correspondants obtenus à partir de charbons actifs « vierges », soulignant l'influence des processus de compétition (i.e. « fouling ») entre matière organique et polluants au niveau des sites de sorption des charbons actifs (Jantunen et al., 2010; Kupryianchyk et al., 2012).

c. Effets du mélange vs dépôt

La majorité des travaux sur sédiments réalisés essentiellement en laboratoire fait état des possibilités de séquestration des contaminants en conditions de mélanges homogènes avec les charbons actifs ou biochars. Le mélange (par action mécanique) consécutif à l'apport de charbon actif au sédiment permet l'homogénéisation des deux types de matrices, avec un volume de sédiment théoriquement distribué de manière uniforme tout autour des particules de charbon actif (Ahn et al., 2005; Zimmerman et al., 2005). Il en résulte par conséquent un transfert et un établissement rapides de l'équilibre entre contaminants organiques hydrophobes contenus d'une part dans la phase sédimentaire, et d'autre part dans la phase particulaire du charbon. En effet, les transferts de masse responsables de

la répartition des polluants au niveau de la matrice charbonneuse consistent alors essentiellement en des phénomènes de diffusion moléculaire simple, conduisant ainsi à l'établissement de conditions d'équilibre bien plus rapide que dans des matrices non-homogénéisées. Cet état de mélange homogène obtenu mécaniquement correspond finalement à une anticipation des conditions d'équilibre susceptibles de se produire *in situ* après de longues périodes (i.e. plusieurs mois voire années) de contact sédiments-charbons actifs (Hale and Werner, 2010). Aussi, Hale and Werner (2010) ont comparé les effets de l'incorporation de charbon actif à un sédiment contaminé (essentiellement en HAP, collecté de la rivière Tyne, Newcastle, UK) par le biais d'une brève période initiale de mélange (visant uniquement à augmenter les surfaces de contact entre les deux types de matrices) suivi d'une longue période de dépôt, à ceux résultant d'une agitation continue des matrices. Les résultats ont montré une réduction de plus de 99% des teneurs finales en HAP en phase aqueuse quelle que soit la méthode d'incorporation (Hale and Werner, 2010). En s'appuyant sur les mesures de désorption des HAP et la modélisation des transferts de masse, les auteurs ont montré que les effets du mélange étaient très limités dans le cas de la remédiation de ce sédiment où les HAP y étaient fortement liés, témoignant par conséquent d'une désorption très lente des contaminants à séquestrer (Hale and Werner, 2010). En revanche, un effet plus marqué d'un mélange « soutenu » de charbon actif avec le sédiment à traiter serait à anticiper selon les auteurs pour des matrices qui seraient caractérisées par une fraction plus importante de polluants rapidement remobilisables (Hale and Werner, 2010).

L'efficacité de séquestration par l'intermédiaire de dépôts simples d'une couche de charbon actif en surface du sédiment à traiter a également été évaluée (Cornelissen et al., 2011), par opposition aux premiers essais de la baie de San Francisco impliquant un mélange des particules de charbon au sédiment. Cette stratégie nécessite toutefois un mélange préalable du charbon actif apporté sous forme de poudre à du sable ou à de l'argile comme matériau « vecteur » des particules fines de charbon (< 45 μm), l'argile intervenant également dans une moindre mesure dans les processus de séquestration des polluants (Cornelissen et al., 2011). Globalement, les amendements en charbon actif ont permis une réduction des flux de HAP d'un facteur 2 à 10 en fonction des teneurs locales effectivement mesurées en charbon actif et du support employé comme vecteur pour le dépôt des particules (Cornelissen et al., 2011). Il a ainsi été montré une plus grande efficacité des amendements en présence d'argile (*vs* sable + charbon actif ou charbon actif seul) dans l'immobilisation des contaminants de type HAP (Cornelissen et al., 2011). Un inconvénient majeur de cette méthode de recouvrement de sédiment réside dans l'atteinte localement de teneurs en charbon potentiellement très importantes (30 à 40% P/P) voir toxique vis-à-vis des invertébrés benthiques, pouvant conduire à une réduction de la biodiversité (Cornelissen et al., 2011). L'intérêt d'une telle méthode demeure toutefois en son coût et sa faisabilité technique, particulièrement adaptée pour une application environnementale à très grande échelle, l'utilisation de biochars activés (à partir de noix de coco par exemple) étant également susceptible d'être évaluée en ces termes par la suite (Cornelissen et al., 2011).

d. Essais in situ et modélisation des effets

Au cours de la dernière décennie, de nombreuses études ont été conduites de manière progressive sur le terrain afin d'évaluer la faisabilité et l'efficacité d'amendements en charbon actif pour la séquestration des contaminants organiques au niveau sédimentaire (Choi et al., 2016b; Ghosh et al., 2011; Patmont et al., 2015; Rakowska et al., 2012). Une attention particulière a été portée aux différentes méthodes d'incorporation du charbon actif au sédiment, ainsi qu'à leurs conséquences quant à l'efficacité d'immobilisation des contaminants (Ghosh et al., 2011; Patmont et al., 2015). L'ensemble de ces travaux, essentiellement réalisés à l'échelle pilote dans un premier temps, tend à confirmer l'efficacité de l'immobilisation des contaminants sur le long terme, qu'il s'agisse du traitement de sédiments au niveau de vasières littorales (Cho et al., 2012, 2009, 2007), de lits de rivières (Beckingham and Ghosh, 2011) ou en eau plus profonde (Cornelissen et al., 2011).

Les premiers essais portant sur des amendements en charbon actif in situ ont eu lieu successivement en août 2004 et janvier 2006 dans la baie de San Francisco, à proximité de l'ancien chantier naval de Hunter Point (CA, USA) dans le but d'immobiliser des polluants sédimentaires de type PCB (apports de charbon actif de l'ordre de 2 à 3,2% P/P environ sur une profondeur de 30 cm) (Cho et al., 2009, 2007). Deux stratégies d'incorporation de charbon actif au sédiment, basées respectivement sur l'utilisation d'un système rotatif embarqué sur barge et sur l'emploi d'injecteurs montés sur chenilles, ont été évaluées en conditions réelles au sein de la baie (Cho et al., 2009, 2007). Les mesures en carbone organique total réalisées après la seconde série d'amendements en 2006 ont témoigné d'une meilleure incorporation du charbon actif au sédiment grâce au système de mélange rotatif sur barge (Cho et al., 2009). Cette observation s'est traduite par une séquestration plus efficace des contaminants en comparaison à l'amendement par injection, mécanisme davantage « unidirectionnel » selon les auteurs, entraînant par conséquent une distribution plus hétérogène des particules de charbon actif (Cho et al., 2009). La méthode d'amendement par mélange rotatif sur barge avait conduit de fait à une réduction significative de la bioaccumulation des contaminants organochlorés (i.e. 32% de réduction en comparaison au sédiment non amendé, test de bioaccumulation par exposition in situ de 28 jours de palourdes *Macoma nasuta*) dès six mois de traitement, contrairement à la méthode par injection où uniquement une tendance était observable (de l'ordre de 13% de réduction de la bioaccumulation) (Cho et al., 2009). Globalement, les deux méthodes d'amendement ont permis d'importantes réductions des concentrations aqueuses en PCB à l'équilibre sur le long terme, i.e. de l'ordre de 90% au bout de 18 mois de traitement, soulignant l'efficacité apparente des amendements en charbon actif dans l'abattement des polluants disponibles in situ (Cho et al., 2009).

La poursuite des études de surveillance environnementale sur ce premier site pilote a permis successivement : i) de valider un modèle de transfert de masse des PCB entre sédiment contaminé et particules de charbon actif à l'échelle in situ, ii) de vérifier l'efficacité pérenne de la séquestration des

contaminants (observations réalisées sur une période de cinq ans), l'efficacité étant évaluée essentiellement en termes de (bio)disponibilité environnementale, et iii) d'établir in fine une méthodologie globale de remédiation directement applicable à la réhabilitation des sites contaminés (en se basant notamment sur une caractérisation approfondie du sédiment à traiter associée aux prédictions d'efficacité de séquestration obtenues par modélisation). Ces différents aspects, très documentés à travers la littérature (Cho et al., 2007, 2012, Choi et al., 2014b, 2016b, 2016a; J. M. Thompson et al., 2016; Werner et al., 2006), constituent un volet majeur de la validation des procédés de remédiation des sédiments par des amendements en charbon actif à l'échelle environnementale. Aussi, une attention particulière leur a été portée dans la suite de cette synthèse.

i. Validation d'un modèle de transfert de masse des PCB en conditions environnementales

Parallèlement aux mesures réalisées in situ au sein de la baie de San Francisco (Hunter Point, CA, USA), le développement (Werner et al., 2006) puis la validation progressive d'un modèle de transfert de masse de PCB vers du charbon actif (Cho et al., 2012; Choi et al., 2016b, 2016a, 2014; Hale and Werner, 2010; Thompson et al., 2016) a permis d'appréhender de manière plus précise l'importance des différents facteurs susceptibles d'impacter l'efficacité de séquestration des contaminants en conditions environnementales, à savoir : i) les effets de l'augmentation de la durée de contact entre le charbon actif et le sédiment, ii) la relation « dose-réponse » pouvant être observée localement entre l'apport en charbon actif et la disponibilité résultante des PCB en phase aqueuse, iii) l'impact des phénomènes de sorption compétitive entre la matière organique naturelle et les polluants à l'interface avec le charbon actif, iv) les effets liés à l'hétérogénéité spatiale de l'incorporation du charbon actif au sédiment, et v) les conséquences de mouvements d'eau interstitielle advectifs sur la cinétique de transfert des contaminants du sédiment aux particules de charbon.

Les transferts de masse des contaminants organiques hydrophobes de type PCB ont été initialement modélisés par (Werner et al., 2006) en considérant un système fermé de sédiment contaminé et de charbon actif sous agitation constante. L'ajustement de ce modèle aux conditions de terrain a été effectué afin d'être en mesure de prédire l'efficacité de séquestration des contaminants par les amendements en charbon actif sur le long terme, i.e. durant 15 à 20 ans de traitement, dans des conditions d'exposition variées représentatives du contexte environnemental (Cho et al., 2012; Choi et al., 2014b, 2016b, 2016a; J. M. Thompson et al., 2016). Brièvement, ce modèle fait appel aux concepts de diffusion intra-particulaire des contaminants en considérant deux catégories de particules sédimentaires (représentant chacune un domaine de sorption spécifique) : l'une caractérisée à la fois par une diffusion intra-particulaire et une désorption lentes des contaminants (« $rate_{slow}$ », Figure 15), et l'autre témoignant d'une diffusion intra-particulaire et d'une désorption relativement rapides des polluants (« $rate_{fast}$ », Figure 15) (Cho et al., 2012). Le troisième domaine particulaire considéré dans le modèle est représenté par les particules de charbon actif, ces dernières possédant les cinétiques de

diffusion/sorption de PCB les plus lentes en raison de leur importante capacité de séquestration des contaminants (Cho et al., 2012). Le modèle ainsi décrit permet de simuler un panel de scénarios en tenant compte de l'hétérogénéité des mélanges de charbon actif-sédiment observés in situ, pouvant notamment représenter des systèmes très homogènes ou au contraire « quiescents », i.e. sans mélange préalable (Figure 15) (Cho et al., 2012; Choi et al., 2016a).

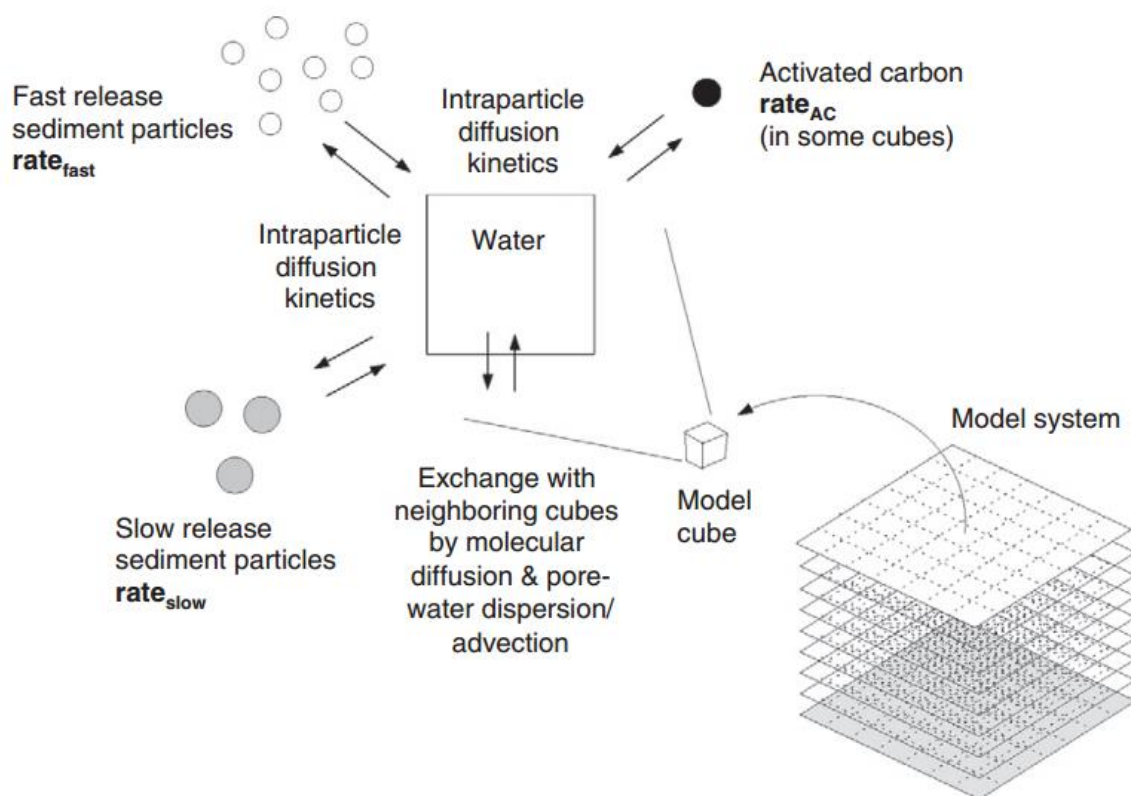


Figure 15: Modèle conceptuel du transfert de polluants organiques hydrophobes dans un système composé de sédiment très peu mélangé.

Les transferts de contaminants entre « cubes » de sédiments adjacents peuvent s'effectuer par diffusion simple, par dispersion ou par courants advectifs dans l'eau porale. Trois compartiments sont modélisés : l'un caractérisé par une diffusion rapide des contaminants (« fast release »), l'autre par une diffusion comparativement lente (« slow release ») et enfin des particules de charbon actif (« AC ») retenant fortement les micropolluants ; d'après Cho et al., 2012.

D'après ce modèle, une relation de type « effets-doses » devrait être mise en évidence entre la capacité de séquestration des PCB et la concentration locale en charbon actif, de même que des effets d'immobilisation plus marqués pour les polluants les moins chlorés (Cho et al., 2012). Ces prédictions ont pu être vérifiées à travers les mesures de contaminants disponibles en phase aqueuse in situ (par échantillonnage passifs via des dispositifs de type membranes de polyéthylène et SPMD - « *semi-permeable membrane device* » - exposés 28 jours) (Cho et al., 2012). Une nette corrélation a en effet été reportée entre les teneurs locales en charbon actif et la réduction des concentrations en PCB solubilisés au niveau sédimentaire, avec une séquestration plus marquée pour les congénères les moins chlorés (Cho et al., 2012), conformément aux résultats préalablement obtenus expérimentalement en laboratoire (Zimmerman et al., 2004) et par modélisation (Cho et al., 2012). De tels résultats avaient déjà été mis en évidence par échantillonnages passifs de type SPMD au bout de quelques

mois seulement (un à sept mois) de traitement, en particulier pour les doses de charbon actif les plus faibles (Cho et al., 2009). Par ailleurs, la comparaison par les mêmes auteurs, des tests de disponibilité environnementale in situ à ceux effectués de manière ex situ, a témoigné d'un pouvoir d'immobilisation des contaminants plus important lors des essais conduits en laboratoire (e.g. 91 et 58% de réduction respectivement pour les PCB 101 et PCB 180), suggérant des transferts de masse plus lents en conditions réelles au niveau de la couche sédimentaire (Cho et al., 2012). En effet, les mesures réalisées in situ ne comprenaient qu'une phase d'agitation initiale d'une minute avant l'introduction des dispositifs de type SPMD, alors que les tests de laboratoire incluaient une phase d'agitation mécanique de deux semaines afin de faciliter les processus de transfert de masse (Cho et al., 2012). Les différences observables entre disponibilité environnementale évaluée in situ et ex situ tendent toutefois à s'estomper au fil du temps, confirmant un « artefact » strictement cinétique entre les deux contextes d'étude (Cho et al., 2012). A titre d'indication et afin de souligner l'importance de l'homogénéité de la répartition des particules de charbon actif au sein de la matrice sédimentaire, les auteurs ont pu déterminer (selon le modèle de séquestration préétabli) qu'une période de contact charbon actif - sédiment de l'ordre d'une à deux décennies serait nécessaire dans le cas d'une brève agitation initiale vs agitation soutenue durant deux semaines afin d'observer des résultats convergents entre les deux contextes d'étude (Cho et al., 2012).

ii. Effets du « fouling » ou phénomènes de compétition d'adsorption avec la matière organique naturelle sur la séquestration

La confrontation des résultats de séquestration in situ aux simulations effectuées par modélisation a également mis en évidence une transition entre des prévisions in silico relativement précises (pour un et sept mois de traitement), voire sous-estimant la capacité effective de séquestration par le charbon actif dans les premiers mois suivant l'amendement, à des prévisions surestimant le potentiel d'immobilisation des contaminants sur le long terme (i.e. plusieurs années de traitement) (Cho et al., 2012). De telles tendances étaient d'autant plus marquées pour des estimations concernant cinq années de traitement, avec les déviations les plus fortes par rapport au modèle reportées pour les doses les plus faibles en charbon actif (Cho et al., 2012). Selon les auteurs (Cho et al., 2012), ce phénomène serait essentiellement dû aux processus de sorption compétitive de la matière organique naturelle au sein de la matrice séquestrante (Newcombe et al., 1993). En effet, les premières simulations effectuées par Werner et al. (2006) visant à estimer le potentiel de séquestration des PCB par ajout de charbon actif à du sédiment contaminé avaient systématiquement conduit à une surestimation (d'un facteur 2 à 6) de la capacité d'immobilisation des contaminants (évaluée indirectement par la mesure des concentrations aqueuses en polluants) par la matrice séquestrante. Par la suite, des valeurs plus proches (de l'ordre d'un facteur 3) de celles effectivement mesurées n'avaient pu être obtenues qu'après application d'un facteur correctif (de l'ordre de 16) aux coefficients de répartition charbon actif-eau initialement fixés pour les polluants considérés (déterminés dans de l'eau pure),

soulignant par là-même l'importance des processus de sorption compétitive entre contaminants et autres solutés déjà en présence au sein du sédiment. Bien qu'un facteur correctif ait également été incorporé aux équations du modèle décrit par (Cho et al., 2012), il a été défini comme constant au cours du temps, alors que des contacts prolongés charbon actif-sédiment in situ sont également susceptibles de favoriser les phénomènes de sorption compétitive des constituants naturels de la matière organique avec les contaminants sur le long terme.

Contrairement à des expérimentations conduites en systèmes fermés en laboratoire, l'application de charbon actif in situ peut par conséquent conduire à une atténuation de leur capacité de sorption en raison d'influx de matière organique naturelle à partir du milieu environnant (Cho et al., 2012). Cet apport de matière organique exogène peut concerner aussi bien des particules de matière en suspension que de la matière organique initialement issue de dépôts sédimentaires, incluant également la matière organique néoformée suite à la décomposition de la biomasse algale au sein de la zone intertidale (Cho et al., 2009). De tels phénomènes seraient d'autant plus accentués que la matière organique naturelle se retrouve généralement en des quantités plus importantes que les contaminants à séquestrer, tout en étant également caractérisée par une plus grande mobilité et une cinétique de sorption plus rapide vis-à-vis du charbon actif en comparaison à celle décrite pour des molécules de PCB (Ding et al., 2008). Par ailleurs, l'accumulation progressive des PCB et autres polluants atteignant la couche sédimentaire au fil du temps, par opposition à la quantité de charbon actif initialement incorporée au sédiment dans un test en conditions contrôlées, résulterait également en des phénomènes de compétition entre les contaminants par rapport à un nombre fini de site d'adsorption au niveau des particules de charbon actif (Cho et al., 2012). Aussi, bien que l'amendement en charbon actif témoigne toujours d'une capacité de séquestration considérable après cinq années de traitement, les conséquences à plus long terme (i.e. plusieurs décennies) d'une exposition en conditions environnementales, et en particulier les mécanismes liés à la neutralisation des sites actifs de sorption par la matière organique naturelle, requerraient selon les auteurs des investigations supplémentaires (Cho et al., 2012).

iii. Effet des courants advectifs d'eau interstitielle

Les processus hydrodynamiques tels que les courants advectifs consécutifs aux courants de fond (et aux paramètres de microtopographie des profondeurs), ainsi qu'à la propagation des vagues, aux changements de densité de la colonne d'eau, ou encore à la resuspension de sédiments (Precht and Huettel, 2004; Rocha, 2000) sont susceptibles d'accélérer les transferts de masse des PCB du sédiment contaminé aux particules de charbon actif. Cependant, en considérant une vitesse moyenne de 5 cm.d^{-1} , Cho et al (2012) ont montré à travers leur modèle que de tels phénomènes, bien qu'existant, pouvaient être négligés en conditions environnementales, comparativement aux effets liés à l'hétérogénéité de la répartition initiale charbon actif – sédiment, davantage prépondérants pour la séquestration locale des contaminants.

iv. Stabilité de l'apport en charbon actif

La détermination des teneurs en carbone organique total réalisée cinq années après la première application de charbon actif menée au sein de la baie de San Francisco (Hunter Point, CA, USA ; août 2004), a témoigné de la présence de charbon actif au sein du sédiment à des doses proches de celles qui avaient été initialement prévues par rapport au degré de contamination de la zone à traiter, i.e. à hauteur de 3,4% environ en poids sec (P/P) (Cho et al., 2012). De telles concentrations en charbon actif étaient par ailleurs similaires à celles mesurées successivement après un et sept mois de traitement ($3,2 \pm 2,8$ % poids sec, (Cho et al., 2007)), indiquant à la fois la persistance et la stabilité de l'apport en charbon actif à moyen terme (Cho et al., 2012).

v. Hétérogénéité de la répartition des amendements en charbon actif

L'hétérogénéité de la distribution des particules de charbon actif a été évaluée à différentes échelles. Globalement, la dose moyenne de charbon actif mesurée le long de tronçons de sédiments de 5 cm s'étalait de 0,4 à 4,7% au niveau des zones traitées (Cho et al., 2012). Cette répartition non-homogène était également reportée pour des échantillons réalisés à l'échelle millimétrique, i.e. pour des quantités de sédiments de l'ordre de 100 mm^3 (Cho et al., 2012). Afin de mieux appréhender les effets de cette hétérogénéité de distribution de la matrice séquestrante sur l'immobilisation des PCB, des simulations de transferts de masse des contaminants ont été conduites selon différents scénarios en considérant respectivement : i) des particules de charbon actif réparties de manière homogène avec des distances de diffusion simple de l'ordre de 0,2 mm, ii) des particules de charbon faiblement réparties au sein de la matrice sédimentaire avec des distances de diffusion atteignant un millimètre, iii) et une hétérogénéité de distribution à l'échelle du millimètre conformément aux observations reportées par mesure du carbone organique total sur les micro-échantillons (100 mm^3) (Cho et al., 2012). Ces différentes simulations ont indiqué globalement un ralentissement des transferts de masse des PCB en fonction du degré d'hétérogénéité des matrices, entraînant par conséquent un délai dans l'observation des effets positifs de l'amendement en charbon actif in situ (Cho et al., 2012). A titre d'exemple, une année seulement serait nécessaire pour atteindre un objectif de 80% de réduction de la disponibilité environnementale de PCB de type PCB 101 en considérant une répartition homogène des particules de charbon au sein du sédiment, alors que cette même durée serait augmentée à six ans dans le cas d'une répartition fortement hétérogène (Cho et al., 2012). Il en découle un effet de séquestration des contaminants d'autant plus marqué dans les premiers mois suivant l'amendement en charbon actif lorsque les volumes de sédiment amendé sont caractérisés par de courtes distances de diffusion des contaminants, cet effet étant moins remarquable sur le long terme pour des volumes de sédiments caractérisés par des distances de diffusion plus importantes (Cho et al., 2012). L'analyse de carottes sédimentaires en fonction de la profondeur d'échantillonnage a par ailleurs indiqué que la majeure partie des particules de charbon actif était distribuée dans les 15 premiers centimètres

en surface du sédiment, par opposition aux strates plus profondes qui n'étaient que très faiblement amendées.

La simulation des effets de séquestration sur le long terme, i.e. 25 ans, en fonction de chacune des sections de 5 cm de profondeur a notamment souligné l'importance de la dose de charbon actif initialement appliquée sur une période d'exposition d'une telle durée. L'existence d'un courant advectif de 5 cm.j^{-1} était en outre insuffisante pour pallier aux effets de « délais » liés à l'hétérogénéité éventuelle de la répartition des particules de charbon actif au sein du sédiment (Cho et al., 2012). Il a ainsi pu être clairement établi que l'efficacité d'immobilisation des contaminants par les amendements en charbon actif dépendait fortement de la dose de charbon apportée localement, les mélanges naturels liés aux processus de bioturbation ou autres (courants advectifs, de marée etc.) se révélant peu efficaces pour une homogénéisation spatiale du charbon actif permettant une efficacité optimale de séquestration (à court terme) par rapport au gradient de PCB pouvant être observé localement au niveau de la couche sédimentaire (Cho et al., 2012).

En définitive, bien que la concentration locale en charbon actif détermine théoriquement la capacité de séquestration des contaminants (quelles que soient les caractéristiques de distribution des particules de charbon au sein du sédiment), les essais in situ suggèrent que la répartition initiale des particules de charbon détermine in fine l'efficacité de séquestration pour une période de contact définie, ainsi que la durée nécessaire à l'atteinte d'un tel niveau de séquestration. L'existence de mouvements d'eau interstitielle advectifs plus ou moins importants, la dispersion mécanique des particules ou les phénomènes de bioturbation sont autant de processus susceptibles de faciliter l'adsorption des contaminants vis-à-vis du charbon actif in situ, bien que très dépendants du contexte environnemental. Afin d'améliorer l'homogénéité de la répartition initiale du charbon actif au sein du sédiment, la méthode d'incorporation du charbon peut être modifiée en conséquence (e.g. apports et mélanges séquentiels charbon/sédiment, augmentation de la durée de mélange des matrices), la taille des particules pouvant aussi être réduite (e.g. broyage de charbon granuleux en particules plus fines). Finalement, l'ensemble des résultats obtenus in situ, en particulier en termes de disponibilité environnementale, a souligné l'importance des essais de terrain pour la validation de procédés de remédiation basés sur des amendements en charbon actif. Un cadre de modélisation robuste apparaît également essentiel afin de prédire de manière appropriée l'efficacité de séquestration sur le long terme de par la multiplicité des conditions environnementales pouvant impacter le processus in situ.

e. Réduction des teneurs en PCB (bio)disponibles sur le long terme

L'évaluation des concentrations aqueuses en PCB par échantillonnage passif lors des premiers essais réalisés au sein de la baie de San Francisco (Hunter Point, CA, USA) a permis de confirmer la persistance de la capacité de séquestration du charbon actif sur le long terme, tout en soulignant

localement de fortes relations « doses-efficacité de séquestration » (Cho et al., 2012). Une réduction de l'ordre de 73% des teneurs en PCB disponibles (évaluées via les échantillonneurs passifs) était ainsi généralement observable pour un amendement effectif en matériaux carbonneux évalué à 3,7% (P/P), avec des résultats variant de 86 à 55% de diminution selon le degré de chloration de la molécule étudiée (respectivement PCB 101 et PCB 180) (Cho et al., 2012). Des résultats similaires ont été obtenus concernant l'application de charbon actif sur une surface de 0,2 ha de sédiments situés à 5 m de profondeur lors d'essais pilotes débutés en 2006 au sein de Grasse River (Massena, New-York, USA) (Beckingham and Ghosh, 2011). En outre, lors de ces essais visant à évaluer la capacité du charbon actif à réduire à la fois les concentrations en PCB en phase aqueuse et leur biodisponibilité vis-à-vis des organismes benthiques, trois stratégies d'amendement ont été testées : la pulvérisation du géosorbant en surface du sédiment suivie ou non d'un mélange avec la couche sédimentaire de surface (0- 15 cm) et l'injection directe sans mélange supplémentaire (Beckingham and Ghosh, 2011; Ghosh et al., 2011). Les concentrations en polluants dans l'eau interstitielle (couche superficielle de 0-15 cm) ont été réduites de plus de 99% lors de la troisième année de traitement (quelle que soit la technique employée) pour des amendements en charbon actif à hauteur de 4% (P/P), confirmant ainsi l'efficacité des traitements à diminuer les flux de PCB du sédiment vers la colonne d'eau. De même, la biodisponibilité des PCB, évaluée in situ et ex situ par des mesures de bioaccumulation des contaminants chez *Lumbriculus variegatus*, a témoigné de réductions supérieures à 90% pour des teneurs en charbon actif de l'ordre de 4% (P/P) (Beckingham and Ghosh, 2011; Ghosh et al., 2011).

Par la suite, plusieurs études ont été conduites visant à démontrer l'efficacité de l'application de charbon actif à partir de formulations commerciales spécifiquement développées dans le but de remédier à la contamination des sédiments en polluants organiques (Ghosh et al., 2011; Ghosh and Menzie, 2012). Là encore, qu'il s'agisse de matériaux manufacturés de type SediMite™, Aqua-Gate™ ou de charbon actif à l'état brut, les mesures de bioaccumulation ont confirmé la capacité des traitements à base de charbon actif à réduire la biodisponibilité des PCB chez des annélides oligochètes inféodés au sédiment tels que *L. variegatus* (Beckingham and Ghosh, 2011; Ghosh et al., 2011). Des réductions des concentrations en PCB de l'ordre de 57% ont ainsi pu être reportées dans les tissus du vers au bout de 6 mois de traitement, ces taux atteignant 92% au bout de 10 mois avec l'emploi de SediMite™ (Beckingham and Ghosh, 2011; Ghosh et al., 2011).

Globalement, l'ensemble des essais réalisés sur le terrain au cours de la dernière décennie a témoigné de la faisabilité et de l'efficacité de l'application de charbon actif in situ quant à la réduction des flux de polluants d'origine sédimentaires (notamment organochlorés de type PCB) vers la colonne d'eau, ainsi que de la réduction de la biodisponibilité et bioaccumulation de ces contaminants chez les organismes benthiques caractérisés par un mode de vie directement inféodé au sédiment (Ghosh et al., 2011; Patmont et al., 2015).

Ces réductions sont souvent de l'ordre de 90% voire plus au bout de quelques mois (10 mois) à plusieurs années (3 ans et plus) de traitement (Ghosh et al., 2011; Patmont et al., 2015). Plus récemment, les travaux de Fadaei et al. (2015) ont également démontré le rôle des matériaux sorbants de type charbon actif dans la séquestration des PCB et la diminution de leur biodisponibilité, y compris vis-à-vis des poissons lors d'essais en laboratoire en utilisant le poisson-zèbre comme organisme modèle. Un amendement du sédiment de l'ordre de 4,5 % (P/P) en charbon actif granuleux (préalalement réduit en poudre) a ainsi permis une réduction à hauteur de 87 % de la bioaccumulation de PCB dans le poisson-zèbre au bout de 90 jours d'exposition (associée à une diminution de plus de 95% des teneurs mesurables dans l'eau) (Fadaei et al., 2015). Ces observations à l'échelle d'organismes supérieurs tendent ainsi à conforter le recours à une large échelle à des amendements en matrices séquestrantes comme moyen de « remédiation » des sédiments contaminés ou d'alternative de gestion durable de la contamination environnementale.

4. Essais sur sols

Peu d'études ont été réalisées à ce jour, en comparaison aux travaux menés sur sédiments, visant à appréhender les capacités de séquestration et de réduction à la fois de la biodisponibilité et de la bioaccumulation des polluants organiques hydrophobes par des amendements en charbons actifs (ou biochars) dans les sols. La majorité des travaux se focalise généralement sur la réduction de la bioaccessibilité et de la biodisponibilité des contaminants organiques vis-à-vis des végétaux (d'intérêt agronomique) et des invertébrés du sol. L'efficacité, *a priori*, de l'immobilisation des contaminants est également appréhendée de manière indirecte par l'évaluation de l'évolution de l'écotoxicité globale des matrices ainsi traitées.

En termes de séquestration de polluants organochlorés, les travaux de (Paul and Ghosh, 2011a) ont été parmi les premiers à témoigner des possibilités de rétention de ces contaminants dans les sols (polluants de type PCB) par l'intermédiaire d'amendement en **charbon actif** (de type TOG ; Calgon Corp. Pittsburgh, PA, USA ; mesh size 80 x 325 ; lignite). Un amendement de sol artificiel « fraîchement » contaminé par un mélange de PCB de type Aroclor 1242 à une dose (faible) de 2% (P/P) de charbon actif a ainsi permis de réduire de 68 à 94% les concentrations totales en PCB dans des vers de fumier (*Eisenia fetida*, tests de bioaccumulation durant 28 jours d'après les lignes directrices de « l'American Society for Testing and Materials International » (ASTM E1676-04, 2004)) selon que l'apport initial avait été réalisé en surface du sol, suivi d'un mélange sol-charbon actif par bioturbation progressive, ou par mélange homogène préalable des deux types de matrices (Paul and Ghosh, 2011a). De manière similaire à ce qui avait été précédemment observé pour des oligochètes lors du traitement de sédiments contaminés par du charbon actif (Millward et al., 2005; Sun and Ghosh, 2008), la diminution de bioaccumulation en PCB était inversement proportionnelle au degré de chloration des molécules (Paul and Ghosh, 2011a). Les composés tétra-, penta- et hexachlorés témoignaient en effet de niveaux de réduction de bioaccumulation chez *E. fetida* moins conséquents,

bien que toujours relativement très élevés, i.e. de l'ordre de 92,7, 88,8 et 73,2% respectivement (Paul and Ghosh, 2011a). Selon plusieurs auteurs, de telles observations s'expliqueraient par une hydrophobicité plus grande et par conséquent des vitesses de transfert plus faibles des congénères les plus chlorés du sol aux particules de charbon actif (Millward et al., 2005; Paul and Ghosh, 2011a; Sun and Ghosh, 2008). Par ailleurs, des tests de bioaccumulation à partir de ces mêmes sols, soumis au préalable à un « vieillissement » de 19 mois à l'obscurité, ont permis de confirmer à plus long terme la capacité de séquestration des polluants par le charbon actif en dépit des processus de compétition avec la matière organique présente dans le sol (Paul and Ghosh, 2011a). Globalement, une réduction de bioaccumulation de l'ordre de 99% en moyenne a ainsi pu être notée pour les sols mélangés au charbon actif au bout de 19 mois (contre 94% en situation de sol « fraîchement » contaminé). L'évaluation des concentrations en PCB dans l'eau porale (par dispositif passif de type polyoxyméthylène (POM)) a indiqué des valeurs d'un à deux ordres de magnitude inférieures à celles obtenues à travers des mesures sur sol « non vieilli », selon qu'il s'agissait de PCB penta- et hexachlorés d'une part, ou de di-, tri- et tétrachlorés d'autre part (Paul and Ghosh, 2011a), soulignant comme pour les sédiments l'importance du temps de contact charbon actif-sol dans les transferts de masse des polluants hydrophobes des particules de sol au charbon actif. De manière concomitante, ces travaux ont permis d'établir de très fortes corrélations positives entre les niveaux de contamination dans l'eau porale et la bioaccumulation des PCB, suggérant l'intérêt des échantillonnages passifs comme indicateurs potentiels du niveau de bioaccumulation des PCB chez les invertébrés du sol (Paul and Ghosh, 2011a). De plus, lors d'une expérimentation supplémentaire visant à évaluer l'impact de la présence de charbon actif dans un sol non contaminé vis-à-vis de l'élimination naturelle des PCB par des annélides (ayant préalablement bioaccumulé les polluants), les résultats ont indiqué en moyenne une phase d'élimination plus courte en présence du matériau carboné avec des taux d'élimination de $0,17.\text{jour}^{-1}$ contre $0,21.\text{jour}^{-1}$ pour des sols sans charbon, suggérant également un rôle non négligeable de ce matériau dans la facilitation des transferts de masse de la paroi du tractus digestif vers le sol ingéré contenant du charbon actif (Paul and Ghosh, 2011a).

3

Orientation des Travaux de Thèse

Afin d'investiguer la possibilité de séquestrer la chlordécone plusieurs expérimentations ont été mises en place. Les travaux de Delannoy (2014) avaient montré la capacité d'une matière organique condensée à séquestrer les PCB dans le tube digestif de porcelets. La stratégie est donc orientée vers des matières hautement carbonées et a été déclinée en quatre expérimentations distinctes.

La première cherche à tester une matière première locale dans le contexte libanais afin de préparer un charbon activé à moindre coût pour le traitement de l'eau. C'est un charbon produit à partir de noyaux de datte pyrolysés après traitement à l'acide phosphorique qui est utilisé.

La deuxième expérimentation cherche à faire la preuve du concept qu'un matériau carboné condensé est apte à limiter la biodisponibilité de la chlordécone chez l'animal d'élevage. Les matériaux ainsi que leurs conditions d'utilisation (maturation) retenus correspondent à une situation idéale. Si la séquestration n'est pas efficace, cela signifie que la piste peut être abandonnée. La méthode s'appuie sur le concept de biodisponibilité relative, avec le chevreau comme modèle animal.

Dans la troisième expérimentation, la méthode utilisée est la même que dans la précédente ainsi que les charbons activés utilisés. La différence vient du fait que deux modes de séquestration potentielle sont testés. Le mode avec maturation au sein d'un sol artificiel (comme expérimentation 2) est comparé à un mode de distribution dans lequel l'ingestion de la chlordécone via un sol artificiel contaminé est séparée de l'ingestion du charbon activé qui lui est distribué mélangé à un aliment de type concentré. L'enjeu est de tester deux stratégies différentes potentiellement applicables sur le terrain. Le modèle animal utilisé est cette fois le porcelet, ce qui permettra également de comparer chez deux espèces qui diffèrent par la structure de leur tube digestif (polygastrique versus monogastrique) l'efficacité de la stratégie avec maturation.

La quatrième expérimentation se base sur des résultats issus des deux précédentes en introduisant trois nouveautés :

- le test de matières organiques différentes (biochar)
- une sélection de ces biochars par une méthode in vitro
- l'introduction d'un compétiteur (tourbe) à l'absorption simulant la matière organique endogène.

La méthode expérimentale in vivo mise en oeuvre reste la même, sur modèle porcelet. Les charbons activés sont ceux utilisés dans les expérimentations deux et trois.

L'ensemble du dispositif est récapitulé dans la Table 4

Expérimentation	Mesure de la rétention			Stratégie de séquestration		
	<i>In vitro</i>	<i>In vivo</i>	référence	séquestrant	maturation	compétiteur
E1	x			CA* de datte		
E2		x	Sol standard	2 CA (ORBO vs DARCO)	x	
E3		x	Sol standard	2 CA (ORBO vs DARCO)	x	
E4	x	x	Sol standard	2 CA (ORBO vs DARCO) 4 biochars	x	X (tourbe)

Table 4: Récapitulatif du schéma expérimental des 4 expérimentations menées lors des travaux de doctorat

4

Chapitre 1: Adsorption Isotherm of Chlordécone on Activated Carbon

Le Liban est confronté à la gestion de la qualité des eaux à destination humaine. La forte anthropisation du milieu induit la nécessité d'épurer les eaux brutes avant injection sur le réseau potable. Ce traitement repose notamment sur l'utilisation de charbon activé pour piéger des molécules dont le taux est peu abattu par d'autres techniques. Ce traitement est néanmoins coûteux, aussi afin d'en abaisser le coût, le recours à une matière première locale et bon marché est une piste à explorer. Dans ce cadre, un test a été effectué en utilisant des noyaux de dattes avec la chlordécone comme molécule modèle à piéger. Ces travaux présentés dans les pages suivantes correspondent à une publication intitulée «*Adsorption Isotherm And Kinetic Modeling Of Chlordecone On Activated Carbon Derived From Date Stones*» publiée dans *Journal of Applied Sciences Research*. L'objectif principal de cet article est d'étudier l'adsorption de la chlordécone sur les charbons dérivés de noyaux de dattes en fonction du pH, du temps de contact et de la concentration initiale de chlordécone, afin de présenter l'efficacité de sorption de la chlordécone par ce charbon et de déterminer les isothermes d'adsorption.

Yehya, Sarah, Bakkour Hiba, Eter Diana, Baroudi Moemen, and Cyril Feidt. "Adsorption Isotherm and Kinetic Modeling of Chlordecone on Activated Carbon Derived from Date Stones." *Journal of Applied Sciences Research* 13, no. 2 (February 25, 2017): 20–28.

ARTICLE 1

ADSORPTION ISOTHERM AND KINETIC MODELING OF CHLORDECONE ON ACTIVATED CARBON DERIVED FROM DATE STONES

ABSTRACT: In this work, the adsorption of chlordécone on activated carbon derived from date stones, activated chemically by phosphoric acid, was studied with respect to pH, contact time and initial chlordécone concentration. The kinetic data were analyzed by applying pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The applicability of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms was evaluated to better understand the adsorption process. The results revealed that the equilibrium data were perfectly represented using Langmuir II and Freundlich isotherms. The maximum multilayer adsorption capacity was found to be at pH_{ZPC} and a contact time 90 min. The kinetic data followed closely the pseudo-second-order model. Results from this study suggest that the activated carbon produced from date stones residue is an effective, low cost and locally available adsorbent for removing chlordécone from aqueous systems. This is of great concern since activated carbon from natural resources is considered as a renewable and cheaper precursor compared to the commercially available activated carbons.

KEYWORDS: adsorption, activated carbon, chlordécone, isotherm, kinetics.

1. INTRODUCTION

The long term environmental problems raised by application of highly chlorinated pesticides have been of great concern since the 1960s (Arias-Estevéz et al., 2008). However, some chlorinated compounds, whose pollution potential has long been underestimated, are now known to pose serious human health and environmental problems. Such is the case for chlordécone C₁₀Cl₁₀O, who was extensively used to control a wide range of pests.

In May 2009, chlordécone was included in Annex A of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.

Notwithstanding, the current residual chlordécone contamination still has negative impacts on human health, the environment and local economy. An example of this is the French West Indies FWI (Guadeloupe and Martinique), where chlordécone was used in banana plantations to control the weevil, *Cosmopolites sorditus* (Y.-M. Cabidoche et al., 2009).

Due to its strong persistence in natural environments, its high resistance to chemical reactions and microbiological degradations, around 8-9% of the cultivation areas of Guadeloupe contain CLD concentrations higher than 1mg/kg in topsoil, and some banana fields exhibit CLD content higher than 9 mg/kg. Chlordécone has a strong affinity for lipids, accumulates in food chain (Borga et al., 2001; Dubuisson et al., 2007).

Several methods are available for pesticides removal such as photocatalytic degradation (Aungpradit et al., 2007; Mahalakshmi et al., 2007), biological oxidation (Ballesteros Martín et al., 2008), aerobic degradation (Murthy and Manonmani, 2007), nanofiltration membranes (Ahmad et al., 2008), ozonation (Maldonado et al., 2006) and adsorption (Ali and Gupta, 2006; Chang et al., 2008).

Adsorption on activated carbon is the widest spread technology used to deal with purification of water contaminated by pesticides.

Commercially available activated carbons are still considered expensive due to the use of non-renewable and relatively expensive starting material such as coal. This has led a growing research interest in the production of activated carbons from renewable and cheaper precursors. To our knowledge, the adsorption of chlordecone in the solutions using date stones-based activated carbon was not studied.

In this work, we attempt to use date palm stones as low-cost, abundantly available and renewable precursor for production of activated carbon as adsorbent for the removal of pesticide from aqueous solutions. The date palm may be the world's oldest food-producing plant known to humans. Palm trees are abundant in several countries in the world such as Iraq, Saudi Arabia, Iran, Egypt, Algeria and other Mediterranean countries. Pits of date palm (seed) are a waste product of many industries, after technological transformation of the date fruits (Al-Hooti et al., 1997; Hobani, 1998) or their biological transformation (Nancib et al., 1999, 1997). Date stones represent about 10% of the date weight. Any attempt to reutilize this waste will be useful.

Therefore, the purpose of this work was to evaluate the adsorption potential of date stones-based activated carbon for chlordecone. The equilibrium and kinetic data of the adsorption process were then studied to understand the adsorption mechanism of chlordecone molecules onto the prepared activated carbon.

2. MATERIALS AND METHODS

Chlordecone Pestanal® was purchased from Sigma-Aldrich (Schnelldorf, Germany) with a purity of 99.7%. Chlordecone is a non-ionic organochloride insecticide/fungicide that is slightly soluble in water, however, it is readily soluble in hydrocarbon solvents, alcohols and ketones. The chemical structure of chlordecone is shown in Figure 20.

The activated carbons used were obtained from date stones bought from Tripoli, Lebanon. The collected date stones were soaked in phosphoric acid H_3PO_4 solution (60% concentration) with an impregnation ratio of H_3PO_4 : date stones of 7:4. Impregnation ratio is defined as the ratio of the weight of H_3PO_4 to the weight of date stones. The liquid/solid mixture was heated at 104°C (which corresponds to the boiling point of phosphoric acid) for 2h.

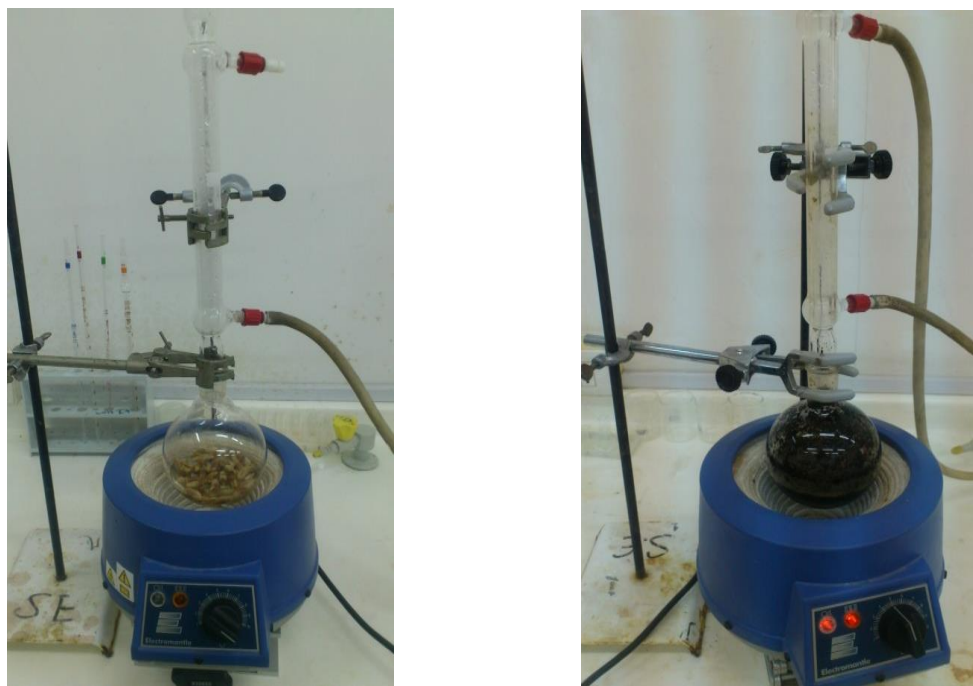


Figure 16: Impregnation *apparatus* of the date stones

The slurry was then oven dried at 80°C for 3h, so as to achieve adsorption of the H_3PO_4 on to the date stones. The activation of the dried impregnated with phosphoric acid date stones was performed in a stainless steel vertical tubular reactor placed in a tube furnace at 450°C for 2h. The obtained char was washed with hot distilled water in order to achieve a neutral pH solution and then dried at 105°C for 2h. The product was finally ground and characterized (Bouhamed et al., 2014).



Figure 17: Furnace device used to process the date stones



Figure 18: Dried activated carbons after the washing process



Figure 19: Sieving *apparatus* of the ground date stones activated carbon

The prepared activated carbons were characterized by selected adsorption properties including Iodine number and Methylene Blue number, and chemical property including the pH of point of zero charge. The details of characterization methods are illustrated as follows.

Iodine number is defined as the milligrams of iodine adsorbed by one gram of activated carbon. Basically, iodine number is a measure of the micropore content of activated carbon (0 to 20 Å) by adsorption of iodine from solution. Iodine number of the prepared carbon was determined as follows: 0.2g of activated carbon was weighed and added to a conical flask containing 20 ml of 0.02N iodine solution. The flask was shaken for 4-5 min and then filtered. 10 ml of the filtrate was titrated with 0.1N sodium thiosulfate solution till it becomes colorless. The iodine number was then calculated by using the following equation:

$$Q(I_2) = \frac{[C_0 - \frac{C_n \times V_n}{2 \times V_{I_2}}] \times M_{I_2} \times V_{ads}}{m_{CA}}$$

Where Q_{I_2} is iodine number (mg/g), V_n is the volume of sodium thiosulfate solution required for sample titrations (ml), C_n is the concentration of sodium thiosulfate solution (0.1 mol/L), C_0 is the initial concentration of iodine solution (0.02 mol/L), V_{I_2} is the titrated volume of iodine solution (10ml), M_{I_2} is the molar mass of iodine (253.81 g/mol), V_{abs} is the adsorption volume of iodine solution, m_{CA} is the mass of activated carbon (g) (Muthanna, 2011).

Methylene blue number is one of the most widely recognized probe molecules for assessing the removal capacity of the specific carbon for moderate-size pollutant molecules (≥ 1.5 nm). Methylene blue adsorption test was conducted by mixing 0.3g of the prepared activated carbon with 100 ml of 1200 mg/l methylene blue solution. After agitation during 24h, the suspension was filtered and the methylene blue residual concentration was measured at 620 nm, using an UV/vis spectrophotometer (Bouhamed et al., 2014).

The pH of point of zero charge (pH_{ZPC}) was determined by adding 0.1 g of the prepared activated carbon to a series of Erlenmeyer flasks that contained 50 ml of distilled water. Before adding the adsorbent, the pH of the solutions was adjusted to be in the range 1.0-9.0 by the addition of 0.1 M NaOH or 0.1 M HNO₃ solutions. These Erlenmeyer flasks were then rotated for an hour in a shaker, and the pH values were measured at the end of the test. The pH of the suspensions is represented as a function of the initial pH of the solutions.

The pH_{ZPC} is the point where the curve of pH final vs pH initial intersects the line pH initial=pH final (Hussein et al., 2015).

The effect of solution pH was studied by agitating 0.50 g of activated carbon prepared from date stones and 100 ml of chlordecone concentration 100 μ g/l using shaker at room temperature. The pH of the various solutions was adjusted from 2 to 10 by adding NaOH or HCl solutions. The suspensions were stirred for 2h.

The effect of contact time was performed by adding fixed amount of 0.5 g of activated carbons into 100 ml solution containing 100 μ g/l of chlordecone. The suspensions were stirred for different time intervals (15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 min).

The effect of initial chlordecone concentration was carried out using 250 ml Erlenmeyer flask containing 100 ml test solution of 50, 75, 100, 250 and 750 μ g/l of initial chlordecone concentration. 0.5 g of activated carbon was added. Then, the flasks were shaken at room temperature for 2 h.

The analysis of pesticide residues was performed by following these steps:

- Liquid-liquid extraction:

100 ml of the sample was mixed with 10 ml of hexane/acetone mixture (8.5/1.5 ml) and stirred for 10 min. The supernate was then decant and evaporated to dryness using the RapidVap Vacuum Evaporation System. 5 ml of methanol was then added and evaporated to dryness in order to ensure the total absence of hexane/acetone solution. 2 ml of methanol was finally added to the residues for injection.

- Quantification of chlordecone:

Samples (100 μ l) were injected and analysed with liquid chromatography Agilent Technologies coupled to a UV/visible detector. The column used for analysis was C18 column, 100 mm long and 3 micrometers inner diameter. Chlordecone was eluted with a water-methanol gradient changing as following:

Time (min)	Water (%)	Methanol (%)
0	100	0
10	100	0
13	0	100
25	0	100
30	100	0

Table 5 : HPLC gradient.

The flow rate was adjusted to 0.8 ml/min and the wavelength was set at 225 nm.

A chlordecone curve was obtained from area integrated peak counts derived from chromatograms produced by known concentrations of chlordecone (10, 25, 50, 100 μ g/L per injection) (George et al., 1986).

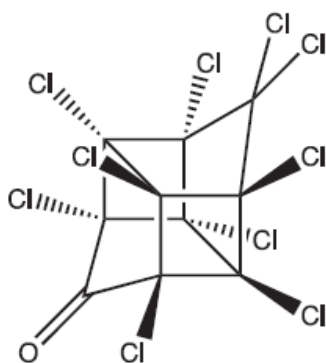


Figure 20: Chemical structure of chlordecone.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The knowledge of the characteristics of the activated carbon is necessary to contribute to the comprehension of many phenomena, like adsorption, desorption, or others. Table 6 represents some of the most important characteristics.

The results of analysis of the activated carbon (Table 6) showed that the percentage of iodine adsorption is 62 %. This indicated a high affinity of the activated carbon prepared from date stones for removing small sized contaminants.

The percentage of methylene blue adsorption is 32 %. The presence of high amount of micropores on the surface of the activated carbon indicates that the prepared sorbents show a good possibility for chlordécone to be trapped and adsorbed into the surface of the pores (Durimel et al., 2013).

The pH_{ZPC} of activated carbon prepared from date stones was found to be 3. The significance of pH_{ZPC} of activated carbon surface is that it will have a positive charge at solution pH less than its pH_{ZPC} and thus be a surface on which anion may be adsorbed. On the other hand, if the solution pH is greater than that of pH_{ZPC} of activated carbons, the surface of the carbons will bear negatively charged and cations may be adsorbed on the surface.

Parameter	Value
Iodine Number (% of adsorption)	62.5
Methylene blue Number (% of adsorption)	32
pH_{ZPC}	3

Table 6: Adsorptive and chemical properties of prepared activated carbon

The effect of the solution pH on the adsorption of chlordecone on activated carbon prepared from date stones was examined under the following conditions: an initial chlordecone concentration of 100 $\mu\text{g/l}$, 0.50 g of adsorbent, at room temperature, and constant contact time 120 min. The initial solution pH range was adjusted between 2 and 10. The experimental results are shown in Figure 21. We note that the adsorption capacity increases when the pH increases to reach a peak at $\text{pH} = 3$, close to the pH_{ZPC} of the activated carbon where the surface charge is neutral; it decreases then. Thus, when the $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ZPC}}$, chlordecone would mainly bind the activated carbon by hydrophobic interactions. At pH value lower than pH_{ZPC} , very low amounts of the molecule are adsorbed because at $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$, adsorption of protons would induce a steric hindrance and lower the affinity of the molecule for the surface and at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ electrostatic repulsion between the negative surface of the activated carbon and the molecule would occur. On the other hand, the adsorption capacity re increases from a pH value of 5. This is due to the formation of chlordecone hydroxide ($\text{C}_{10}\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2$) by substitution of the carbonyl function with two alcohol groups. The chlordecone hydrate formed is much more hydrophilic than chlordecone and may have a higher affinity for activated carbon prepared from date stones surface (Durimel et al., 2013a).

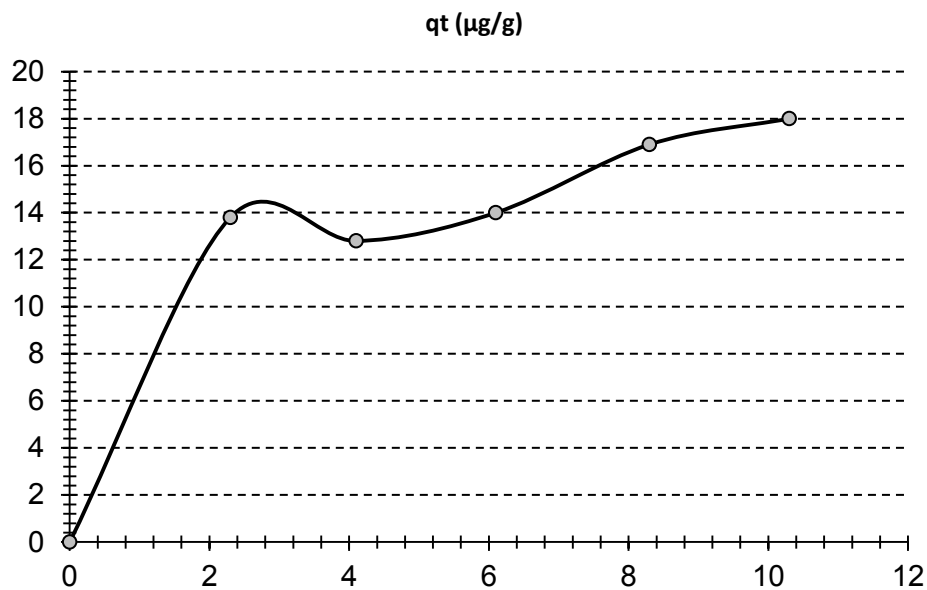


Figure 21 : Effect of solution pH on adsorption of chlordecone on the prepared activated carbon

The effect of contact time on the sorption of chlordecone by activated carbon was investigated for time periods from 15 min up to 3 h. From Figure 22, it is concluded that rate of chlordecone adsorption is fast at the initial stages of the contact time, and thereafter, it becomes slower near the equilibrium at $t = 90$ min. This may be due to the availability of initial large number of vacant surface active sites for sorption during the first 90 min, and after a lapse of time, the remaining vacant surface sites are difficult to be occupied due to repulsive forces between chlordecone adsorbed on solid surface and chlordecone from

solution. In order to study the kinetic of chlordecone adsorption on prepared activated carbon, pseudo-first-order and pseudo-second-order were tested. (Hameed et al., 2009)

The pseudo-first order equation (Kobyva et al., 2005):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (1)$$

The pseudo-second-order equation (Gupta et al., 2009):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (2)$$

Where q_e and q_t refer to the amount of solute (mg/g) adsorbed at equilibrium and at any time t (min), respectively, k_1 is the equilibrium rate constant of pseudo-first order sorption (1/min), k_2 is the equilibrium rate constant of pseudo-second order adsorption (g/mg min). A linear plot of $\log(q_e - q_t)$ against time allows to obtain the rate constant k_1 (Figure 23). The pseudo-first order rate constant k_1 and $q_{e,calc}$ determined from the model are presented in Table 7 along with the corresponding correlation coefficient. It can be seen that there is no agreement between q_e experimental and q_e calculated values for the pseudo-first order model.

The equilibrium adsorption capacity (q_e), and the second-order constant k_2 can be determined experimentally from the slope and intercept of plot t/q_t versus t (Figure 24). The k_2 and $q_{e,calc}$ determined from the model are presented in Table 7 along with the corresponding correlation coefficient. It was seen that the pseudo-second order model better represented the adsorption kinetics with a higher correlation coefficient and the calculated q_e value agreed with the experimental q_e value (Table 7). This suggests that the adsorption of chlordecone follows pseudo-second-order kinetics. Pseudo-second order kinetic model implies that the predominant process here is chemisorption, which involves a sharing of electrons between the adsorbate and the surface of the adsorbent (Bouhamed et al., 2012).

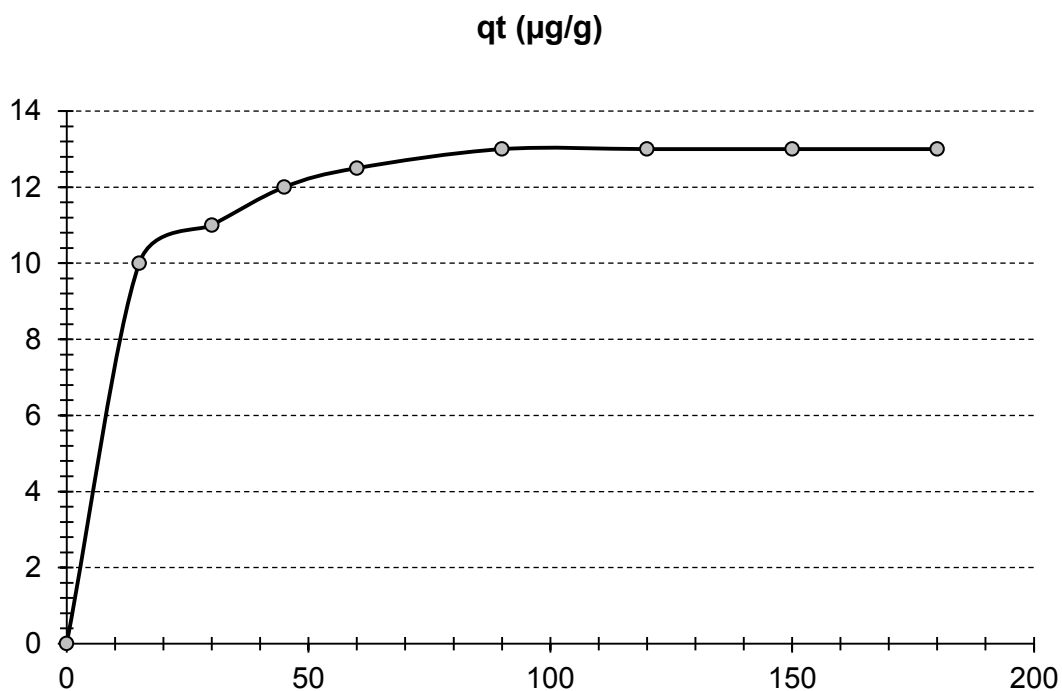


Figure 22 : Effect of contact time on adsorption of chlordecone on the prepared activated carbon

Kinetic model	Parameters	Value
Pseudo-first order	$Q_{e,exp}$ ($\mu\text{g/l}$)	13
	K_1 (1/min)	0.04
	$Q_{e,cal}$ ($\mu\text{g/l}$)	5.99
	R^2	0.9867
Pseudo-second order	$Q_{e,exp}$ ($\mu\text{g/l}$)	13
	K_2 ($\text{g}/\mu\text{g min}$)	0.014
	$Q_{e,cal}$ ($\mu\text{g/l}$)	13.4
	R^2	0.9996

Table 7: kinetic model parameters for the adsorption of chlordecone onto activated carbon.

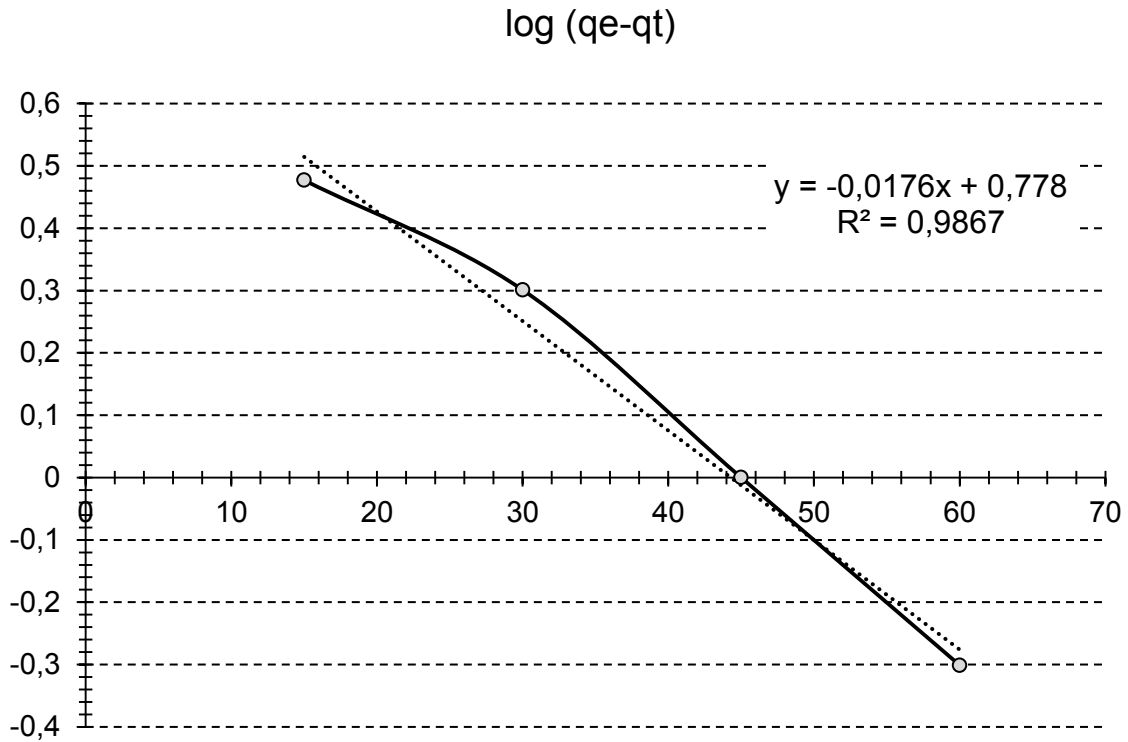


Figure 23: Pseudo-first-order kinetic for adsorption of chlordécone on activated carbon prepared from date stones.

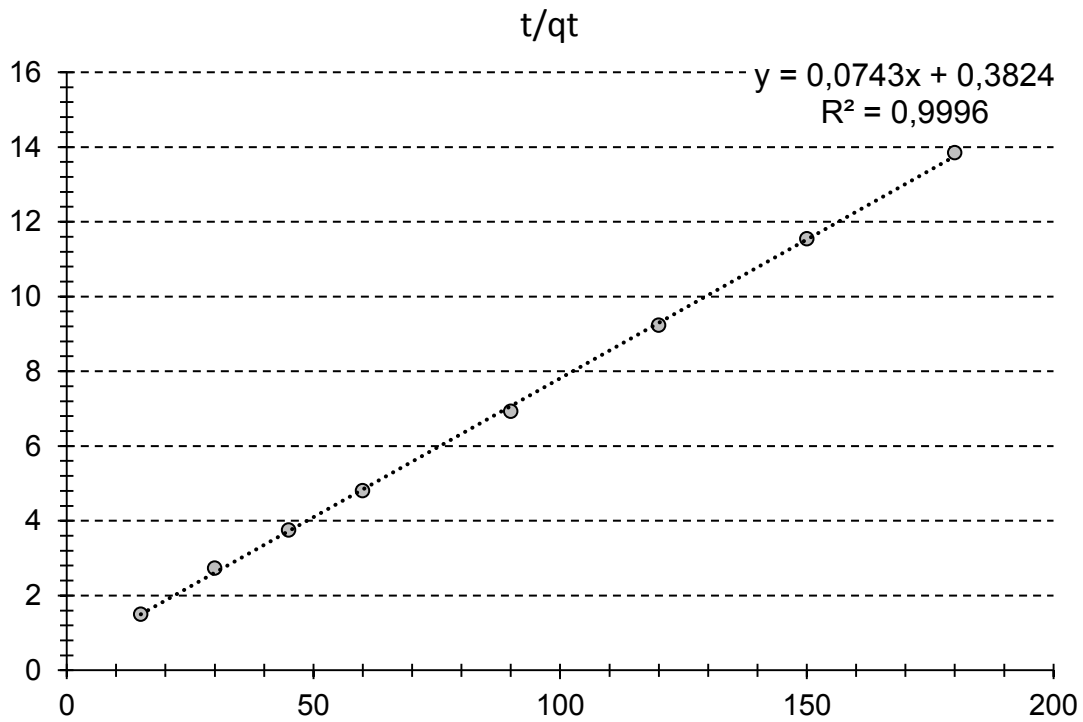


Figure 24: Pseudo-second-order kinetic for adsorption of chlordécone on activated carbon prepared from date stones.

Activated carbon was equilibrated with chlordecone solutions of different concentrations 500-1000 ppb for 2h at ambient temperature in order to study the effect of initial chlordecone concentration. After filtration and extraction, the final concentrations of chlordecone in solutions were measured.

The Langmuir and Freundlich adsorption isotherms, often used to describe the sorption of solutes from a liquid phase, were applied to our experimental results. Linear form of Langmuir equation can be expressed as follows (Langmuir, 1916):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (3)$$

Where C_e is the equilibrium concentration ($\mu\text{g/L}$), q_e is the amount of chlordecone sorbed at equilibrium, b is the sorption constant ($\text{L}/\mu\text{g}$) at a given temperature, q_0 is the maximum sorption capacity $\mu\text{g/g}$.

The plot of specific adsorption (C_e/q_e) against the equilibrium concentration (C_e) shows that the adsorption obeys the Langmuir model Figure 25.

The Langmuir constants Q_0 and b were determined from the slope and intercept of the plot. The essential characteristics of the Langmuir isotherm can be expressed in terms of a dimensionless constant separation factor R_L (Weber and Chakravorti, 1974) that is given by Eq.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

Where C_0 is the highest initial concentration of adsorbate ($\mu\text{g/L}$), and b ($\text{L}/\mu\text{g}$) is Langmuir constant.

The value of R_L indicates the shape of the isotherm to be either unfavorable ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), or irreversible ($R_L = 0$). The R_L values between 0 and 1 indicate favorable adsorption. The value of R_L in the present investigation was found to be 0.021 indicating that the adsorption of chlordecone on activated carbon is favorable.

The Langmuir model is basically developed to describe the sorption processes where no interaction between sorbate species occur on sites having the same sorption energies independent of surface coverage (Hamadi et al., 2004). Maximum adsorption capacity q_0 of chlordecone onto activated carbon was $232.55 \mu\text{g/L}$. R_L value was calculated as 0.02, which is greater than zero and less than unity, showing favorable adsorption of chlordecone onto activated carbon obtained from date stones residues by chemical activation with H_3PO_4 under optimal conditions.

The Freundlich isotherm (Freundlich, 1906) is an empirical equation employed to describe heterogeneous systems. The linear form of Freundlich equation is expressed:

$$\ln q_e = \ln kf + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Where K_F and n are Freundlich constants with K_F ($\mu\text{g/g}(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$) is the adsorption capacity of the sorbent and n giving an indication of how favorable the adsorption process. The magnitude of the exponent $1/n$ gives an indication of the favorability of adsorption. Values of $n > 1$ represent favorable adsorption condition. Values of K_F and n are calculated from the intercept and slope of the plot.

Graphic presentations of the adsorption isotherms of chlordecone onto activated carbon prepared under the optimal conditions along with its validation with Freundlich isotherm at ambient temperature is illustrated in Figure 26.

The values of isotherm constants are given in Table 8, the R^2 values show that the Langmuir and Freundlich isotherms fitted quite well with the experimental data with a high correlation coefficient $R^2=0.9$.

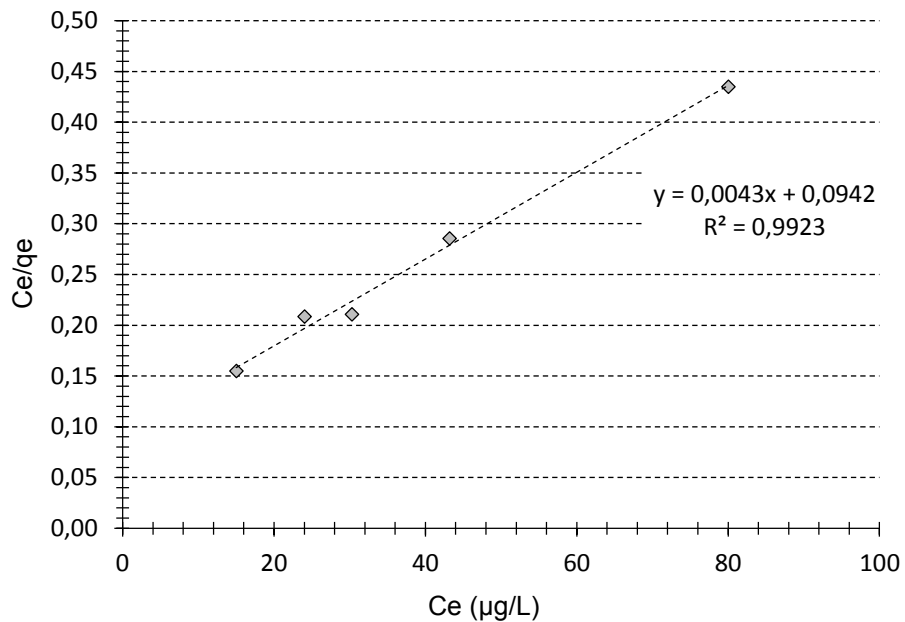


Figure 25: Langmuir adsorption isotherm of chlordecone on activated carbon

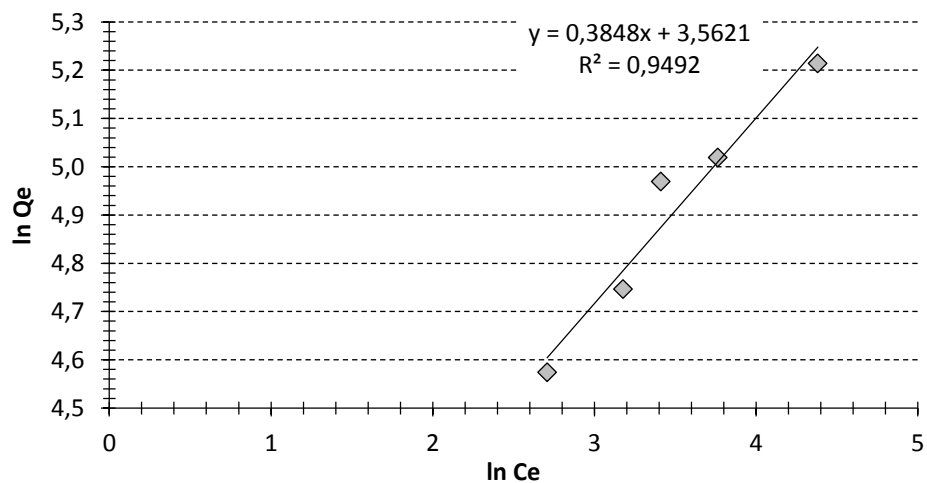


Figure 26: Freundlich adsorption isotherm of chlordecone on activated carbon

Isotherms	Parameter	Value
Langmuir	q_0 ($\mu\text{g/g}$)	232.55
	b ($\text{L}/\mu\text{g}$)	0.05
	R_L	0.02
	R^2	0.99
Freundlich	K_f	35.24
	n	2.6
	R^2	94.92

Table 8: Equilibrium model parameters for adsorption of chlordecone onto optimal activated carbon

4. CONCLUSION

The present study shows that activated carbon prepared from date stones, using chemical activation by phosphoric acid as activation agent, constitutes a good adsorbent for removing chlordecone from aqueous systems. The equilibrium data were fitted to the Langmuir and Freundlich isotherm models. The suitability of the kinetic models for the adsorption of chlordecone on the activated carbon was also studied. It was found that the adsorption kinetics of chlordecone obeyed pseudo-second-order adsorption kinetics. Thus, the present study concludes that date stones derived activated carbon prepared under the conditions listed above is a low cost and locally available adsorbent for environmental protection purpose.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was conducted at the laboratory of Water and Environmental sciences of Lebanese University and was sponsored by the department of Health and Environment, section III of that university.

Chapitre 2: limit CLD transfer to growing goat kids *via* Activated carbon

Introduction

Dans le projet visant à sécuriser les denrées animales en zones contaminées aux Antilles (INSSICCA), une des pistes suivies est la séquestration de la chlordécone par des matières hautement carbonées afin de limiter son transfert vers l'animal suite à son ingestion (Workpackage 3).

L'objectif de cette partie est de faire la preuve de concept en choisissant des conditions maximisant le potentiel de séquestration. Ainsi deux charbons actifs commerciaux ont été choisis pour être ajoutés à un sol artificiel contaminé artificiellement en CLD puis mûré pendant 21 jours. La maturation a pour but d'établir un contact intime entre le contaminant et le séquestrant potentiel. Ainsi la maturation comme le choix de charbon activé réunissent des conditions optimales de séquestration. Le modèle animal retenu est le chevreau. L'effet de rétention est estimé par la méthode de la biodisponibilité relative avec deux tissus dans lesquels la concentration en chlordécone est mesurée : le foie et le tissu adipeux. Cette partie est basée sur la publication intitulée «*Activated Carbon, A Valuable Media To Bind Chlordecone In Soil In Order To Limit Its Transfer To Growings Kids*», mise en ligne par la revue Plos One en juillet 2017.

Yehya, Sarah, Matthieu Delannoy, Agnès Fournier, Moomen Baroudi, Guido Rychen, and Cyril Feidt. "Activated Carbon, a Useful Medium to Bind Chlordecone in Soil and Limit Its Transfer to Growing Goat Kids." *PLOS ONE* 12, no. 7 (juil 2017): e0179548. doi:10.1371/journal.pone.0179548.

ARTICLE 2

ACTIVATED CARBON, A VALUABLE MEDIA TO BIND CHLORDECONE IN SOIL IN ORDER TO LIMIT ITS TRANSFER TO GROWINGS KIDS

ABSTRACT: Chlordecone (Kepone) (CLD) is a highly persistent pesticide which was intensively used in French West Indies. Nowadays high levels of this pesticide are still found in large agricultural surfaces. As CLD transfers from soil to animals through involuntary ingestion, the consumption of animal food-stuffs from animals reared in contaminated areas may represent an important exposure route for humans. The present study intends to test whether two different activated carbons (ACs) sources efficiently limit the CLD transfer from soil to animal. Three soils (ASs) were prepared according to OECD guideline 207. One standard soil (SS), devoid of AC, and two amended versions of SS with 2% coconut-based activated carbon (ORBO[®]), SSO or 2% lignite-based one (DARCO[®]), SSD. Then, all three soils were spiked with 10 µg of kepone per g of dry matter and a three-week ageing period was applied. This study involved 15 kids randomly distributed into the 3 experimental groups (5 replicates), and fed during 21 d the experimental matrices in order to achieve an exposure dose of 10 µg CLD per kg of body weight per day. After 21 d of oral exposure, CLD in adipose tissue and liver were analysed by LC-MS-MS. A significant decrease of 63.7% and 74.7% of concentrations in adipose tissue and liver respectively were obtained from animal exposed through SS with DARCO[®]. This decrease reach even 98.2% and 98.7% for kids exposed through SS with ORBO[®]. This study leads to conclude that (i) AC introduced in CLD contaminated soil strongly reduces CLD bioavailability (ii) the extent of this limitation depends of the nature of AC and its characteristics.

1. INTRODUCTION

Chlordecone (CLD) is a chlorinated polycyclic ketone pesticide recognized as a Persistent Organic Pollutant (POP). The use of this pesticide to fight the banana black weevil (*Cosmopolites sordidus*) in Martinique and Guadeloupe (French West Indies) resulted in the spread of large amounts of this pesticide before its formal ban in 1993 in France. As this pollutant is highly retained and persistent in soil, superficial layers of large areas of agricultural soils are extremely contaminated (Le Déaut and Procaccia, 2009). This contamination is believed to last several centuries (Y. M. Cabidoche et al., 2009) emphasizing the urge need to establish strategies to avoid contamination of outdoor reared animals. Indeed, CLD shows a high affinity for animal tissues and accumulates in them (Coat et al., 2011; Dromard et al., 2016; Jondreville et al., 2014a, 2014b) as a lipophilic compound (log Kow=4.5 (Faroon and Kueberuwa, 1995)). Thus, in the French West Indies context there is a major concern related to CLD transfer from soil to animal products.

It is known that CLD transfer to lambs (Jurjanz et al., 2014b), piglets (Bouveret et al., 2013) and laying hens (Jondreville et al., 2013a) is not limited by the type of soil (nitisoil or andosoil) Therefore strategies need to be defined in order to strongly limit CLD release from soil after involuntary ingestion by animals reared outdoors. One way to reduce soil bound CLD availability and its absorption relies on the potential sequestration of the pollutant in a non-absorbable shape. Activated carbon (AC) is known as a potential media of sequestration for many organic pollutants (Choi et al., 2014a; Hilber and Bucheli, 2010; Jakob et al., 2012; Perelo, 2010b). AC is already in use for decontamination of water contaminated with CLD in French West Indies (Gaspard et al., 2014). An *in-situ* sequestration could be a promising way to limit the CLD-transfer to animal.

The present study was conducted to assess the potential of two different AC (one originating from lignite (DARCO[®]) and the other one from coconut shells (ORBO[®]) to efficiently retain CLD in the digestive tract of young ruminants.

2. MATERIAL AND METHODS

a. Experimental design

The experimental design was aimed at comparing CLD bioavailability in a CLD-contaminated soils amended or not with two different activated carbon sources: a lignite one (DARCO[®]) and a coconut shell one (ORBO[®] 32).

Three groups of randomly assigned kids (n=5) were fed either one of these 3 soils. During the exposure period (day 1 to day 21) kids were administered daily a moistened dough ball with one of the experimental soils to achieve an exposure dose of 10 µg of CLD per kg BW. At the end of the contamination period (day 21), the animals were euthanized in order to collect the adipose tissue and the liver. Concentrations of CLD in those tissues were determined using LC-MS/MS. The Relative BioAvailability (RBA) factors of soil bound CLD were estimated using concentrations of CLD in the adipose tissue and in liver (Delanoy et al., 2014a; Wittsiepe et al., 2007). The experimental design of the present study is presented in Figure 27.

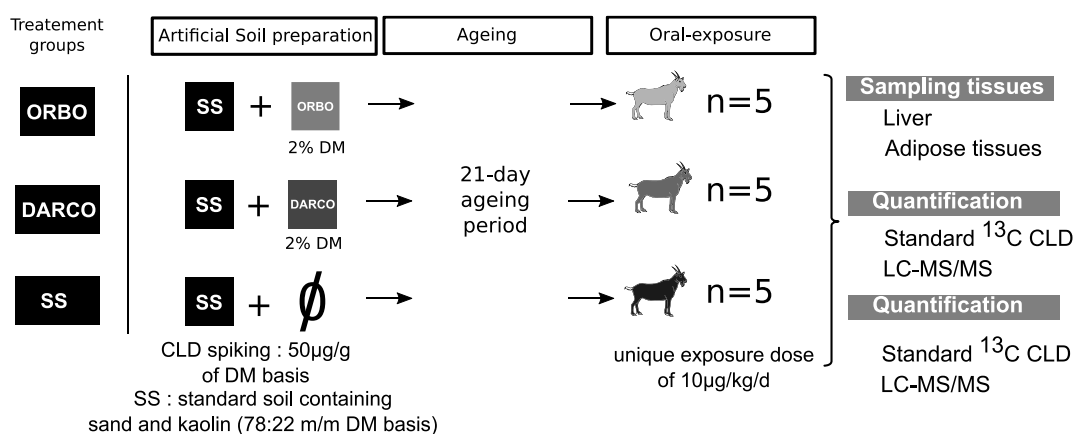


Figure 27: Experimental design of the present study

b. Animals, ethics and housing

The experimental protocol was approved by the Ethical Committee of Lorraine (Permit Number: 00270.02, delivered by MAAR). Fifteen 4-month-old entire Alpine male kids (*Capra hircus*, from Lanuvelotte, France) were used. A 21-day acclimation period was realized prior to the start of the contamination. Each experimental group (n=5) was kept in a cage covered with straw and equipped with individual feeders in the animal facility of URAFPA (Université de Lorraine, Vandœuvre-les-Nancy France). Temperature was kept to 20-21°C. All animals were individually weighed every 2 days. Daily ingestion was estimated by subtracting leftovers from provided ration. Water was provided *ad libitum* by nipple waterers throughout the entire study. This study was carried out in strict accordance with the recommendations in the Guide for the Care and Use of Laboratory Animals of the French Ministry of Agriculture for Animal Research (MAAR) and European Council Directive (European directive 2010/63/EU).

c. Dosing material and method of exposure to CLDs**i. Exposure matrices**

Three artificial soils were prepared as described in Table 9 according to the OECD guideline 207 (OECD, 1984). First, the standard soil (SS) contained sand and kaolin only (Sigma-Aldrich, St Louis, USA). This soil fulfilled composition and pH of an OECD artificial soil except for the *Sphagnum* peat, which was not introduced to avoid sorption competition of CLD. The second soil (DARCO) was based on SS and amended by DARCO[®] (Sigma-aldrich, St Louis, USA) and the third one (ORBO) was based on SS and amended by ORBO[®] 32 (Sigma-aldrich, St Louis, USA). In ORBO and DARCO soils, ACs were introduced to achieve 2% of the DM soil mass. Surfaces Specific Activity (SSA) were measured at the LIEC laboratory (LIEC, Vandoeuvre-lès-Nancy, France) using 77K Nitrogen adsorption method and performed on a Belsorp-mini II device (BELJAPAN, Inc Chemicals, JAPAN). DARCO[®] displays a SSA of $793.8 \pm 14.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and ORBO[®] a SSA of $1126.3 \pm 11.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Microporous surfaces represented 56% and 80% of overall porosity for DARCO[®] and ORBO[®] respectively. Chemicals used and preparation of soils are described in Table 9.

	Sand	Kaolin	Activated carbon	Activated carbon	Kepone	Time of maturation
	See Sand (Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Germany)	(Sigma-aldrich, St Louis, USA)	DARCO® (Sigma-aldrich, St Louis, USA)	ORBO® 32 (Sigma-aldrich, St Louis, USA)	Concentration (µg.g ⁻¹ of DM) (Sigma-aldrich, Supelco)	in days
Standard soil (SS)	77.8%	22.2%	-	-	100	21
SS with DARCO® (AC)	76.2%	21.8%	2%	-	100	21
SS with ORBO® (AC)	76.2%	21.8%	-	2%	100	21

Table 9 : Composition of the different artificial soils and treatment of the experiment

Percentages are DM basis of artificial soil.

ii. Spiking technique

All the three soils were spiked with 100 µg of CLD (Kepone, Supelco, Sigma Aldrich, Sain-Louis) per g of DM. CLD was spread over soil using an aqueous mixture of CLD (20:80; vol:vol; methanol:water). After spiking solvent traces were evaporated under an extractor hood overnight. All soils were stored at 20°C in amber glass vials during three weeks of maturation prior to the first day of exposure (day 1).

d. Sampling and analysis of biological samples

After 21 days of exposure, kids were anaesthetized by electronarcosis followed by immediate exsanguination. Perirenal adipose tissue and liver were collected, stored at -20°C and freeze-dried. Then, samples of liver were analysed for dry matter (DM) by desiccation (103°C, 48 h). Quantification of CLD were performed on these both biological matrices using Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) according to the method ANSES PBM Pest LSA-INS-0164 v5 (ANSES, 2015), in the Departmental Analytical Laboratory of Morbihan (LDA 56, Saint-Ave, France). Limit of quantification (LOQ) was 2.0 µg CLD kg⁻¹ in those matrices, as reported by LDA 56. The analytical method was initially developed by the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health and Safety (Anses, Maisons-Alfort Laboratory for food safety) which is the national reference laboratory for this molecule in France. This methodology is the current analytical method used in France (French Ministry of Agriculture, 2015) to control foodstuffs in terms of maximum residue levels of CLD as laid down in European regulation (European Commission, 2006). Uncertainty of this methodology was proven to be less than 20% for adipose tissue and fish (ANSES, 2015). This analytical method is based on the former reference methodologies described elsewhere (Bordet et al., 2007).

The principle of the extraction protocol, is the same that the “cold centrifugation extraction” detailed in the Method 1 of the original analytical procedure (Bordet et al., 2007). The current methodology differs from the original one on solvents used during this operation.

Prior the extraction step, a ^{13}C internal standard of CLD was added to subsamples. In short, biological matrices were extracted sequentially. (i) For adipose tissue, 0.5 g of sample were added to 3 ml of a mix of acetonitrile and dichloromethane 75:25 (v:v). After centrifugation (1 200 g, 20 min at -20°C) the supernatant was extracted. This extraction was performed 2 times. Then, the solvent was evaporated at 40°C under nitrogen flux until dry. A mix of 15ml of hexane/Acetone 85:15 (v:v) was then added. (ii) For liver a sub sample of 2 g was used. 10 mL of hexane:acetone 85:15 (v:v) was added and grinded using Ultraturax® (10 000 rpm, 1 min, S25N-10G). After mixing (Vortex® apparatus) and centrifugation (750 g, 3 min) the supernatant was collected.

Then, an alkalisation followed by an acidification steps were performed to obtain Chlordecone hydrate and to reform Chlordecone, as described in the original methodology (Bordet et al., 2007). Analytical grade sodium hydroxide solution (addition of 5 mL of 0.5 M aqueous solution to supernatant). After a mixing procedure (Vortex® apparatus) and centrifugation (750 g, 3 min), the supernatant was collected. This step was performed two other times.

Then, the resulting aqueous phase was washed with 5 mL hexane to eliminate fat. The supernatant was collected after centrifugation (750 g, 3 min). CLD was reformed through acidification of the solution by means of sulfuric acid (5mL of 60% solution). A second extraction phase was carried out with hexane:acetone (5mL of 85:15 v/v), followed by mixing (Vortex® apparatus) and centrifugation (750 g, 3 min). This extraction step was performed 3 times. The organic phase was then rinsed with 2mL of water, before being subsequently evaporated until dry and 1mL of methanol was then added.

The current separation technique and analysis were then performed. Separation was achieved using a Phenomenex Aqua C18 column (150x2.0 mm 3 μm) and a precolumn Phenomenex Aqua C18 (4x3.0 mm). Two phases were used to perform the separation step: water with 0.1% formic acid (A) and methanol with 0.1% formic acid (B). 5 μL of sample was injected per run and the flow was set to 200 $\mu\text{l}/\text{min}$. After separation a rinse sequence using acetonitrile was performed. Quantification by isotope-dilution was performed on API 5500. Parent ions (PI) and child ones (CI) were used to respectively quantify (507/427 Da; PI/CI) and qualify (509/429 Da; PI/CI) ^{12}C CLD and quantify (517/436 Da; PI/CI) ^{13}C CLD.

e. Data analyses

i. Quality control of data acquisition and data set

Analyses were carried out in strict accordance with the COFRAC (the French Accreditation Committee) quality accreditation of the LDA 56 when applying the analytical methodology ANSES PEST LSA-INS-0164 for animal foodstuff (ANSES, 2015). This quality accreditation involves frequent interlaboratory tests. Furthermore, LDA 56 works under the international standard ISO/IEC 17025:2005 (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories). The limits of detection were less than 0.7 μg CLD per Kg of the tested matrix.

Some values below Limit of Quantification LOQ were replaced by LOQ value (2.0 µg CLD kg⁻¹ in tested matrices) in the data set.

ii. Tissues concentrations of CLD

In order to assess the impact of ACs on bioavailability of the contaminant an analysis of variances was performed. The experimental unit was the kid. Concentrations of CLD in adipose tissue and liver were compared between the three treatment groups (SS, ORBO, DARCO; n= 5 for each group) using the ANOVA procedure and the Tukey–Kramer post-hoc test of R version 3.2.3 (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria). Differences were considered significant at P<0.05.

iii. Relative bioavailability (RBA) estimates calculation

The CLD Relative bioavailability was calculated as the ratio of CLD concentration in adipose tissue or in liver from DARCO or ORBO soils compared to SS (100% reference), adapted from a method previously described (Delannoy et al., 2014a; Wittsiepe et al., 2007). Linearity between the CLD-dose of exposure and CLD-concentrations in organ was a prerequisite of this method (Littell et al., 1997). This linearity was proven for CLD in another polygastric animals (Jurjanz et al., 2014b). In order to limit the number of animals involved in the present study, this linearity was assumed for goats. Statistical analyses were carried out using R (version 3.2.3, R Foundation for Statistical Computing) on RBA values. Each kid was considered as an experimental unit. 95% confidence interval was calculated using propagation of uncertainty rule and multiplying standard deviation by 2.78 (according to 97.5 % quantile of Student's t-distribution).

iv. Calculation of CLD retention by ACs during the digestive process

A factor of CLD retention by AC was determined as the ratio between concentrations obtained after SS treatment and concentrations obtained using ORBO[®] and DARCO[®] in the same biological matrix. In order to be conservative, this factor was minimized using the lowest predicted value for SS (percentile values p5) and the highest predicted one for activated carbon (p95) of concentrations of CLD. Details of the calculations are provided above for AC DARCO[®] using concentrations of CLD in liver:

$$R_{DARCO;liver} = \frac{p_5 C^{\circ}_{liver} DARCO}{p_{95} C^{\circ}_{liver} SS}$$

$R_{DARCO;liver}$: factor of CLD retention by AC DARCO[®] using concentrations of CLD in liver

$p_5 C^{\circ}_{liver} DARCO$: 5th percentile of predicted concentrations of CLD in liver (statistical model explained in 2.5.2) for SS with DARCO[®] treatment

$p_{95} C^{\circ}_{liver} SS$: 95th percentile of predicted concentrations of CLD in liver (statistical model explained in 2.5.2) for SS treatment

3. RESULTS AND DISCUSSION

Daily ingestion of feed was unaffected by treatment during the exposure period ($P > 0.10$). Moreover, no significant effect on daily weight gain ($160 \pm 50 \text{ g}\cdot\text{day}^{-1}$, mean \pm SD, $P > 0.10$) could be discerned at the end of the exposure period.

a. Concentrations of CLD in biological matrices

Concentrations of CLD in biological matrices showed important differences between the treatment groups (*cf* Figure 28). As expected, the highest CLD concentrations were obtained in the SS group (without AC) for both matrices: $155 \pm 22 \text{ ng/g}$ of DM (adipose tissue; mean \pm SD) and $2110 \pm 180 \text{ ng/g}$ of DM (liver; mean \pm SD). Intermediate ones were obtained in DARCO treated animals: $41.3 \pm 5.2 \text{ ng/g}$ of DM (adipose tissue; mean \pm SD); $449 \pm 71 \text{ ng/g}$ of DM (liver; mean \pm SD), and the lowest CLD concentrations in ORBO treated animals with non-quantifiable levels for adipose tissue ($< 2 \text{ ng/g DM}$) and $24.0 \pm 2.4 \text{ ng/g DM}$ (liver; mean \pm SD).

The ANOVA analyses revealed a major treatment effect (*cf* Figure 28) for both biological matrices ($p < 0.0001$ for both tissues). Further investigation using a post-hoc Tukey test demonstrated that all treatment groups were distinct ($p < 0.01$) from each other.

Within each treatment group CLD concentrations in liver were more than 10 folds higher than those of adipose tissue. These differences between both organs are in line with previous observations in rodent (Egle Jr et al., 1978), lambs (Jurjanz et al., 2014b), pigs (Bouveret et al., 2013) and humans (Cohn et al., 1978). This particular affinity of CLD to liver could be explained by non-clearly identified proteins which readily bound CLD (Soine et al., 1982).

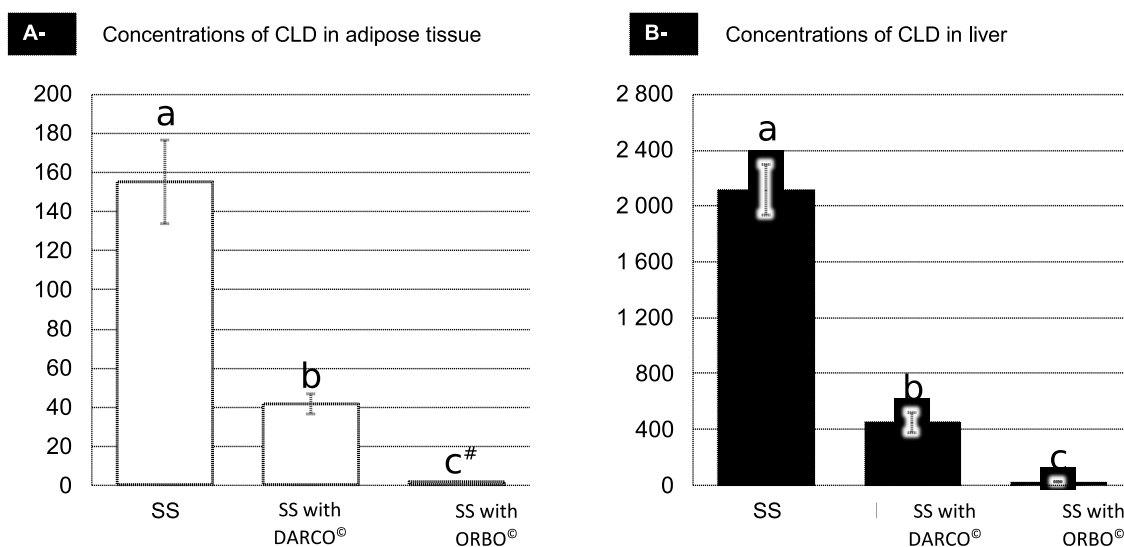


Figure 28: Concentrations of CLD in biological matrices (ng of CLD per g of DM)

Concentrations of CLD are expressed in ng.g^{-1} of DM. Values correspond to the mean \pm SD. **Mean values** with the same superscript **letters (a, b, c)** were no statistically different ($P>0.05$). Statistical analysis was performed using the two-way ANOVA procedure of R software and Tukey post-hoc test. Two effects were used in the model: Organ and Treatment. Both effects were significant ($p<0.0001$) and RMSE =12.84. (n=5)

RMSE: Root means square error.

#: values are below limit of quantification.

b. Effects of activated carbon on the CLD RBA

The RBA factors were calculated in order to estimate the CLD bioavailable fraction after the following treatments: ORBO or DARCO. Compared to SS, the DARCO treatment showed RBAs of 26.6% and 21.2% (respectively from adipose tissue and liver) and the ORBO treatment revealed RBAs of 1.3% (maximum value from adipose tissue) and 1.1% (liver). Similar RBA factors were obtained from adipose tissue and liver at the exception of ORBO[®] for adipose tissue or just a maximum value could be assessed (as all concentration were below LOQ). Thus, SS with DARCO[®]

Statistical analyses were performed to obtain 95% confidence interval as presented in Table 10. To assess the efficiency of sequestration by ACs during the digestive processes, a factor of sequestration was calculated. DARCO[®] exhibited a reduction of 53.4% (adipose tissue; p95 value) and 67.2% (liver tissue; p95 value). ORBO[®] displayed a greater reduction of 98.2% (adipose tissue; base on LOQ) and 98.4% (liver; p95 value).

In the French West Indies contaminated areas, CLD concentrations in soil vary between 0.011–52.1 mg.kg^{-1} of dry soil, as reported by Le Villain *et al.* (2012) using the database of the Crop Protection Service (French Department of Agriculture) (Levillain *et al.*, 2012a). Mean and median values of CLD concentrations are respectively 2.1 and 1.1 mg.kg^{-1} (Levillain *et al.*, 2012a). Then, a similar level of CLD-concentration in soil (50 $\mu\text{g.g}^{-1}$) than the maximal value within this database (52.1 mg.kg^{-1}) was used in this study. The saturation of AC media by CLD should not be a limiting process if in field conditions.

The surface properties and textural characteristics of ACs drive the extent of adsorption of CLD (Durimel *et al.*, 2013a; Gaspard *et al.*, 2014). In particular, the surface specific activity (SSA) is believed to be positively correlated to its binding potentiality (Ahmad *et al.*, 2014b). ACs used in the present study are microporous media, even if ORBO[®] presents a greater part of microporosity (80%) than DARCO[®] (56%). The differences of the precursor materials of those ACs (Coconut shell and lignite for ORBO[®] and DARCO[®] ACs respectively) lead to different structure of porosity. This nanoporous material bind tightly halogenated compounds present in soil after amendment (Ahmad *et al.*, 2014b; Beesley *et al.*, 2011; Yavari *et al.*, 2015). In addition, this structure explained the limitation of the CLD desorption in the digestive chime (Delannoy *et al.*, 2014b). This result is in line with previous observations on polychlorinated biphenyls (Delannoy *et al.*, 2014a, 2014b). This process referred as “physical trapping” of organic pollutants is a very limiting step towards uptake of CLD by animal (Delannoy *et al.*, 2014b). The effectiveness of

this trapping appears greater for ORBO[®] than DARCO[®] as shown by the RBA factors. This difference can be explained by the fact that ORBO[®] demonstrated the highest SSA (1126 versus 794 m² g⁻¹) increasing its binding capacity with the highest level of microporosity, favorable to physical trapping.

1- Relative bioavailability factors of CLD in biological matrices (% and 95% confidence interval)

	Adipose Tissue	Liver
SS with DARCO [®]	26,6% [12.0% -41.2%]	21.2 [11.5% - 30.9%]
SS with ORBO [®]	1,3% [NA]	1.1% [0.7% - 1.5%]

2- Reduction factor (% according p95 value)

	Adipose Tissue	Liver
SS with DARCO [®]	53.4%	67.2%
SS with ORBO [®]	98.2%	98.4%

Table 10: Relative bioavailability factors

Values in brackets indicates 95% confidence interval (2,7xSE). SE were calculated via propagation of errors formula. (n=5)

Reduction factor are calculated as described in material and method section.

4. Conclusion

Both ACs efficiently retained CLD during the digestive processes of kids. When added to artificial soil, these ACs allowed to limit significantly the bioavailable fraction from 64% to 98% for DARCO[®] and ORBO[®] respectively. These differences were linked to the specific SSA of the two ACs. This study performed on an artificial soil is a very promising step before investigating the effects of ACs in on-field contaminated soils. Further investigations will be developed in order to assess the sequestration-efficiency of different levels of ACs or CLD historically contaminated soils in the French West Indies.

5. Acknowledgment

We thank C. Soligot, P. Hartmeyer, and H. Toussaint (Universite de Lorraine, EA 3998) for technical support. We are greatly thankful to E. Montarges Pelletier and A. Razafitianamaharavo for the determination of structural properties of ACs. Authors wish to express his gratitude to Professor Frances Yen Potin for her thorough re-reading of this article

Chapitre 3: Evaluation of two sequestration strategies of CLD to reduce its transfer to piglets

Introduction

Dans la continuité du travail précédent qui a fait la preuve de concept de séquestration de la chlordécone par du charbon activé suite à une maturation au sein d'un sol artificiel, il s'agit de tester deux conditions de contact entre le polluant et le séquestrant. Ainsi les mêmes deux charbons activés sont utilisés, d'une part dans une condition similaire à l'étude précédente (maturation en amont au sein d'un sol artificiel), ce qui permet d'étendre les conclusions précédentes acquises chez un animal polygastrique (le chevreau) à un monogastrique (le porcelet), et d'autre part ils sont apportés extemporanément du contaminant par voie orale. Cette deuxième stratégie simule un apport du charbon activé par un concentré alimentaire qui serait distribué à un animal au pâturage. Dans ce cas, l'animal étant exposé via l'ingestion de sol, le contact entre le contaminant et le séquestrant n'a lieu que dans le tube digestif de l'animal. La comparaison des deux modalités permettra en termes de connaissance, de trancher sur la nécessité ou non de maturation et en termes d'application au terrain entre une stratégie d'amendement du sol in situ et un apport alimentaire. Les tissus cibles pour l'estimation de l'effet séquestration sont comme précédemment le tissu adipeux et le foie, la méthode reposant sur le concept de biodisponibilité relative. Cette partie est basée sur une publication intitulée «*Evaluation Of Two Contrasted Activated Carbon Based Sequestration Strategies To Reduce Soil Bound Chlordecone Bioavailability In Piglets*», soumise à la revue *Chemosphere*, début septembre 2017.

Delannoy, M., Techer, D., Yehya, S., Razafitianamharavo, A., Fournier, A.; Baroudi, M., Montarges-Pelletier, E.; Rychen, G. and Feidt, C. 2017 soumis. Evaluation of two contrasted activated carbon based sequestration strategies to reduce soil bound chlordecone bioavailability in piglets. Soumis à *Chemosphere*.

ARTICLE 3

EVALUATION OF TWO CONTRASTED ACTIVATED CARBON BASED SEQUESTRATION STRATEGIES TO REDUCE SOIL BOUND CHLORDECONE BIOAVAILABILITY IN PIGLETS.

ABSTRACT : Chlordecone (Kepone) (CLD) is a highly persistent pesticide formerly used in the French West Indies. High levels of this pesticide are still found in soils and represent a subsequent source of contamination for outdoor-reared animals which may ingest involuntary non negligible amounts of soil. In that context, sequestering matrices like activated carbons (ACs) may be used to efficiently decrease the bioavailability of such organic pollutants. The present study intends to assess the respective efficiency of two sequestering strategies where two different ACs were provided either *via* feed incorporation or *via* soil amendment. This study involved 20 piglets randomly distributed into 5 experimental groups (4 replicates). All groups were exposed to 10 µg of CLD per kg of BW per day during 10 days via a contaminated soil. In both “Soil-ACs” treatment groups, the contaminated soil was amended by 2% (mass basis) of one of the two ACs. The two “Feed-ACs” groups received the contaminated soil and one dough ball containing 0.5% (mass basis) of one of the ACs. The piglets were then euthanized before collection of pericaudal adipose tissue and the whole liver and CLD analysis. A significant decrease of CLD concentrations in liver and adipose tissue was observed only in the “Soil-ACs” groups in comparison with the control group ($p < 0.001$). This decrease was particularly important for the coconut shell activated carbon where relative bioavailability was found lower than 1.8% for both tissues.

1. INTRODUCTION

Chlordecone (CLD) biocidal activity against a wide spectrum of insects formerly led to its extensive use in the tropics, and particularly in Martinique and Guadeloupe (French West Indies) in order to fight against the banana black weevil (*Cosmopolites sordidus*) (Cabidoche et al., 2009). As an illustration, almost one sixth (~ 300 t) of the CLD total world production was spread in French West Indies banana fields from 1972 to 1993, before being formally banned. Since this pollutant is strongly retained and persistent in soils, superficial layers of large areas of agricultural land still remain highly contaminated, with registered values exceeding 1 mg of CLD.kg⁻¹ of soil dry matter (DM) (Y. M. Cabidoche et al., 2009; Le Déaut and Procaccia, 2009; Levillain et al., 2012b). This soil contamination will persist for several centuries (Y. M. Cabidoche et al., 2009) due to the CLD recalcitrance to biodegradation under environmental conditions (Guldner et al., 2010) and its high affinity to soil organic matter (K_{oc} ranging between 1 200 – 15 800 L.kg⁻¹) (Y. M. Cabidoche et al., 2009). Thus, CLD was added as a Persistent Organic Pollutant (POP) to the Stockholm Convention in 2009 due to its high persistence and serious risks to human health and the environment (Y.

M. Cabidoche et al., 2009). Indeed, recent Guadeloupean epidemiological studies suggested that CLD impairs both cognitive and motor developments during early life stages (Boucher et al., 2013; Dallaire et al., 2012), and acts as an endocrine-disruptor (Cordier et al., 2015; Multigner et al., 2016).

This long-term CLD soil pollution results in transfer and bioaccumulation of CLD in the food chain (Boucher et al., 2013; Cabidoche and Lesueur-Jannoyer, 2012; Guldner et al., 2010). Regarding outdoor reared animals and derived food products, a number of studies showed that involuntary soil ingestion represents a major route for meat contamination (Bouveret et al., 2013; Jondreville et al., 2013b; Jurjanz et al., 2014b). Those recent investigations dedicated to this route of exposure clearly demonstrated that soil-bound CLD is fully bioavailable for piglets, lambs and laying hens. This is of great concerns in terms of potential impact on human health protection of French West Indian population (Multigner et al., 2010).

Within this context, there is an urgent and growing need to propose an environmentally and socially acceptable solution aiming to highly reduce the CLD bioavailability of contaminated soils. The approach which was investigated in this study consisted in the use of activated carbons given either via soil or via feed the CLD transfer to animals. Thus, the present study was conducted to assess the potential of two contrasted ACs (DARCO® and ORBO™ respectively originating from peat bog and coconut shells) to efficiently retain CLD during digestive processes of piglets when provided either via feed incorporation or via soil amendment.

2. Materials and Methods

a. Animals, ethics and housing

The overall experimental design is depicted in Figure 29.

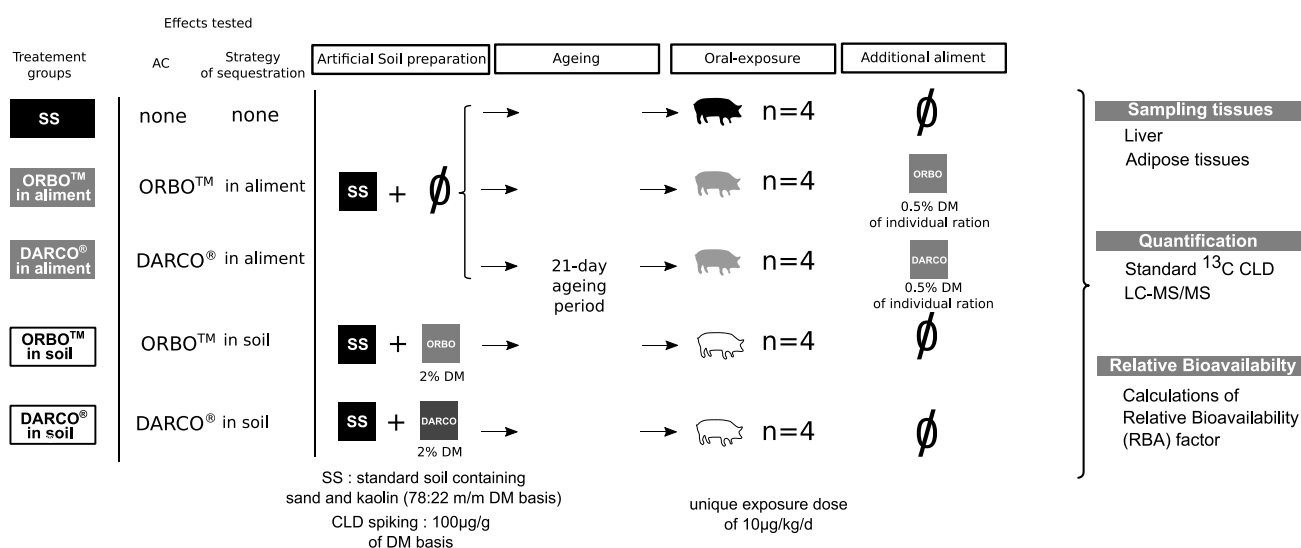


Figure 29: Experimental design of the present study

The experimental protocol was approved by the Ethical Committee of Lorraine and authorized by Ministry of Agriculture for Animal Research (MAAR) (Permit Number: 00270.02). This study was carried out in

strict accordance with the recommendations in the Guide for the Care and Use of Laboratory Animals of the French Ministry of Agriculture for Animal Research (MAAR) and European Council Directive (European directive 2010/63/EU). Twenty 35-day-old castrated male piglets (*Sus scrofa domesticus*, EARL des deux chênes, Saint-Maurice-aux-Forges, France) were involved in this experiment. A 7-day acclimation period was realized prior to the start of the contamination. Each experimental group (n=4) was kept in an individual cage covered with duckboard and individual feeders in the animal facility of URAFPA (Université de Lorraine, Vandœuvre-les-Nancy France). Temperature was kept to 24-25°C. In order to closely control CLD contamination of animals, all animals were individually weighed three times a week.

Ration was provided daily (SUPER VE, Lorial, Coopérative Agricole Lorraine, France) at 4.5% of body weight (BW). Water was provided ad libitum by nipple waterers throughout the entire study.

Dosing material and method of exposure to CLD

i. Contaminated soils

Three artificial soils were prepared as described in Table 11 according to the OECD guideline 207 (OECD, 1984). First, the standard soil (referred to as SS) contained sand and kaolin only (Sigma-Aldrich, St Louis, USA). This soil fulfilled composition and pH of an OECD artificial soil except for the Sphagnum peat, which was not introduced to avoid sorption competition of CLD. The second soil (referred to as DARCO) and the third one (referred to as ORBO) were based on SS, and they were amended respectively by a 2% mass (dry basis) of DARCO® (Sigma-aldrich, St Louis, USA) and ORBO™ (Sigma-aldrich, St Louis, USA) activated carbons. All the three soils were spiked with 100 µg of CLD (Kepone, Supelco, Sigma Aldrich, Saint-Louis) per g of dry matter (DM). CLD was spread over soil as a methanol:water solution (20:80; vol:vol; methanol:water). After spiking solvent traces were evaporated under an extractor hood overnight. Then, artificial soils were moistened with milliQ water to reach 17.5% mass of humidity (wet mass basis). All soils were stored at 20°C in amber glass vials during three weeks of maturation prior to the first day of exposure (day 1).

	Sand	Kaolin	Activated carbon	Activated carbon	Kepone	Time of maturation
	See (Carl GmbH, Karlsruhe, Germany)	Sand (Sigma-aldrich, St Louis, USA)	DARCO® (Sigma-aldrich, St Louis, USA)	ORBO® 32® (Sigma-aldrich, St Louis, USA)	Concentration (µg.g ⁻¹ of DM) (Sigma-aldrich, Supelco)	in days
Standard soil (SS)	77.8%	22.2%	-	-	100	21
Soil with DARCO® (AC)	76.2%	21.8%	2%	-	100	21
Soil with ORBO™ (AC)	76.2%	21.8%	-	2%	100	21

Table 11: Composition of the different artificial soils and treatment of the experiment

Percentages are DM basis of artificial soil.

ii. AC-feed supplementation preparation

Two of the three piglet groups exposed to CLD via SS were additionally fed with dough balls containing one of the two ACs: ORBO™ or DARCO®. A mass of AC corresponding to 0.5% of the ration of piglets was introduced in additional dough balls. This mass was chosen according to daily ingested quantities of such materials when feeding animal with commercial AC-enriched feed (Chu et al., 2013a, 2013b). Those AC-enriched dough balls were given to piglets at the same time as CLD contaminated ones (which did not contain any initial AC amendment).

iii. Activated carbons characterization

Specific surface areas (SSA) of both commercialized ACs, ORBO™ and DARCO® were measured at the LIEC laboratory (LIEC, Vandœuvre-lès-Nancy, France). The measurements were performed on the basis of nitrogen adsorption-desorption volumetry at liquid N₂ temperature of 77 K (-196 °C). Nitrogen adsorption-desorption isotherms were recorded on a Belsorp-mini II set-up (BEL Japan, Inc). The device is equipped with pressure sensors in the range 0-133 kPa. After outgassing the samples at 30°C during 12 hours under a residual vacuum of 0.01 Pa, nitrogen adsorption-desorption isotherms (i.e., volume of nitrogen adsorbed at 77 K vs. relative pressure P/P₀, where P is the equilibrium pressure of the adsorbing gas at that temperature and P₀ is the vapour saturation pressure) were performed using a step-by-step method in the interval of relative pressures, p/p₀, extending from 10⁻⁵ to 0.98. All experiments were carried out with ultra-pure nitrogen (>99.9995%). The Brunauer–Emmet–Teller (BET) method was used to estimate the SSA, using a 16.3 Å cross-sectional area of nitrogen molecules (Brunauer et al., 1938). De Boer method (or t-plot, De Boer et al 1965) was carried out to determine microporous volume and external surface area. Micropore filling happens at low and very low relative pressure values, and then includes the domain of the monolayer adsorption on external surface. To be able to distinguish adsorption onto external surface from adsorption into the micropores (pore size < 20 Å), the experimental isotherm is compared to a reference curve obtained for a non-porous solid, with chemical features and energetic constant as close as possible to the studied matrix.



Figure 30: Nitrogen adsorption-desorption measuring device Belsorp-mini II (BEL Japan, Inc)

b. Piglet sample collection and chemical analysis of biological matrices

After 10 days of exposure, piglets were anaesthetized by electronarcosis followed by immediate exsanguination. Pericaudal adipose tissue and liver were collected, stored at -20°C and freeze-dried. Then, liver samples were analysed for dry matter (DM) by desiccation (103°C , 48 h).

The applied analytical method was initially developed by the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health and Safety (ANSES, national reference laboratory, Maisons-Alfort Laboratory for food safety) This methodology is the current regulatory analytical reference used in France (French Ministry of Agriculture, 2015) to control CLD in foodstuffs in line with the maximum residue levels established in European regulation (Commission of the European Communities, 2008). This methodology was described by (Yehya et al., 2017)). Briefly, prior to the extraction step, a ^{13}C ($^{13}\text{C}8\text{C}2\text{C}110\text{O}$, Azur-isotope, Marseille, France, 98% of purity) internal standard of CLD was added to subsamples. Briefly, biological matrices were extracted sequentially. (i) For adipose tissue, 0.5 g of sample were added to 3 ml of a mix of acetonitrile and dichloromethane 75:25 (v:v). After centrifugation ($1\ 200 \times g$, 20 min at -20°C) the supernatant was extracted. This extraction was performed 2 times. Then, the solvent was evaporated at 40°C under a nitrogen flux until dry. A mix of 15ml of hexane/acetone 85:15 (v:v) was then added. (ii) For liver, a sample of 2 g was used. Ten mL of hexane:acetone 85:15 (v:v) was added to the sample, which was then grinded using Ultraturax® ($10\ 000 \text{ rpm}$, 1 min, S25N-10G). After mixing (Vortex® apparatus) and centrifugation ($750 \times g$, 3 min) the supernatant was collected.

An alkalisation step followed by an acidification step were performed to obtain CLD hydrate and to reform CLD, as described elsewhere (Bordet et al., 2007). Analytical grade sodium hydroxide solution (addition of 5 mL of 0.5 M NaOH aqueous solution to supernatant). After a mixing procedure (Vortex® apparatus) and centrifugation (750 x g, 3 min), the supernatant was collected. This step was repeated two times.

The resulting aqueous phase was washed with 5 mL hexane to eliminate fat. The supernatant was collected after centrifugation (750 x g, 3 min). CLD was reformed through acidification of the solution by means of sulfuric acid (5mL of 60% solution). A second extraction phase was carried out with hexane:acetone (5mL of 85:15 v/v), followed by mixing (Vortex® apparatus) and centrifugation (750 x g, 3 min). This extraction step was repeated 3 times. The organic phase was then rinsed with 2mL of water, before being subsequently evaporated until dry and 1mL of methanol was then added.

Separation was achieved using a Phenomenex Aqua C18 column (150x2.0 mm 3 µm) and a precolumn Phenomenex Aqua C18 (4x3.0 mm). Two phases were used to perform the separation step: water with 0.1% formic acid (A) and methanol with 0.1% formic acid (B). Five µL of sample was injected per run and the flow was set to 200 µl/min. After separation, a rinse sequence using acetonitrile was performed. Quantitation by isotope-dilution was performed on API 5500. Parent ions (PI) and child ones (CI) were used to respectively quantify (507/427 Da; PI/CI) and qualify (509/429 Da; PI/CI) 12C CLD and quantify (517/436 Da; PI/CI) 13C CLD.

c. Data analyses

i. Quality control

In order to optimize the precision of measurements, Belsorp-mini II device is regularly controlled against TiO₂ reference material (Community Bureau of reference, SSA=8.23±0.21 m²/g). Experimental error is estimated to 0.50 m².g⁻¹.

CLD quantification in animal tissues were carried out in strict accordance with the COFRAC quality accreditation of LDA 56. Values below LOQ (2.0 µg.kg⁻¹ of dry matter) were replaced by LOQ value in the data set.

ii. Tissues concentrations of CLD

In order to assess the impact of ACs on CLD bioavailability an analysis of variances was performed. The experimental unit was the piglet. Concentrations of CLD in adipose tissue and liver were compared between the five treatment groups SS versus ORBO or DARCO brought either via amended soil or supplemented feed using the ANOVA procedure and the Tukey–Kramer post-hoc test of R version 3.2.3 (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria). Differences were considered significant at P<0.05.

iii. Relative bioavailability (RBA) factor calculation

Statistical analyses were carried out using R (version 3.2.3, R Foundation for Statistical Computing) on CLD concentration. Each piglet was considered as an experimental unit. A 95th confidence interval of concentrations was calculated as described elsewhere (Shafer and Zhang, 2013, p. 318).

The RBA was calculated by dividing “CLD-concentrations in one tissue (liver or adipose tissue) after one treatment (DARCO® or ORBOTM) either in soil or in feed” by “CLD concentrations obtained in the same tissue after SS treatment (100% reference)”, adapted from a method previously described (Delannoy et al., 2014a; Wittsiepe et al., 2007; Yehya et al., 2017). Linearity between the CLD-dose of exposure and CLD-concentrations in the organ was a prerequisite of this method (Littell et al., 1997). This linearity was demonstrated previously for CLD in piglets (Bouveret et al., 2013).

The corresponding equation to calculate RBA of CLD after one AC-treatment in the liver is provided below (Yehya et al., 2017).

$$RBA_{AC\ treatment;liver} = \frac{C^{\circ}_{AC\ treatment;liver}}{C^{\circ}_{SS\ treatment;liver}}$$

$RBA_{AC\ treatment;liver}$: Relative bioavailability of CLD after one AC – treatment in the liver

$C^{\circ}_{AC\ treatment;liver}$: CLD concentration in liver after one AC treatment

$C^{\circ}_{SS\ treatment;liver}$: CLD concentration in liver after SS treatment:

As each part of the division comprises uncertainties, a 95th confidence interval of the RBA factor was calculated via the propagation of uncertainty rule (Ku, 1966). The corresponding equation is provided above:

$$\frac{\Delta_{RBA}}{RBA} = \frac{\Delta_{C^{\circ}_{AC\ treatment}}}{C^{\circ}_{AC\ treatment}} + \frac{\Delta_{C^{\circ}_{SS\ treatment}}}{C^{\circ}_{SS\ treatment}}$$

Δ_{RBA} : Relative uncertainty of relative bioavailability after one AC – treatment

RBA: Relative bioavailability

$\Delta_{C^{\circ}_{AC\ treatment}}$: Relative uncertainty of concentration found in one tissue after one AC – treatment

$C^{\circ}_{AC\ treatment}$: CLD concentration after one AC treatment

$\Delta_{C^{\circ}_{SS\ treatment}}$: Relative uncertainty of CLD concentration found in one tissue after SS treatment

$C^{\circ}_{SS\ treatment}$: CLD concentration found in one tissue after SS treatment

iv. Calculation of the transfer reduction factor

A factor of CLD transfer reduction by AC was determined as the ratio between concentrations obtained after SS treatment and concentrations obtained using ORBOTM and DARCO® bought either via soil amendment or in feed, in the same biological matrix. In order to be conservative, this factor was minimized

using the lowest and highest values of the 95th confidence interval of concentrations of CLD. Details of the calculations are provided above using concentrations of CLD in liver:

$$R_{AC\ treatment; liver} = \frac{Min_{95} C^{\circ}_{liver} AC\ treatment}{Max_{95} C^{\circ}_{liver} SS}$$

$R_{AC\ treatment; liver}$: factor of CLD retention by AC DARCO® using concentrations of CLD in liver

$Min_{95} C^{\circ}_{liver} AC\ Treatment$: lowest value of 95th confidence interval of CLD concentration in liver (statistical model explained in 2.5.2)for SS with DARCO© treatment

$Max_{95} C^{\circ}_{liver} SS$: highest value of 95th confidence interval of CLD concentration in liver (statistical model explained in 2.5.2)for SS treatment

3. RESULTS

The identification of the two ACs surface microstructure through inert gas adsorption such as N₂ was a prerequisite to determine their pore size and subsequent pore volume characteristics (Sing, 1982). Then, the impact of these two microporous ACs to limit CLD contamination of piglets' organs through two contrasted strategies (to provide AC via incorporation in feedor via soil amendment) was assessed.

a. Characterization of activated carbons

The isotherms obtained from N₂ adsorption-desorption on ORBO™ and DARCO® are shown on Figure 31. As depicted in the Figure 31a, the isotherm obtained from gaseous sorption on ORBO™ was characterized by a rapid increase at low relative pressure values (in the domain of P/P0 < 0.1), indicating an instantaneously monolayer coverage of micropores (Sing, 1982). By contrast, the latter observations suggest that the isotherm reaches a plateau with only little adsorption occurring after micropore filling. Therefore, according to the IUPAC classification, the isotherm from ORBO™ exhibited a typical Type I profile (Sing, 1982). This is characteristic of microporous adsorbents with a monomodal pore size distribution which is dominated by an average pore diameter below 2 nm (Sing, 1982). The isotherm obtained from DARCO® also exhibited Type I characteristics (Figure 31b), indicating a micropore-dominant microstructure (Sing, 1982). However, the larger quantity of adsorbed N₂ at higher relative pressure values (i.e. in the domain of P/P0

> 0.8, Figure 31b) suggests a transition from a monolayer to a multilayer gaseous adsorption phenomenon (and probably N₂ capillary condensation into wide pores; (Branton and Bradley, 2010)).

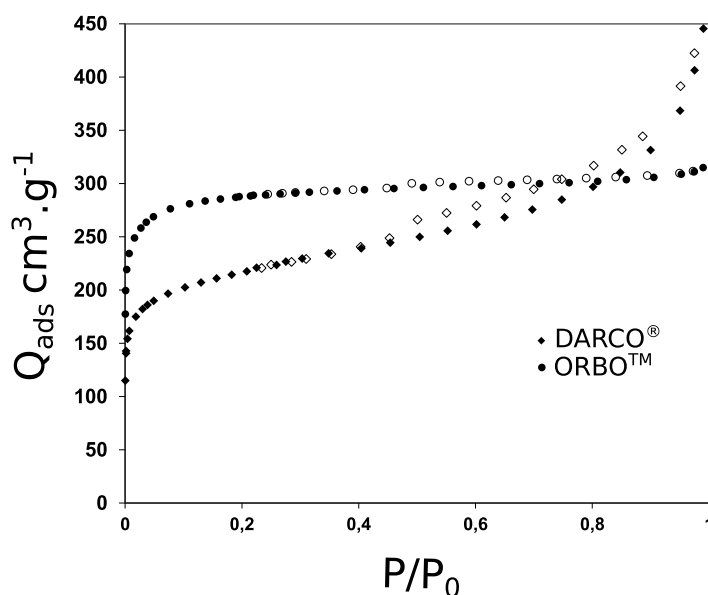


Figure 31: Adsorption isotherms of nitrogen gas on ORBO™ and DARCO® activated carbons at 77 K.

Adsorption of N₂ was performed at 77K on a Belsorp-mini II device (BELJAPAN, Inc Chemicals, JAPAN). Both isotherms exhibit a Type IV profile according to the IUPAC classification.

Q_{ads} : quantity of N₂ adsorbed on activated carbon (cm³.g⁻¹)

Hence, the total S_{BET} and pore volume of ORBO™ reach 1130 m².g⁻¹ and 260 cm³.g⁻¹ respectively (Table 12). These values were about 1.4 times higher than those of DARCO®, which presented a total S_{BET} of 790 m².g⁻¹ and a pore volume of 180 cm³.g⁻¹ (Table 12). As DARCO® and ORBO™ presented typical characteristics of microporous media as defined in IUPAC classification (Sing, 1982), the t-plot method was secondly used to distinguish the relative part of the total surface due to micropores in these both matrices (de Boer et al., 1966). ORBO™ presented a higher surface of microporosity (970 m².g⁻¹, 85% of the total surface) than DARCO® (490 m².g⁻¹, 58% of the total surface) (Table 12). These differences in surface porosity could be explained by a greater N₂ adsorption onto the external surface of the DARCO® AC in comparison with ORBO™.

	BET surface area m ² .g ⁻¹	Total pore volume cm ³ .g ⁻¹	Surface total m ² .g ⁻¹	Microporosity surface volume cm ³ .g ⁻¹	Non Microporous Surface volume cm ³ .g ⁻¹
DARCO® (AC)	793.8±14.5	181.6	829.9	486.8	382.1
ORBO™ (AC)	1126.3±11.9	257.7	1136.3	971.8	242.4

Table 12: Adsorption characteristics of the ACs

b. CLD concentration determination in biological matrices and CLD relative bioavailability (RBA) calculation

CLD concentrations in biological matrices showed important differences between the treatment groups as presented in Figure 32. As expected, one of the highest CLD concentrations was obtained in the SS group (control) for both matrices: $90 \pm 5 \text{ ng.g}^{-1}$ of DM (adipose tissue; mean \pm SD) and $1010 \pm 103 \text{ ng.g}^{-1}$ of DM (liver; mean \pm SD). Interestingly, similar levels as SS group were found in both groups where ACs were introduced into the feed, regardless the type of AC used (for ORBOTM: 86 ± 4.4 and $1040 \pm 250 \text{ ng.g}^{-1}$ of DM for adipose tissue and liver respectively; for DARCO[®]: 98 ± 0.8 and $1030 \pm 180 \text{ ng.g}^{-1}$ of DM for adipose tissue and liver respectively; Figure 32). In contrast, significantly lower CLD concentrations were obtained in organs when animals were exposed to DARCO[®] soil: $18.9 \pm 4.3 \text{ ng.g}^{-1}$ of DM (adipose tissue; mean \pm SD); $276 \pm 35 \text{ ng.g}^{-1}$ of DM (liver; mean \pm SD), and the lowest CLD concentrations were found when piglets were exposed to ORBOTM aged soil resulting in non-quantifiable levels in adipose tissue ($<2 \text{ ng/g DM}$) and $13.7 \pm 1 \text{ ng.g}^{-1}$ DM in liver (mean \pm SD) (Figure 32). Further investigation using a post-hoc Tukey test demonstrated that treatment groups from strategy of sequestration by amendment of soil were distinct from the other ones ($p < 0.001$). The ANOVA analyses revealed a significant strategy effect (*cf* Figure 32) for all biological matrices ($p < 0.0001$). The activated carbon effect was significant in adipose tissue (DARCO[®] vs ORBOTM; $p = 0.006$) whereas the significance was not achieved in liver ($p = 0.11$).

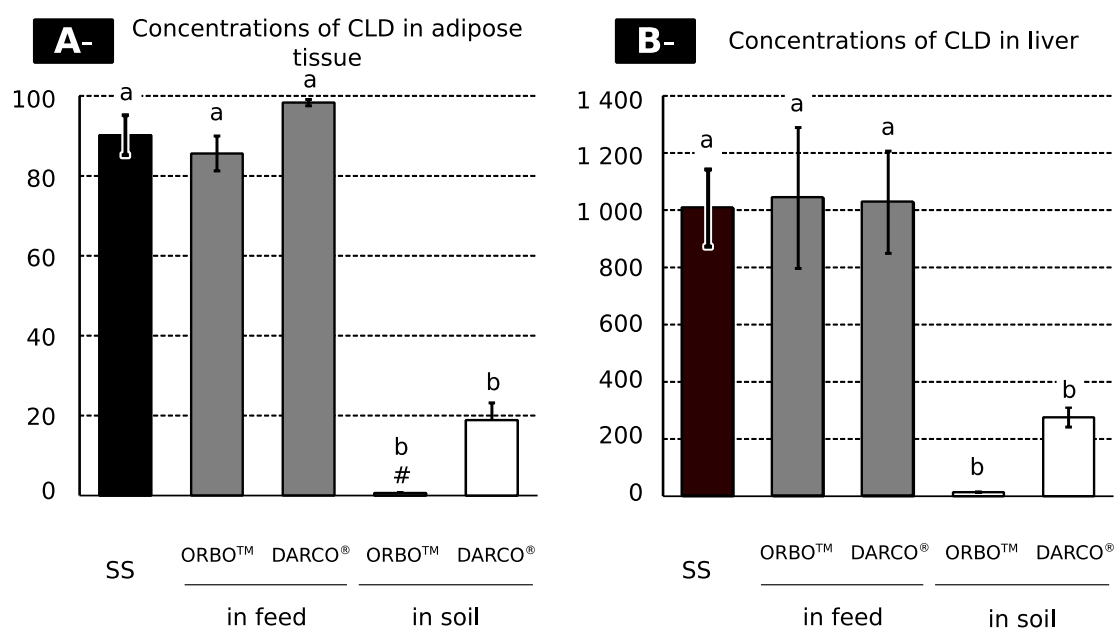


Figure 32: Concentrations of CLD in biological matrices (ng of CLD per g of DM)

Concentrations of CLD are expressed in ng.g^{-1} of DM. Values correspond to the mean \pm SD ($n=4$). Mean values with different superscript letters (a, b) are statistically different ($P < 0.05$). Statistical analysis was performed using the two-way ANOVA procedure of R software and Tukey post-hoc test. Two effects were used in the model: AC (none, ORBO and DARCO) and strategy of sequestration (none, in feed, in soil). Both effects were significant ($p < 0.0001$) and RMSE = 6.97 for adipose tissue) and RMSE = 530. ($n=4$). Interaction effect was not significant ($p > 0.10$)

RMSE: Root means square error.

#: values are below limit of quantification.

Secondly, the RBA factors were calculated in order to estimate the CLD bioavailable fraction depending on the following treatments: ORBO™ or DARCO®, incorporated either in piglet feed or directly in a contaminated soil. Statistical analyses were performed to obtain 95th confidence interval as presented in Table 13. Concerning “Feed ACs” groups, RBA was not different from 100% (Table 13) as concentrations found in organs for these both treatments did not statistically differ from SS group (Figure 32a, b). For “soil ACs” groups compared to SS, the DARCO® treatment showed RBAs of 21.0% and 27.4% (respectively from adipose tissue and liver), whereas the ORBO™ treatment revealed RBAs of 0.7% (maximum value from adipose tissue) and 1.4% (liver) (Table 13). Overall, similar RBA factors were obtained for adipose tissue and liver within each treatment group (Table 13).

1- Relative bioavailability factors of CLD in biological matrices (% and 95th confidence interval)

	Adipose Tissue	Liver
ORBO™ in feed	100% [#]	100% [#]
DARCO® in feed	100% [#]	100% [#]
ORBO™ in soil	0.7% [□] [NA]	1.4% [1.0% -1.8%]
DARCO® in soil	21.0% [13.5% - 28.34%]	27.4% [14.7% - 40.1%]

2- Reduction factor (%)

	Adipose Tissue	Liver
ORBO™ in feed	0% [#]	0% [#]
DARCO® in feed	0% [#]	0% [#]
ORBO™ in soil	85%	86%
DARCO® in soil	64%	63%

Table 13: Relative bioavailability factors

Values in brackets indicates 95% confidence interval (3.18 x SE). SE were calculated *via* propagation of errors formula. (n=5)

Reduction factor are calculated as described in material and method section.

At last, in order to assess the CLD sequestration efficiency by ACs during the digestive processes, a sequestration factor was calculated representing a conservative proportion of the CLD retained by the ACs during digestive processes (Table 13). DARCO® exhibited a reduction of 64% (adipose tissue) and 63% (liver tissue) (Table 13). ORBO™ displayed a greater reduction of 85% (adipose tissue; based on LOQ) and 86% (liver) (Table 13).

4. DISCUSSION

a. Ineffectiveness of the AC feed supplementation strategy

As expected, the highest concentrations of CLD in tissues were found in the SS group. This result is in accordance with previous data obtained with the same soil and for different organic pollutants (Delannoy

et al., 2014a, 2014c) and CLD (Yehya et al., 2017). Compared to SS, the feed supplementation strategy (Feed-ACs) was not effective to reduce CLD transfer from soil to piglets. Two main assumptions could explain this absence of sequestration:

- the administration of ACs via feed was performed right after the CLD contamination of piglets to favour the contact between ACs and CLD. As no reduction of CLD transfer to piglet was observed, the contact time between the CLD and ACs in the intestinal lumen was probably too short to allow the CLD adsorption on ACs

- as recently shown by (F. Wang et al., 2016) with PCBs in bi-solute and chemical mixture systems, competition may occur for sorption sites on porous carbonaceous matrix, as well as pore filling mechanisms by non-target organic compounds. As feed components and digestive enzymes are abundant in the gastrointestinal chyme, such competition process could limit the CLD adsorption effectiveness of ACs in the digestive tract.

These both parameters, contact time and competition, may have synergistically alleviated adsorption (Knetzig et al., 1986) of CLD in digestive compartments.

b. Efficiency of the AC soil amendment strategy to limit CLD transfer to piglets

When using the soil amendment strategy, CLD remained mainly adsorbed on ACs during the digestive processes. It has to be recalled that the duration of contact between ACs and CLD in soil was of 21 days (i.e. a much longer time than the digestive process in piglets which is not longer than 24 hours). Adsorption of CLD onto ACs appears to be of particular efficiency even if differences between both ACs could be showed. Indeed, the characteristics of ACs used are of particular importance. In the present study, physical characteristics of ACs clearly show that both ACs exhibit a microporosity which could be characterized by the narrowness of their pores (<2 nm). This particular narrow pore range matches the size of CLD (i.e. 0.652 nm) (Durimel et al., 2013b). It should be expected a highly effective entrapment of this hydrophobic organic contaminant, potentially resulting in greater CLD sequestration with ORBO™ compared to the use of micro- to mesoporous DARCO®. This element is in line with RBA results, as the most important CLD RBA limitation was obtained with the highly microporous coconut shell-derived ORBO™ AC (Figure 32a, b), whereas a less efficient retention was obtained from DARCO® AC. This latter AC comprises a substantial part of meso- to macro- are less effective in limiting contact with the chyme.

Mechanistically, this sequestration of CLD by ACs resulted from adsorption of this POP onto ACs surface. This adsorption relies on physico-chemicals weak bindings between chemical functions of CLD and the surface of AC. Such a mechanism is also depicted when a POP is adsorbed onto different soil organic matters (Ahmad et al., 2014b; Delannoy et al., 2014c; Woignier et al., 2012). It has been theorized that physico-chemical interactions between sorbent media and the pollutant could likely be disrupted along the digestive tract course due to the peculiar variation of conditions in the distinct gastro-intestinal compartments (such as pH, chemical and enzyme activities, and micellar formation). This ultimately leads to a

release of POPs and their solubilisation of organic contaminants in the chime (Delannoy et al., 2014c). Due to the particular binding of POPs on ACs and its structure, such a release should be very limited.

5. CONCLUSION AND PERSPECTIVES

When AC was incorporated in feed, there was no reduction of CLD transfer to piglets. In contrast, when AC were amended to soil major reductions in CLD concentrations were found in piglet adipose tissue or in livers. Thus, bioavailability reduction factors varied from 63-86% in liver and 64-85% in adipose tissue for DARCO[®] and ORBO[™] respectively.

The coconut shell AC efficiency (i.e. ORBO[™]) to immobilize CLD was of particular interest since coconut shell is a low-cost and renewable AC source especially abundant in the French West Indies (Arsène et al., 2013), by contrast with conventional raw material of degraded plant matter like peat (i.e. DARCO[®] precursor). Then, the implementation of a CLD sequestration strategy based on local biomasses may be a real remediation alternative.

6. ACKNOWLEDGMENT

We thank C. Soligot, P. Hartmeyer, and H. Toussaint (Universite de Lorraine, EA 3998) for their valuable technical support.

5

Chapitre 4: Biochars and ACs amendment of soils to reduce CLD relative bioavailability to piglets.

Introduction

Les travaux précédents ont montré la capacité de charbons activés à très fortement limiter le transfert de la chlordécone vers les tissus de deux espèces animales (chevreau et porcelet), et ce après maturation. Les charbons activés ont une forte porosité (volume de pores par unité de masse) favorable au piégeage des micropolluants organiques, et le charbon qui présente la plus forte microporosité semble avoir une capacité de séquestration supérieure. Ces matériaux sont néanmoins coûteux ainsi, pour une large application de cette technique de remédiation, une solution plus économique doit être recherchée. Les biochars, matériaux pyrolysés sans aucun processus d'activation sont des candidats intéressants. Leur origine peut être très variée, du fait d'un grand nombre de matières premières disponibles et de modalités de pyrolyse variables. Le choix s'est porté sur une matière première de type bois, dont la structure est favorable à la genèse de micropores, dont l'expérimentation précédente a montré l'importance dans le processus de séquestration. Plusieurs espèces ont été testées, avec deux températures de pyrolyse : 500 et 700°C. Le choix de températures plutôt élevées a pour objectif d'ouvrir les pores, la plus haute étant censée diminuer les goudrons résiduels et offrir une porosité supérieure. Afin de limiter le nombre d'animaux entrant en expérimentation, une sélection a été faite en amont sur la base d'un test *in vitro*. Ce test a permis de sélectionner un nombre restreint de biochars et de les confronter aux deux charbons activés utilisés dans les expérimentations précédentes, jouant ici le rôle de référence, en tant que témoins positifs de séquestration.

Un autre élément est introduit dans le dispositif expérimental c'est la possible compétition entre la matière organique endogène et la matrice carbonée exogène apportée. Le rôle de MO endogène est joué par la tourbe, qui est mise en contact avec le polluant au sein du sol artificiel, amendé ou non par les matrices carbonées testées.

Dans un but d'intégration et de comparabilité des résultats, c'est toujours la même méthode d'évaluation *in vivo* de l'effet de séquestration qui est utilisée (biodisponibilité relative avec tissu adipeux et foie comme tissus cibles). Le modèle animal retenu est le porcelet.

Cette partie est basée sur une publication intitulée «*Amendment Of Soil By Biochars And Acs To Reduce ClD Availability And Relative Bioavailability To Piglets*», qui est en cours de validation par les différents partenaires scientifiques avant soumission.

Delannoy, M., Yehya, S., Techer, D., Razafitianamaharavo, A., Richard, A., Baroudi, M., Montarger-Pelletier, E., Rychen, G. and Feidt, C. 2017 Amendment of soil by biochars and ACs to reduce CLD availability and relative bioavailability to piglets. *In order to submit to Chemosphere*.

ARTICLE 4

AMENDMENT OF SOIL BY BIOCHARS AND ACS TO REDUCE CLD AVAILABILITY AND RELATIVE BIOAVAILABILITY TO PIGLETS

1. INTRODUCTION

Chlordecone (CLD) is a chlorinated Persistent Organic Pollutant (POP) particularly recalcitrant to biological degradation due to its very stable bishomocubane structure (Y. M. Cabidoche et al., 2009; Matolcsy et al., 1988). Its large application as an insecticide from 1972 to 1993, especially in the French West Indies to control the proliferation of banana root borers, resulted in high contamination levels of plantation soils (until >1 mg/kg for CLD) (Y. M. Cabidoche et al., 2009; Le Déaut and Procaccia, 2009; Levillain et al., 2012b). Despite CLD formal ban in 1993, soil contamination is believed to last several centuries taking account the low pollutant water solubility in conjunction with a high affinity for organic matter (with K_{OC} in the range of 2.5 - 20 $m^3.kg^{-1}$) (Y. M. Cabidoche et al., 2009). Within this context, diffuse CLD soil contamination may constitute a major threat to locally produced food stuff including animal food products (Jurjanz et al., 2016). Indeed, CLD has a strong affinity for animal tissue (such as liver, muscle or adipose tissues) where the substance accumulates (Coat et al., 2011; Dromard et al., 2016; Jondreville et al., 2014a, 2014b; Lagarrigue et al., 2014) as well-established for lipophilic compounds ($\log K_{ow}=4.5$ for CLD) (Faroon and Kueberuwa, 1995). Moreover, besides feeding with CLD-containing fodder, involuntary soil ingestion can also represent a major pesticide exposure pathway for outdoor reared animals (Fries et al., 1982) specially in the Antillean context (Jurjanz et al., 2017). Yet, it has been recently shown that CLD-transfers to animals are only slightly limited by soil type or properties, as noticed in piglets (Bouveret et al., 2013; Delannoy et al., 2014a), lambs (Jurjanz et al., 2014b), and laying hens-related studies (Fournier et al., 2012; Jondreville et al., 2013a). Overall, for these domestic animal species, relative CLD bioavailability factors were not statistically different from 100% (Bouveret et al., 2013; Jondreville et al., 2013a; Jurjanz et al., 2014b). In other terms, the same extents of pollutant transfer to animals were obtained when comparing most results from CLD-contaminated ingested soil with those from CLD-contaminated ingested oil only as a reference (oil being a CLD-solubilizing agent also well-known as a highly digestible matrix) (Bouveret et al., 2013; Jondreville et al., 2013a; Jurjanz et al., 2014b).

One way to reduce soil-borne organochlorinated compounds availability and their subsequent absorption relies on their sequestration into the soil matrix in a non-bioavailable form. Activated carbon (AC) has been shown to be very efficient for the long-term sequestration, i.e. several years, and bioavailability limitation of a variety of organic pollutants such as PCBs and PAHs in sediments and water (Choi et al., 2014a; Hilber and Bucheli, 2010; Jakob et al., 2012; Perelo,

2010b). Biochars, which can be roughly defined as pyrolysed biomass or organic waste materials under very low oxygen conditions (without any activation process), are an eco-friendly alternative for AC, being also considerably cheaper (Ahmad et al., 2014a). Nevertheless, biochars are usually characterized by distinctly lower specific surface area and microporosity volume than AC, which may significantly impede the sequestration and subsequent bioavailability reduction factor of organic contaminants (Ahmad et al., 2014a). In this perspective, the pyrolysis temperature used for biochar production play a major role in the extent of the resulting pyrogenic material porosity and its pollutant immobilization capacity (Ahmad et al., 2014a; Xie et al., 2015). So far, despite successful carbon amendment application trials for PCB sequestration in soils (Denyes et al., 2012, 2013, 2016), no attempt has been made concerning the immobilization of chlorinated bishomocubane compounds like CLD which present also a ketone function and polar properties. In the French West Indies, only CLD-contaminated water treatment relying on the use of AC or surface-coated AC have been assessed, despite little data is available for the substance adsorption onto such condensed organic material (Durimel et al., 2013b; Rana et al., 2017). Thus, in the context of CLD-contaminated land management, *in-situ* soil pollutant sequestration methods based on the use of a diverse range of geosorbents, i.e. condensed organic materials such as AC or biochars, may also appear as a valuable strategy worth investigating in order to limit the contaminant transfer from soil to farmed animals.

The present study was conducted to assess the potential of four different media among eight biochars (originating from wood) against two ACs to reduce availability and bioavailability of CLD as soil pollutants. These assays were performed respectively using an *in vitro* standard ISO test of availability and an *in vivo* one on piglets for bioavailability after characterization of porosity properties of these matrices.

2. MATERIAL AND METHODS

a. Production and characterization of experimental matrices

i. Production and acquisition of condensed materials

Highly condensed materials were obtained differently according their nature. In order to test the potentiality of biochars to reduce CLD environmental availability and bioavailability 10 different biochars originating from 5 different sources of wood were produced. Two different temperatures of pyrolysis (500°C and 700°C +/- 50°C) were used in an industrial scale oven (CARBOFRANCE, Montiers-sur-Saulx, France), to ensure the industrial feasibility of the process. In addition, two activated carbons were obtained from Sigma-Aldrich (Saint-Louis, USA) and were used as reference products all along the study according their particular activity and porosity. Biochars were produced by pyrolysis using the industrial ovens of CARBOFRANCE (Montiers-sur-Saulx, Lorraine, France). Three distinct sources of wood and two temperatures

(500°C and 700°C) were used to obtain a set of eight biochars. After the pyrolysis process, biochars samples were ground and sieved until <500µm.

ii. Characterization of condensed materials

Specific surface areas (SSA) of both commercialized ACs, ORBO™ and DARCO® were measured at the LIEC laboratory (LIEC, Vandœuvre-lès-Nancy, France). The measurements were performed on the basis of nitrogen adsorption-desorption volumetry at liquid N₂ temperature of 77 K (-196 °C). Nitrogen adsorption-desorption isotherms were recorded on a Belsorp-mini II set-up (BEL Japan, Inc). The device is equipped with pressure sensors in the range 0-133 kPa. After outgassing the samples at 30°C during 12 hours under a residual vacuum of 0.01 Pa, nitrogen adsorption-desorption isotherms (i.e., volume of nitrogen adsorbed at 77 K vs. relative pressure P/P_0 , where P is the equilibrium pressure of the adsorbing gas at that temperature and P_0 is the vapour saturation pressure) were performed using a step-by-step method in the interval of relative pressures, p/p_0 , extending from 10^{-5} to 0.98. All experiments were carried out with ultra-pure nitrogen (>99.9995%). The Brunauer–Emmet–Teller (BET) method was used to estimate the SSA, using a 16.3 Å cross-sectional area of nitrogen molecules (Brunauer et al., 1938). De Boer method (or t -plot, De Boer et al 1965) was carried out to determine microporous volume and external surface area. Micropore filling happens at low and very low relative pressure values, and then includes the domain of the monolayer adsorption on external surface. To be able to distinguish adsorption onto external surface from adsorption into the micropores (pore size <20Å), the experimental isotherm is compared to a reference curve obtained for a non-porous solid, with chemical features and energetic constant as close as possible to the studied matrix.

iii. Soil fabrication

For both availability and bioavailability assays, artificial soils were prepared as described in Table 14 accordingly the OECD guideline 207. Briefly, the common portion presents in each artificial soil contains sand and kaolin (77:22, m:m dry basis) (Sigma-Aldrich, St Louis, USA). An additional portion was introduced differing from each artificial soil from other as constituted by neither or one of the condensed materials (5% dry mass basis of whole soil) with no or 5% (dry mass basis of whole soil) of sphagnum peat. Composition of all soils prepared for each part of the study are presented in Table 14. All artificial soils were spiked with 100 µg of CLD (Kepone, Supelco, Sigma Aldrich, Saint-Louis) per g of DM. Briefly, a NDL-PCBs and CLD mix was spread over artificial soils using an aqueous mixture of CLD (20:80; vol:vol; methanol:water). After spiking, solvent traces were evaporated under an extractor hood overnight. At last, milli-Q water was added to reach 18% of mass of the wet soil. Then, all artificial soils were aged during 80 days prior the following experimental parts.

	Sand	Kaolin	Sphagnum peat	Activated carbon	Biochar	Kepone	Time of maturation
	See Sand (Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Germany)	(Sigma-Aldrich, St Louis, USA)	(Tourbe de Sphaigne, Florentaise, Truffaut, Paris)	Name and mass percentage (Sigma-Aldrich, St Louis, USA)	Name and mass percentage of each biochar (source and pyrolyse temperature)	Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of DM) (Sigma-Aldrich, Supelco)	in days
Standard soil (S)	77.8%	22.2%		-		50	80
Standard soil with Peat (SP)	77.8%	22.2%	5%	-		50	80
SP with DARCO® (SPD)	70.0%	20.0%	5%	DARCO (5%)		50	80
SP with ORBO® (SPO)	70.0%	20.0%	5%	ORBO (5%)		50	80
SP with oak tree 500 (SPOT ₅₀₀)	70.0%	20.0%	5%		Oak Tree 500°C (5%)	50	80
SP with oak tree 700 (SPOT ₇₀₀)	70.0%	20.0%	5%		Oak Tree 700°C (5%)	50	80
SP with resinous tree 500 (SPRT ₅₀₀)	70.0%	20.0%	5%		Resinous Tree 500°C (5%)	50	80
SP with resinous tree 500 (SPRT ₇₀₀)	70.0%	20.0%	5%		Resinous Tree 700°C (5%)	50	80
S with ORBO® (SO)	73.9 %	21.1%		ORBO (5%)		50	80
S with oak tree 500 (SOT ₅₀₀)	73.9 %	21.1%			Oak Tree 500°C (5%)	50	80
S with oak tree 700 (SOT ₇₀₀)	73.9 %	21.1%			Oak Tree (5%)	50	80

Table 14: Composition of the different artificial soils and treatment of the experiment
Percentages are DM basis of artificial soil.

b. Determination of CLD environmental availability

Environmental availability of soil CLD was assessed using ISO/DIS 17 651 protocol. The whole procedure is thoroughly described elsewhere in the standard ISO draft 17651 – Method A (*Environmental availability of non-polar organic compounds -- Determination of the potential bioavailable fraction and the non-bioavailable fraction using a strong adsorbent or complexing agent*, 2015). Briefly, a 4g aliquot of each dry soils was agitated 20h in a 100 mmol.L⁻¹ cyclodextrin aqueous solution. Then, samples were centrifuged 15 min at 2 000g and the whole supernatant was collected. Extraction of a 10 mL aliquot of the supernatant was performed using petroleum ether three times. Then, CLD analyses were performed as described in 1.4.

c. Determination of CLD environmental bioavailability

i. Animals

The experimental design was approved by the Ethical Committee of Lorraine (Permit Number: EU0387, delivered by MAAR). Forty four 40 day-old castrated male from EARL des deux chênes (Saint-Maurice-aux-Forges, France) were used. A 8-day acclimation period was realized prior to the start of the 10-day exposure one (Day 1 to Day 10). During exposure period animal were hand fed prior distribution of their ration, one dough ball containing the adequate mass of the exposure matrix according their body weight (0.2 g of dry artificial soil per Kg of BW). Each experimental group (n=4) was kept in an individual cage in the animal facility of URAFPA (Université de Lorraine, Vandœuvre-les-Nancy France) in order to ensure the correctness of the exposure dose. Temperature was kept to 22-24°C. All animals were individually weighed three times a week. Ration was provided daily at 4.5% of body weight of piglets (Super VE, Lorial, France). Water was provided ad libitum by nipple waterers throughout the entire study. This study was carried out in strict accordance with the recommendations in the Guide for the Care and Use of Laboratory Animals of the French Ministry of Agriculture for Animal Research (MAAR) and European Council Directive (European directive 2010/63/EU).

ii. Sampling

After the 10-day exposure period, piglets were anaesthetized by electronarcosis followed by immediate exsanguination. Pericaudal adipose tissue and the whole liver were collected, stored at -20°C and freeze-dried.

iii. Analytical process

Quantification of CLD were performed on extracted phase of the environmental availability test and the two biological matrices using Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS).

For the biological matrices the validated method LSA-INS-016 was used in the Departmental Analytical Laboratory of Morbihan (LABOCEA, Brest, France). The same validated method was used by La Drome

Departemental Laboratory on supernatants obtained from the environmental availability test. Reported limits of quantification were 2.0 µg CLD kg⁻¹ in those matrices and both laboratories.

Briefly prior the extraction step, a ¹³C internal standard of CLD was added to subsamples. In short, biological matrices were extracted sequentially. For adipose tissue, 0.5 g of sample were added to 3 ml of a mix of acetonitrile and dichloromethane 75:25 (v:v). After centrifugation (1 200 g, 20 min at -20°C) the supernatant was collected. This extraction was performed 2 times. Then, the solvent was evaporated at 40°C under nitrogen flux until dry. A mix of 15ml of hexane:acetone 85:15 (v:v) was then added. For liver a sub sample of 2 g was used. 10 mL of hexane:acetone 85:15 (v:v) was added and grinded using Ultraturrax® (10 000 rpm, 1 min, S25N-10G). After homogenisation (vortex) and centrifugation (750 g, 3 min) the supernatant was collected.

Separation was achieved using Phenomenex Aqua C18 column (150x2.0 mm 3 µm) and a precolumn Phenomenex Aqua C18 (4x3.0 mm). Two phases were used to perform the separation step: water with 0.1% formic acid (A) and methanol with 0.1% formic acid (B). 5 µL of sample were injected per run and the flow was set to 200 µl/min. After separation a rinse sequence using acetonitrile was applied. Quantification was performed on API 5500, parent ions (PI) and child ones (CI) were used to respectively quantify (507/427 Da; PI/CI) and qualify (509/429 Da; PI/CI) 12C CLD and quantify (517/436 Da; PI/CI) 13C CLD.

d. Data analyses

i. Quality control

Belsorp-mini device is regularly controlled against TiO₂ reference material (Community Bureau of reference). Experimental error is estimated to 0.50m²/g.

CLD quantification in animal tissues were carried out in strict accordance with the COFRAC quality accreditation of LDA 56. Values below LOQ were replaced by LOQ value in the data set.

ii. CLD Availability and tissues concentrations of CLD

In order to assess the impact of biochars and ACs on CLD availability and bioavailability a t test was performed. The t test procedure and the Tukey–Kramer post-hoc test of R version 3.2.3 (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria) were used. Differences were considered significant at P<0.05.

iii. Relative bioavailability (RBA) estimates calculation

For each group the CLD Relative bioavailability was calculated as the ratio of CLD concentration in adipose tissue or in liver from each soils compared to S (100% reference), adapted from a method previously described (Delannoy et al., 2014a; Wittsiepe et al., 2007). Linearity between the CLD-dose of exposure and CLD-concentrations in organ was a prerequisite of this method (Littell et al., 1997). This linearity was proven for CLD contaminated piglets elsewhere (Bouveret et al., 2013). Each piglet was

considered as an experimental unit. Statistical analyses were carried out using R (version 3.3.1, R Foundation for Statistical Computing) on RBA values

Calculation of CLD retention by ACs during the digestive process

A factor of CLD retention for each biochar and AC was calculated as the ratio between concentrations obtained after S treatment and those obtained after an amended soil treatment. In order to be conservative, this factor was minimized using the lowest (5th) confidence value for SS and the highest one (95th) for tested group of concentrations of CLD. Details of the calculations are provided above for soil with DARCO[®] using concentrations of CLD in liver:

$$R_{Soil\ with\ DARCO;liver} = 1 - \frac{p_5 C^{\circ}_{liver\ Soil\ with\ DARCO}}{p_{95} C^{\circ}_{liver\ SS}}$$

$R_{Soil\ with\ DARCO;liver}$: factor of CLD retention by AC DARCO[®] amending contaminated soil using concentrations of CLD in liver

$p_5 C^{\circ}_{liver\ soil\ with\ DARCO}$: Lowest value of confidence interval (5th) of CLD concentrations in liver (statistical model explained in 2.5.2) for contaminated soil with DARCO[®] treatment

$p_{95} C^{\circ}_{liver\ SS}$: highest value of the confidence interval (95th) of CLD concentrations CLD in liver (statistical model explained in 2.5.2) for SS treatment

3. RESULTS

a. ACs and biochars characteristics.

All isotherms exhibit a Type IV profile (Sing, 1982) according to the BET classification, which is characteristic of microporous adsorbents.

As expected, ACs surface areas were higher than those of biochars (Table 15). ORBO™ presents the highest surface area (1 126.3 m².g⁻¹) followed by DARCO® (793.8 m².g⁻¹). Within the range of the precursors chosen to produce biochars, similar trends in surface areas were observed for biochars originating from a 700°C pyrolysis. At this temperature, all biochars exhibit a surface area in the range of 332.5 to 376.7 m².g⁻¹. No such homogeneity were found from biochars originating from a 500°C pyrolysis which present also the lowest values of surface areas (between 52.5 and 211.6 m².g⁻¹). Such results indicates the predominance of the type of the wood when a 500°C pyrolysis is applied.

	BET surface area m ² .g ⁻¹	Microporosity surface m ² .g ⁻¹	Non Microporous Surface m ² .g ⁻¹	Microporosity surface (% of the sum of the surface)
DARCO® (AC)	793.8±14.5	486.8	382.1	56%
ORBO™ (AC)	1126.3±11.9	971.8	242.4	80%
Oak 500	144.4 ± 7.8	76.6	79.0	49%
Oak 700	357.0 ± 10.1	314.0	74.3	81%
Beech 500	52.5 ± 5.2	31.0	25.0	55%
Beech 700	365.4 ± 6.7	318.0	79.6	80%
Resinous 500	211.6 ± 10.6	119.9	104.3	53%
Resinous 700	376.7 ± 12.0	319.0	86.0	79%
Softwood 500	167.2 ± 9.2	90.5	90.7	50%
Softwood 700	359.5 ± 7.6	293.6	93.5	76%

Table 15: Porosity characteristics of the biochars and ACs

Interestingly, the portion of the porosity due to microporosity distinguished obviously the biochars originating from a 500°C pyrolysis from 700°C ones. Indeed, 76% to 83% of 700°C biochars surface area were explained by microporosity whereas only 49% to 55% of 500°C biochars. Those values are close to those of chosen ACs (ie 80% for ORBO™ and 56% for DARCO®).

Due to the apparent homogeneity of biochars characteristics, a first selection step was performed on the set of biochars. Biochars from the two pyrolysis processes (ie 500°C and 700°C) from oak and resinous trees were chosen. Both ACs were also selected.

b. Soil CLD environmental availability

Hence, this set of experiment involved 8 soils comprising either one of selected ACs and biochar with peat (the organic fraction of the OECD 207 artificial soil) or peat or ORBO™ only. This choice will permit to apprehend the impact of organic matter on the potentialities of sequestration offered by ACs and biochars on the CLD availability.

CLD-absolute availability of the OECD standard soil was 62.5% indicating that the majority of the CLD in this soil was available.

Surprisingly, obtained results show no reduction of CLD availability from amended soils with selected biochar in comparison to OECD standard soil (59.1-74.4%; $p>0.05$). If a slight decrease could be discerned when biochar originate from a higher temperature of pyrolysis, no statistical evidence of the impact (1) of the wood species (2) the pyrolysis process was reached through this assay ($p>0.05$).

A contrario, activated carbons amended soils with or without organic matter displayed an important limitation of CLD availability in comparison to OECD standard soil (0.2-5.8%; $p<0.0001$). ORBO™ appears to be the most availability limiting media. Interestingly, the lowest CLD availability was found from the soil containing ORBO™ and peat (0.2% (ORBO™ and peat) vs 2.2% (ORBO™ only)).

Due to the similarity of CLD-availability obtained from biochars originating from the two wood types, a final selection step was performed and only biochars originating from oak trees were chosen. Both ACs were also selected.

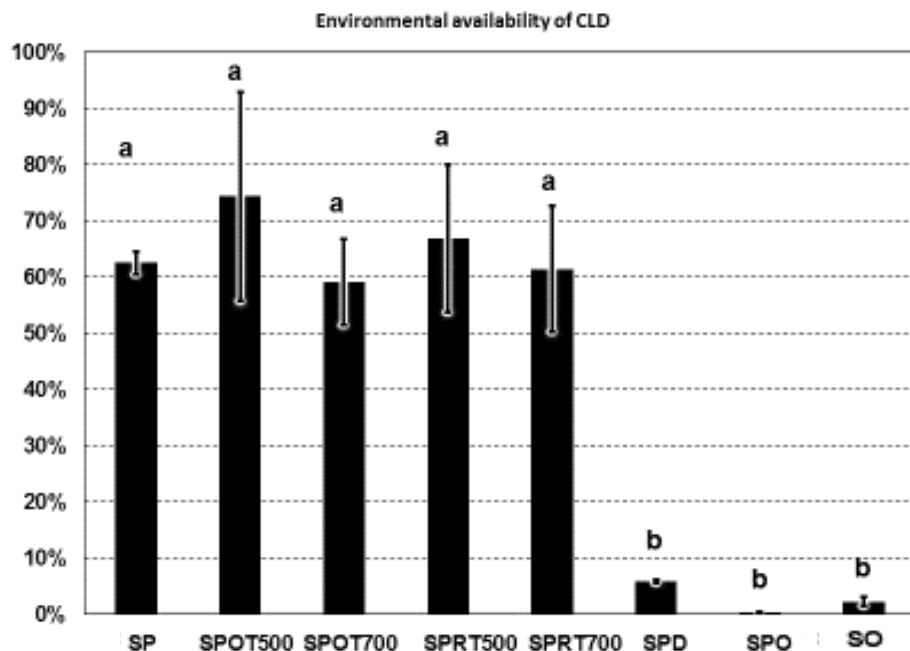


Figure 33: CLD availability in soils.

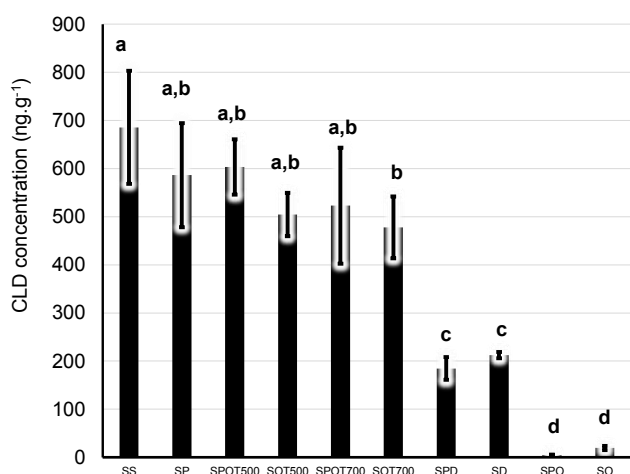
CLD availability is expressed in %. Values correspond to the mean \pm SD (n=3). **Mean values** with different superscript **letters (a, b)** are statistically different (P<0.05). Statistical analysis was performed using the one-way ANOVA procedure of R software and Tukey post-hoc test.

c. Soil CLD relative bio-availability

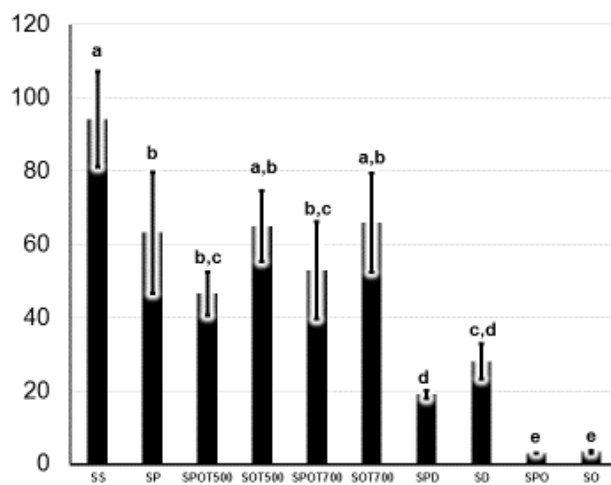
As expected, the highest CLD concentrations were obtained from the SS group (control without organic matter) for both tissues: 94 \pm 13 ng.g⁻¹ of DM (adipose tissue; mean \pm SD, Figure 34) and 686 \pm 117 ng.g⁻¹ of DM (liver; mean \pm SD, Figure 34). Groups exposed to soils devoid of organic matter and amended with biochar displayed similar concentrations than the OECD soil: 63 \pm 16 to 65 \pm 10 ng.g⁻¹ (adipose tissue; mean \pm SD, Figure 34) and 505 \pm 45 to 586 \pm 108 ng.g⁻¹ (liver; mean \pm SD, Figure 34). Groups exposed to soils with both biochar and organic matter displayed slightly lower CLD-concentrations in collected tissues than those exposed to soils containing only biochar or OECD soil: 47 \pm 6 to 53 \pm 13 ng.g⁻¹ (adipose tissue, mean \pm SD) and 505 \pm 45 to 523 \pm 120 ng.g⁻¹ (liver, mean \pm SD). However no statistical evidence allow a clear distinction between all those groups (SP, SPOT₅₀₀, SPOT₇₀₀, SOT₅₀₀, SOT₇₀₀).

A-

CLD concentration in liver



CLD concentration in adipose tissue



CLD concentration in adipose tissue (ng.g⁻¹)

correspond to the mean \pm SD (n=4) ex-

cept S and SP groups (n=6). **Mean values** with different superscript **letters (a, b, c, d, e)** are statistically different (P<0.05). Statistical analysis was performed using the one-way ANOVA procedure of R software and Tukey post-hoc test.

#: values are below limit of quantification.

In contrast, significantly lower CLD concentrations were obtained from animals exposed to soils containing AC only: 3.3 \pm 0.3 to 28 \pm 4.8 ng.g⁻¹ of DM (adipose tissue; mean \pm SD); 19.5 \pm 4.1 to 213 \pm 7 ng.g⁻¹ of DM (liver; mean \pm SD). Similarly for the biochars, piglets exposed to soils comprising both organic matter and AC displayed slight lower concentrations than groups exposed to AC only: 3 (non-quantifiable levels for the 3 repetitions) to 19 \pm 1.2 ng.g⁻¹ (adipose tissue; mean \pm SD) and 5.1 \pm 0.9 to 185 \pm 23 ng.g⁻¹ (liver;

mean \pm SD). However, these differences were not found significant. Again, the lowest CLD concentrations were found when piglets were exposed to soils amended with ORBO™.

1- Relative bioavailability factors of CLD in biological matrices (% and 95% confidence interval)

	Adipose Tissue	Liver
S	100% [90.7-109.2]	100% [90.8-109.1]
SP	67.1% [57.8-76.3]	85.5% [76.4-94.6]
SOT ₅₀₀	69.0% [57.7-80.3]	73.6% [62.4-84.7]
SOT ₇₀₀	70.1% [58.8-81.4]	76.3% [63.4-89.2]
SPOT ₅₀₀	49.4% [38.1-60.7]	88.0% [76.8-99.1]
SPOT ₇₀₀	56.3% [45.0-67.6]	69.7% [63.4-89.2]
SD	29.7% [18.4-41.1]	31.0% [19.8-42.2]
SO	3.5% [0-17.8]	2.8% [0-14.0]
SPD	20.2% [8.8-31.5]	26.9% [15.8-38.1]
SPO	3.2% #	0.8% [0-11.9]

2- Reduction factor (% according 95th value of confidence interval)

	Adipose Tissue	Liver
SP	15.9%	-
SOT ₅₀₀	11.5%	6.7%
SOT ₇₀₀	10.2%	1.8%
SPOT ₅₀₀	33.1%	-
SPOT ₇₀₀	25.47%	1.8%
SD	54.7%	53.5%
SO	80.4%	84.6%
SPD	65.3%	58.0%
SPO	84.0%	86.9%

Table 16: Relative bioavailability factors

Values in brackets indicates 95% confidence interval.

Reduction factor are calculated as described in material and method section.

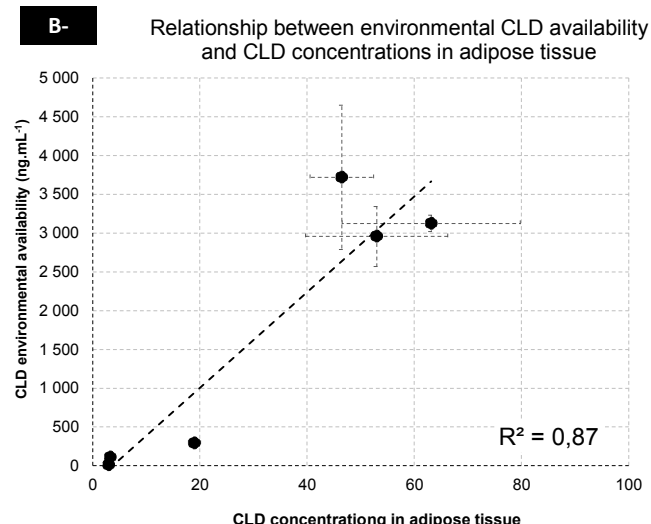
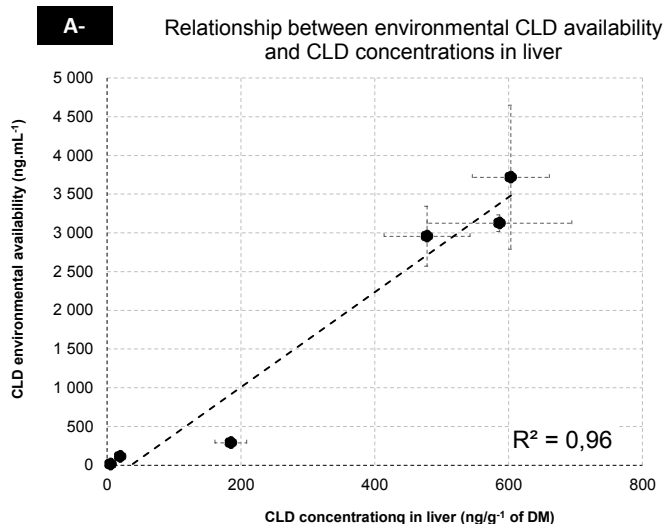
Then, the relative bioavailability factors were calculated in order to estimate the CLD relative bioavailable fraction for each group using S group as the 100% bioavailable one (*cf* Table 16). Additionally a reduction factor was also calculated to determine the effectiveness of each sequestering matrix. Overall, three different levels of bioavailability were obtained. (1) Those presenting minor reduction of bioavailability (SP, SOT₅₀₀, SOT₇₀₀, SPOT₅₀₀, SPOT₇₀₀) presenting the highest levels of bioavailability: 69.7-88% (Liver, mean of bioavailability) and 49.4-70.1% (Adipose tissue). For those groups, reduction factors were below 35%. (2) Groups exposed through amended soils with DARCO™ which present lower relative bioavailability: 26.9-31% (Liver) 20.2-29.7%(adipose tissue). Found reduction factors were higher (53-65%). At last soils amended with ORBO™ present the lowest RBA values (0.8-3.5%) and highest reduction factors: 80.4 -86.9%.

4. DISCUSSION

a. Availability and relative bioavailability assessment

Sequestration of CLD by the selected biochars and activated carbons was tested through two different assays: one proceeding to a chemical extraction of CLD bound to soil constituent *via* a cyclodextrin solution and the other studying the *in vivo* transfer of CLD to animal. Those tests refer respectively to the environmental availability and the relative bioavailability of soil bound CLD. Two different concepts underlie those tests. The first one assesses the mobility of the pollutant bound to soil constituents and expresses the maximum fraction of pollutant “available” for biota (ISO, 2008). The main assumption at the very basis of this test and its usefulness, is that the mobilization of the pollutant from soil constituents (ie the desorption and the solubilisation of the pollutant in soil interstitial water) is the limiting step toward its uptake by biota (ie the recalcitrant fraction which is still bound to soil will not be transferable). The second one, the relative bioavailability, assesses the *in vivo* transfer of pollutants from soil to animals or humans. Conceptually, the whole transfer chain of pollutant is realized *in vivo*: the mobilisation of the pollutant from soil constituents (the so call available fraction), the fraction which could cross the intestinal epithelium in the physiological context (referred as the bioaccessible fraction) and finally the fraction readily transferred to animals (the bioavailable one) (Delannoy et al., 2014c; ISO, 2008). In the present paper the bioavailability was assessed in a relative way as a reference matrix (standard soil) was used and set to be 100% transferred to animal (Bouveret et al., 2013; Delannoy et al., 2014a; Fournier et al., 2012; Jondreville et al., 2013a; Littell et al., 1997). This assumption was made 1) to compare soil with and without organic matter and biochars or activated carbon to finely assess the sequestration of each media and 2) such matrix is known to possess the same behaviour than contaminated feed (Bouveret et al., 2013; Yehya et al., 2017) which was used to assess the toxicity of those molecules in numerous studies in organic contaminant. By this way, the exposure assessment obtained from the relative bioavailability assay could be compared to the known hazard of those pollutants.

Then, it is of particular importance, when a biological exposure assessment is performed from an *in vitro* assay, than at least a correlation with an *in vivo* one (targetting the specie studied) was performed (Denys et al., 2009; Wragg et al., 2011). Indeed, this step appears essential to determine the representativeness of the value prior any consideration in terms of risk assessment. In the present results availability data show a significant correlation with relative bioavailability ones ($P < 0.05$ - Figure 35). This correlation indicate also that the sequestration of CLD by biochars and ACs could be described as a reduction of the mobility of CLD caused by the adsorption of CLD on ACs or biochars surfaces.



(A) and adipose tissue (B)

Concentrations of CLD in organs are expressed in ng.g⁻¹ of DM. Values correspond to the mean ± SD (n=4) except S and SP groups (n=6). Availability data are expressed in ng.mL⁻¹ (n=3).

Those results appear particularly convincing in the area of oral exposure assessment of organic contaminants through *in vitro* testing. Indeed, numerous bioaccessible tests faced the specific problem of solubility of those hydrophobic contaminants (Collins et al., 2013; Gouliarmou et al., 2013). In consequence, bioaccessibility values were most of the time much lower than bioavailable ones. This flaw leads to underestimations of the exposure and confusion between the soil potential to retain contaminants during digestive processes and the property of pollutant itself to be solubilised in a small volume of an intestinal solution. To tackle this specific solubility constraint, second generation of *in vitro* tests were developed adding feed into solution (James et al., 2011). Recent advance in those tests use a trapping material (such as Tenax or silicon rod) to simulate the absorption and trap organic contaminants as long as they desorb and solubilise in the artificial digestive chime (Collins et al., 2013; Gouliarmou et al., 2013). The incremental development of those tests lead to multiple iterations and the inherent difficulty to reproduce those tests in laboratory conditions may limit their spread and use in environmental science areas.

Those promising results obtained from the ISO/DIS protocol (*Environmental availability of non-polar organic compounds -- Determination of the potential bioavailable fraction and the non-bioavailable fraction using a strong adsorbent or complexing agent*, 2015) call for further investigations to validate the use of this test in order to assess animal exposure of organic contaminants through soil ingestion. But the normalisation, the easiness of the protocol, the ethical consideration and the on-going interlaboratory assays should offer an interesting background on this methodology.

b. Sequestration efficiency of biochars vs ACs

ACs and biochars are porous materials obtained from a pyrolysis process of raw material in anoxic condition. ACs material present higher porosity than biochars, as described in literature. This results from the

additional activation process known to increase the porosity by unfix incomplete combustion materials on the biochars surface. The 700°C temperature of pyrolysis was tested in order to increase the combustion rate of those residues materials. If the structural data present a clear increase of the porosity surface when a higher pyrolysis temperature is applied, no reduction of availability and relative bioavailability were obtained from those media compared to the 500°C biochar. This contrast with relative bioavailability and availability data obtained from ACs which displayed a clear reduction of CLD transfer. This result is in accordance with previous data obtained with the same soil and for different organic pollutants (Delanoy et al., 2014a, 2014c) and CLD (Yehya et al., 2017). One main explicative hypothesis should be that the 700°C pyrolysis process is not enough to achieve the quality of porosity needed to bound CLD and limit its subsequently its availability.

However two distinct responses were obtained from the two ACs chosen in terms of relative bioavailability. These two different ACs are originating from two distinct activation processes. Chemical activation used for ORBO™ (supplier information) is known to produce AC of higher microporosity than physical activation such as steam-based methods (as mentioned for DARCO®, (Durimel et al., 2013b)). Besides the mode of activation, the intrinsic nature of AC raw materials is well-known to drive the properties of the manufactured carbons. Indeed, these ACs were obtained from different raw materials (peat bog or coconut shell). As an illustration, micropore formation has been shown to be especially favoured during the activation of coconut shells or fibers as precursors (leading to about 85 to 94% microporosity) (Phan et al., 2006; Sobiesiak et al., 2006), whereas wood leads to a lesser extent peat ACs usually possess larger pore (i.e. macro- to mesoporous AC) in relation with the initial structure and composition of the corresponding highly lignified raw materials (Çeçen, 2000; Donati et al., 1994; Pastor-Villegas et al., 2006). Otherwise, all the present results are in line with previous data concerning microporosity and meso- to macroporosity characterizations of coconut and peat-derived AC (Donati et al., 1994; Hernandez-Ramirez and Holmes, 2008; Phan et al., 2006).

AC application is known to limit organic pollutant transfer to different biota (Ghosh et al., 2011). The same range of reduction factor was also reported from soil studies, but to our knowledge these latter only focused on invertebrates and mostly earthworms as the model organism (Denyes et al., 2013, 2012; Langlois et al., 2011; Paul and Ghosh, 2011b; Wang et al., 2014). As an illustration, (Paul and Ghosh, 2011) measured 94% bioaccumulation reduction of PCB from an artificially contaminated soil following earthworm (*Eisenia fetida*) exposure during 28 days to ~ 2.1% (w/w) AC amendment. The effectiveness of carbon amendments in the form of biochars have been also reported but to a lesser extent for organic contaminant immobilization in soils (Chai et al., 2012; Denyes et al., 2016, 2013; Gu et al., 2016; Jakob et al., 2012; Kołtowski et al., 2017, 2016; Wang et al., 2012). Besides AC application, the use of biochar has been also recently investigated to mitigate PCB bioavailability from soil (Chai et al., 2012; Denyes et al., 2016, 2013, 2012; Gu et al., 2016; Jakob et al., 2012; Wang et al., 2012). Best results were recorded at a 11.1% biochar application rate with a 88% PCB biouptake reduction in *E. fetida* (Denyes et al., 2012),

which emphasized the potentialities of biochar for efficient pollutant sequestration. A 56% reduction of PCBs was also obtained by (Xu et al., 2012). Noteworthy this reduction was not obtained through our assay whereas the same pyrolysis temperature was used (700°C). One possible explanation is the very specific characteristic of binding material needed to gain such sequestration (Durimel et al., 2013b).

5. CONCLUSION AND PERSPECTIVES

Biochars used as an amendment were not effective to reduce mobility and bioavailability of CLD. By contrast, soil amendment with a peat- or a coconut shell-derived AC (DARCO[®] and ORBO[™] respectively) resulted in major reductions in CLD availability and relative bioavailability. CLD concentrations either in piglet adipose tissue or in livers were reduced by 58% for DARCO[®] to 87% for ORBO[™] in livers and 65 and 84% respectively in adipose tissue. According to these results, further investigations are needed to apprehend sustainable ways to activate those porous materials in order to increase the sequestration of this pollutant in soil.

6. ACKNOWLEDGMENT

We thank C. Soligot, P. Hartmeyer, and H. Toussaint (Universite de Lorraine, EA 3998) for their valuable technical support

6

Discussion Générale

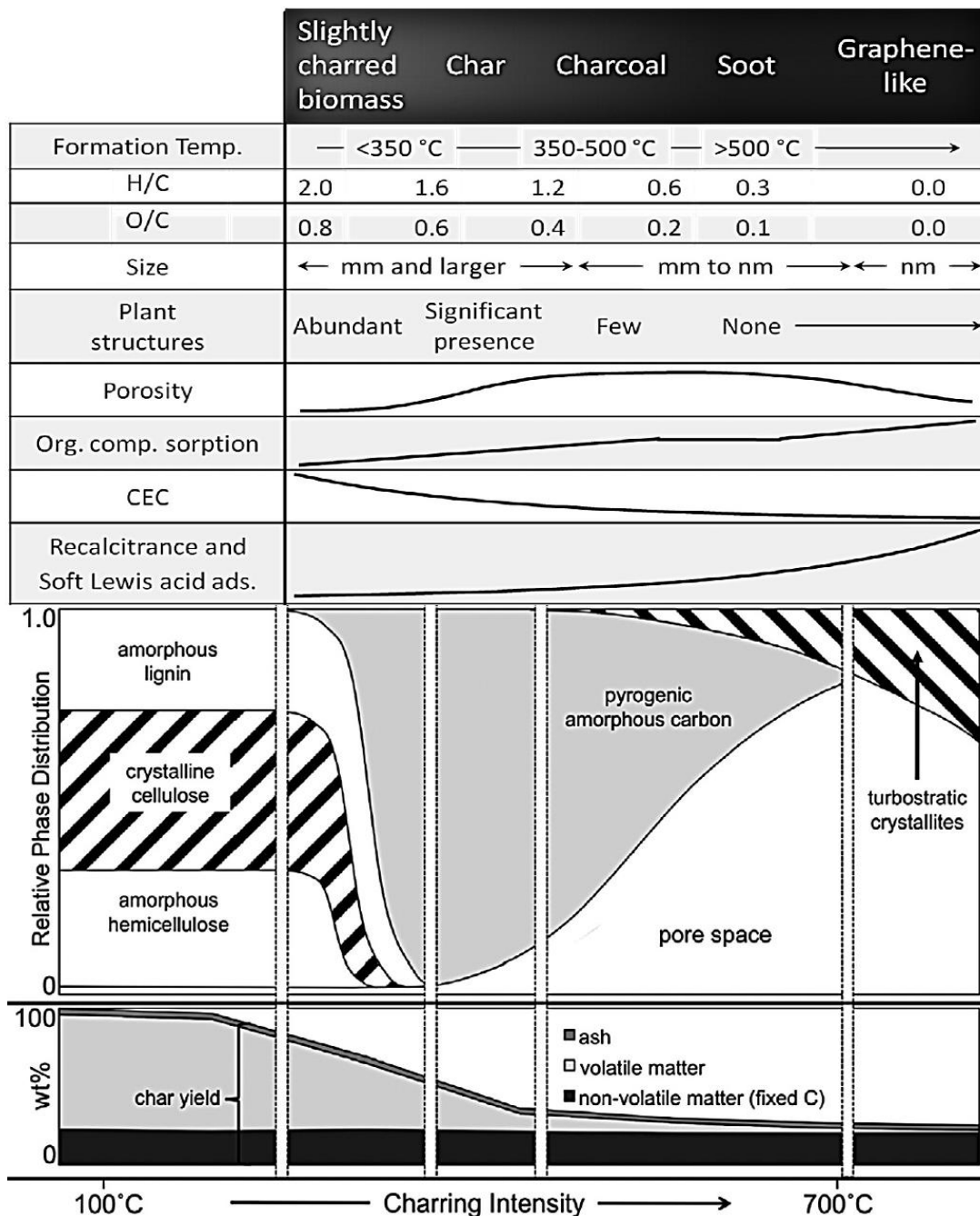


Figure 36: Dynamique de la matière carbonée lors de la fabrication d'un biochar et propriétés associées.

Source : (Keiluweit et al., 2010)

1. Quelles matières carbonées pour empêcher la biodisponibilité de la chlordécone chez l'animal d'élevage ?

Dans ce travail, l'efficacité maximale de séquestration a été obtenue pour des charbons activés. Les biochars à base de bois, moins coûteux, sont loin d'avoir les mêmes performances. Cela pose la question

d'une activation la moins coûteuse possible (acide phosphorique comme suggéré par la première expérimentation ou les travaux de Durimel et al., 2010) mais également d'une pyrolyse assez poussée en température ($> 700^{\circ}\text{C}$).

La Figure 36 montre l'évolution de la matière carbonée au cours du processus de pyrolyse. Le biochar produit à 500°C quel que soit le bois utilisé (chêne, résineux, bois blanc) présentait une porosité inférieure à celle obtenue à 700°C . Ceci est cohérent avec les phénomènes décrits dans le bas de la figure avec une augmentation du volume poreux. L'effet réduit de la matière avec l'augmentation de la température correspond également à ce qui a été observé dans nos expérimentations, à la fois en termes de caractérisation de la porosité, et des propriétés de séquestration *in vitro* comme *in vivo*.

Néanmoins cet effet ne semble pas complètement annulé lorsque les deux charbons activés utilisés (ORBO et DARCO) sont comparés puisqu'ORBO à base de coco est plus microporeux que DARCO à base de lignite.

Nos résultats montrent que seules les formes les plus fortement carbonées sont susceptibles d'avoir un effet significatif sur la séquestration dans le tube digestif de l'animal, en cohérence avec la synthèse de et les résultats de Delannoy et al. (2014a, 2014b). Le côté négatif est la faiblesse des rendements de transformation pour obtenir ce type de composés mais parallèlement la récalcitrance du carbone augmente, garante d'une pérennité de la séquestration. Les très faibles biodisponibilités relatives obtenues dans les modalités charbon activé mûri, avec ou sans tourbe (parfois inférieures à 5%) laissent néanmoins la place à la recherche d'un biochar ou d'un charbon activé un peu moins performant et moins onéreux à produire.

Même si ces résultats ont été obtenus sur des sols artificiels extrêmement simplistes, ils sont encourageants car il ne semble pas y avoir de compétition entre la tourbe et la matière carbonée. Il y a cependant un pas à franchir pour passer à des sols naturels dans lesquels la chlordécone est déjà intimement piégée notamment dans les andosols (Woignier et al., 2017) au sein des mésopores des allophanes. Ceci suppose une désorption et une migration du contaminant depuis ces mésopores vers les nanopores de la matière carbonée exogène, avec deux questions sous-jacentes, l'une liée à l'équilibre potentiel atteint (ratio des affinités pour les surfaces de sorption) et l'autre à la vitesse d'atteinte de cet équilibre.

2. Quelle stratégie en élevage ?

Dans le WP3 du projet INSSICCA deux stratégies potentielles de séquestration étaient sur le métier, soit un amendement du sol, logique déjà expérimentée pour des cultures légumières par le CIRAD, soit

un apport oral direct via un aliment concentré. Les résultats de ce travail montrent l'incapacité des matières hautement carbonées à piéger la chlordécone sur le temps court de la digestion. Schématiquement deux éléments peuvent être mis en avant pour expliquer cet échec, d'une part un aspect thermodynamique, d'autre part un aspect cinétique. Dans le tube digestif de très nombreuses molécules organiques sont présentes, et celles-ci peuvent présenter un pôle d'attraction pour la chlordécone, que ce soit les lipides chez le monogastrique ou les fibres chez le ruminant. Ainsi il y a une très forte compétition entre pôles d'attraction. Parallèlement à cet aspect, il a été montré que la structure microporeuse était un des facteurs de performance du séquestrant. Or la pénétration de la molécule au sein de ces micropores n'est pas instantanée, ce qui signifie que même si une part de la molécule était "captée" par le charbon, ce serait essentiellement en surface ou dans les mésopores (puisque le temps de séjour de quelques heures est bien inférieur à celui utilisé pour faire mûrir, quelques semaines), sites d'accès facile pour une réversibilité. De plus dans le tube digestif il y a un flux absorbé, qui déplace l'équilibre en permanence, au moins dans l'intestin grêle.

Comme décrit plus haut la stratégie de piégeage via un apport alimentaire indépendant de la source de chlordécone n'est pas efficace. Si des matières premières contaminées étaient utilisées pour fabriquer un aliment composé, il serait possible d'introduire le charbon dans la formulation de l'aliment composé afin d'obtenir une période de contact prolongé qui permettrait la séquestration du contaminant. Dans le cas des Antilles, il ne paraît pas opportun d'envisager cette stratégie car les aliments composés fabriqués pour la plupart par les Grands Moulins des Antilles sont fabriqués à base de matière première importée sur les îles (céréales, tourteaux de soja...) toutes produites dans des zones sans chlordécone donc a priori non contaminées. C'est seulement si l'incorporation de matières premières locales était envisagée que cette stratégie mériterait d'être étudiée.

Les résultats obtenus dans le WP3 sur sol artificiel vont donc dans le sens d'une séquestration in situ. L'application au terrain sous réserve d'une efficacité validée sur sol « naturel » dépendra néanmoins du système d'élevage. En effet, suivant le type d'élevage les contraintes en seront pas les mêmes. S'il s'agit de poules sur parcours, la surface (quand elle est close) est assez limitée et la quantité de matières carbonées à apporter sera limitée. Un apport au sein des 5 ou 10 premiers cm suffit. Sur la base d'une densité apparente de cet horizon dans les sols antillais de l'ordre du g.cm^{-3} , (Albrecht et al., 1992), et d'un taux d'incorporation de 2% à 5% de carbone cela donne environ 2 à 5 kg par m^2 (soit 20 à 50 T par ha). Sur l'enjeu de la dissipation de la chlordécone dans l'environnement, il a été montré que l'horizon de surface est en moyenne plus contaminé, ce qui peut s'expliquer par la teneur plus élevée de cet horizon en matière organique (pôle de rétention de la chlordécone) et par les pratiques d'épandage de la poudre en surface du sol. Ainsi l'apport de matières carbonées en surface pourrait être efficace sur la dissipation et notamment le lessivage de la molécule. Ceci reste vrai sur les sols dans lesquels des labours profonds répétés n'ont pas eu lieu, auquel cas le profil de contamination est plus homogène et rendrait l'amendement de surface beaucoup moins efficace du point de vue de la dispersion dans l'environnement.

Dans le cas de ruminants, si la topographie (pente, affleurements rocheux, fondrières...) le permet la solution d'un apport au sein de l'horizon de surface est également envisageable mais souffre d'un coût lié à la taille des parcelles à traiter. Il faudrait alors se focaliser uniquement sur les parcelles les plus contaminées ($> 1 \text{ mg.kg}^{-1}$) et ce pour des parcelles sur lesquelles les animaux passeraient plutôt vers el fin de leur cycle de production. Cette stratégie doit se discuter en interaction avec les WP1 (bonnes pratiques de pâturage) et WP2 (toxicocinétique) et ce, en fonction du système d'élevage.

Dans le cas des porcs élevés en plein air, la surface est intermédiaire entre celle allouée à des volailles et celle allouée à des ruminants, mais la difficulté vient de la profondeur du sol exploré par l'animal lorsqu'il fouit. Si l'horizon retenu est de 30 cm au lieu des 10 retenus précédemment, la quantité d'amendement serait multipliée par trois.

De manière générale lorsque l'horizon de surface n'est pas bouleversé par la présence des animaux, un amendement sur les 5-10 premiers cm paraît compatible avec l'objectif de séquestration in situ. La contrainte vient alors de la surface totale à traiter, qui dépend de la Surface Fourragère Principale mais aussi de la rotation des parcelles dans les systèmes de polyculture-élevage. Cette stratégie pourrait limiter la dissipation environnementale de la molécule mais n'empêcherait pas le prélèvement par les cultures végétales à destination de la consommation humaine.

Lorsque les animaux accèdent aux horizons inférieurs comme le porc sur parcelle plantée en tubercules, il serait nécessaire d'amender l'horizon cultivé (0-30 cm) impliquant un coût supplémentaire. Néanmoins cette incorporation en profondeur aurait un potentiel supérieur à la fois de limitation de la dissipation et du transfert sol-plante.

3. Une stratégie de limitation du transfert sol-animal de la chlordécone par des matières hautement carbonées à replacer dans le contexte du cycle du carbone

L'utilisation de biochar dans le sol avec comme objectif la séquestration de polluants doit être repositionnée dans un contexte plus large compte-tenu d'enjeux climatiques et agronomiques actuels. De surcroît, une fois le biochar incorporé il n'y a plus moyen de l'extraire, c'est donc une stratégie irréversible, donc les effets connexes doivent être anticipés.

L'enjeu porte sur le retour de carbone au sol, avec une première interrogation sur la disponibilité en MO pour créer le biochar (ressources), une deuxième interrogation sur la contribution potentielle à au stockage de carbone et une dernière question sur les enjeux agronomiques.

Ces questions sont trop complexes pour être traitées ici mais peuvent orienter la discussion. Le taux d'incorporation utilisé sur sol artificiel était de 5%. Si ce taux est rapporté à un ha de terre agricole, cela correspond à un apport de 25 T.ha⁻¹ si l'on vise une incorporation superficielle (ruminants à la pâture ou poules sur parcours), et à 150 T.ha⁻¹ si l'on vise une incorporation dans l'horizon cultivable soit 30 cm (porcs récoltant eux-mêmes les tubercules, végétaux annuels)

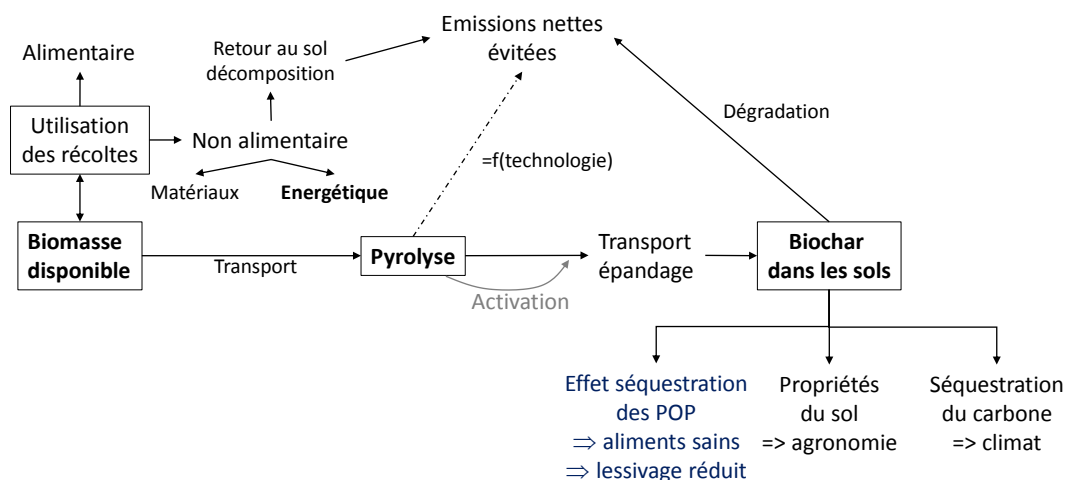


Figure Z : L'application de biochar sur les sols et ses enjeux

biomasse sont disponibles tels les résidus de canne à sucre (bagasse), de coco (coque ou enveloppe verte). Il faudrait évaluer les stocks de MO convertibles en biochar et les comparer au besoin pour amender les surfaces concernées par la contamination par la chlordécone. Il faut noter que l'incorporation du biochar au sol nécessite un contact « intime » via un travail du sol répété, ce qui est incompatible avec certaines surfaces pentues aujourd'hui pâturées. C'est donc aux parcelles contaminées à un niveau élevé et mécanisables que cette estimation doit se limiter. Une stratégie globale sur moyen terme devra

être établie à partir de ce ratio ressources/besoins afin de pérenniser l'apport de MO fraîche aux sols, en combinaison avec l'apport de biochar (Figure 37).

L'autre point concerne le potentiel de stockage du carbone dans les sols. Dans des scénarios, Smith et al. (2016) se basent sur un taux d'application de biochar à hauteur de 50 T.ha⁻¹. Plusieurs auteurs se réfèrent à un ratio 1,22-1,25 GT de biochar pour éviter 1 GT d'équivalent C par an (Roberts et al., 2010; Woolf et al., 2010), soit par unité de masse environ 80 à 82% d'équivalent carbone par T de biochar appliqué au sol. L'extrapolation des quantités à appliquer compte-tenu du ratio utilisé dans nos expérimentations n'est pas incohérente avec cet objectif puisqu'elle conduit à des quantités comprises entre 25 et 150 T.ha⁻¹. Cela signifie que la stratégie de séquestration utilisée dans nos travaux, si elle était appliquée à un taux équivalent sur des sols agricoles serait compatible en termes de stockage de carbone avec les objectifs de séquestration de carbone propres à la lutte contre le changement climatique. Ceci sous la condition bien sûr que la ressource en MO disponible soit suffisante et sous contrainte économique. Le point faible d'un recours à un biochar pyrolysé à haute température, voire activé, est le faible rendement matière lors du procédé de fabrication, de l'ordre de 10 à 35%. Mais la contre-partie est le fort taux de carbone récalcitrant à la dégradation. Un biochar pyrolysé à basse-température peut contenir jusque 50% de carbone labile, versus 10% pour une pyrolyse à haute température (Mekuria et Noble, 2013). Ce fort taux de carbone récalcitrant est positif à la fois vis-à-vis du stockage de carbone sur le long terme (plusieurs siècles d'après Mekuria et Noble (2013)) mais également pour la séquestration du polluant, qui ne sera pas concentré puis relargué. L'application de biochar à ce taux élevé dans le sol a néanmoins d'autres conséquences à prendre en compte : la modification des propriétés agronomiques des sols.

Ce sujet a été étudié par de nombreux auteurs mais souffre, pour établir une synthèse, d'un nombre incalculable de combinaisons possibles. En effet la nature des biochars testée est extrêmement variable, du fait de la diversité de la matière première (de la fiente de poulet au bois en passant par différents végétaux plus ou moins lignifiés), du procédé de pyrolyse utilisé (température de 100 à plus de 800°C), et d'une éventuelle activation (chimique ou physique). A cela s'ajoute la confusion potentielle entre effet amendement et effet fertilisant (N, P, K apporté par des fientes de poulet), et ce en interaction avec les propriétés initiales du sol (un sol pauvre, sableux ne verra pas ses propriétés modifiées de la même façon qu'un sol limoneux argileux), et du climat. Un certain nombre d'effets positifs sont signalés (même s'ils sont parfois controversés) comme l'amélioration de la rétention en eau (Chan et al., 2008), la porosité (Lei and Zhang, 2013) ou encore la CEC (valable pour des biochars produits à des T < 300°C) et l'interaction avec le biote (Lehmann et al., 2011). Pour la rétention en eau, (Novak et al., 2009) citent un effet positif d'une pyrolyse à haute température, et Chan et al. (2008) relatent un effet significatif pour des taux d'incorporation élevés (50 et 100 T.ha⁻¹). Ces deux éléments sont plutôt convergents avec les caractéristiques nécessaires à la séquestration de la chlordécone. Il faut rappeler que les cultures

intensives d'exportation aux Antilles (et notamment les bananes sur parcelles pentues en conditions tropicales très humides) ont considérablement altéré la structure des sols et parfois généré un appauvrissement en matière organique. Il y a donc convergence d'enjeux entre la lutte par ajout de matières carbonées sur ces sols d'anciennes bananeraies et l'enjeu climatique (Albrecht et al., 1992; Blanchart and Bernoux, 2005).

Il y a donc une possible convergence entre les résultats de séquestration de la chlordécone obtenus sur sol artificiel dans ces travaux de thèse et d'autres enjeux (séquestration de carbone, amélioration du potentiel agronomique), qui pourrait justifier les coûts de mise en oeuvre de cette technique. Néanmoins, ce raisonnement ne peut pas faire abstraction de la complexité des mécanismes impliqués ; il doit être contextualisé à l'échelle du territoire et s'appuyer sur une bonne connaissance du sol récepteur afin d'être efficace mais aussi de ne pas déséquilibrer l'agrosystème

7

Conclusion Générale et Perspectives

La recherche entreprise a été menée dans le cadre d'un projet plus global INSSICCA visant à sécuriser les produits animaux issus des zones contaminées par la chlordécone aux Antilles françaises. Elle s'inscrit dans un des volets du projet, orientée sur la séquestration. Financée en partie par le PITE Martinique et des crédits récurrents du laboratoire, cette recherche a produit des résultats préliminaires. Ceux-ci restent préliminaires car ils sont basés sur des sols artificiels, modèles volontairement simplifiés à la fois pour faire une preuve de concept, et pour limiter le nombre de facteurs en interaction facilitant ainsi leur interprétation. Le choix d'un sol artificiel tel que recommandé dans les tests écotoxicologiques sur vers de terre par l'OCDE permet une répétabilité et une comparabilité des expérimentations.

Il faut retenir que l'utilisation d'une matière hautement carbonée avec un temps de maturation suffisant au contact de la chlordécone permet de limiter son biodisponibilité pour l'animal, d'un facteur 2 à 99. Cette capacité augmente avec la surface spécifique, la part de microporosité, et possiblement avec les charges de surface. Tous ces facteurs dépendant de la matière première utilisée et du procédé qu'elle a subis. Il semble qu'un matériau pyrolysé à température élevée (supérieure ou égale à 700°C) et dont les pores ont été rendus accessibles par une activation soit le plus propre à maximiser l'effet de séquestration.

Ces travaux de thèse ont donc permis de montrer que les matières hautement carbonées microporeuses étaient aptes à limiter la biodisponibilité de la chlordécone chez deux espèces d'élevage, aux fonctionnements du tube digestif contrastés. En termes de mode opératoire, cette efficacité requiert un temps de maturation de plusieurs semaines afin de permettre à la molécule de diffuser au sein de la microporosité ce qui impose une stratégie d'amendement in situ. Le caractère réfractaire de l'architecture carbonée résistant aux processus de digestion, la "cellule de rétention" reste inviolée, contrairement aux liaisons observées avec des matières organiques du sol peu condensées, mais également aux processus de dégradation biotique du sol, garantissant ainsi une pérennité de la séquestration.

Les perspectives scientifiques du travail sont d'optimiser la combinaison qualité du matériau (température, activation chimique ou physique), taux d'incorporation dans le sol, en fonction de paramètres d'état qui seraient la concentration en chlordécone et la teneur initiale en matière organique du sol. Cette mise au point devra s'accompagner d'une démonstration d'efficacité sur sol naturel.

Les perspectives appliquées qui en découlent sont la mise en oeuvre sur des sols antillais réels et diversifiés (nitisol et andosol par exemple). L'autre point à développer simultanément consiste à l'optimisation du couple matière première – procédé - amendement pour obtenir une efficacité (efficacité/coût) acceptable en conditions de terrain. Ceci repose notamment sur la mobilisation de matières premières locales (disponibilité, coût du transport). Ces développements verront le jour

dans la continuité du projet INSSICCA désormais financé par l'ANR jusqu'en 2020 et par le lancement du projet PIEGEACHLOR financé par l'ADEME sur la même période.

Références Bibliographiques

- AFNOR, 2015. Qualité du sol — Disponibilité environnementale des composés organiques non polaires — Détermination de la fraction biodisponible potentielle et de la fraction non biodisponible en utilisant un agent adsorbant ou complexant fort (Projet de norme internationale No. ISO/DIS 16751:2015). AFNOR.
- AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, 2007a. Actualisation de l'exposition alimentaire au chlordécone de la population antillaise Evaluation de l'impact de mesures de maîtrise des risques (Résumé exécutif No. RCCP-Sy-ChIAQR2007), Evaluation des risque Physico-chimiques dans les Aliments - Alimentation et nutrition humaine. AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, Maisons-Alfort, France.
- AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, 2007b. Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'actualisation des données scientifiques sur la toxicité du chlordécone en vue d'une éventuelle révision des limites tolérables d'exposition proposées par l'Afssa en 2003. (Avis No. BO n°16-Afssa-Saisine N°2007-SA-0305), Evaluation des risques physico-chimiques - Alimentation et nutrition humaine. AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, Maisons-Alfort, France.
- AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, 2005. Première évaluation de l'exposition alimentaire de la population martiniquaise au CHLORDÉCONE - Propositions de limites maximales provisoires de contamination dans les principaux aliments vecteurs (Evaluation de l'exposition No. RCCP-Ra-chlordecone), Evaluation des risque Physico-chimiques dans les Aliments - Alimentation et nutrition humaine. AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, Maisons-Alfort, France.
- AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, 2003. Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'évaluation des risques liés à la consommation de denrées alimentaires contaminées par la chlordécone en Martinique et en Guadeloupe (No. Saisines n° 2003-SA-0330, 2003-SA-0132 et 2003-SA-0091), Evaluation des risque Physico-chimiques dans les Aliments - Alimentation et nutrition humaine. AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, Maisons-Alfort, France.
- Ahmad, A.L., Tan, L.S., Shukor, S.R.A., 2008. Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes. *J. Hazard. Mater.* 151, 71–77. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.047
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014a. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99, 19–33. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.071
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014b. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99, 19–33. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.071
- Ahn, S., Werner, D., Karapanagioti, H.K., McGlothlin, D.R., Zare, R.N., Luthy, R.G., 2005. Phenanthrene and Pyrene Sorption and Intraparticle Diffusion in Polyoxymethylene, Coke, and Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6516–6526. doi:10.1021/es050113o
- Albrecht, A., Brossard, M., Chotte, J.-L., Feller, C., 1992. Les stocks organiques des principaux sols cultivés de la Martinique (Petites Antilles). *Cah. ORSTOM Sér. Pédologie* 27, 23–36.
- Al-Hooti, S., Sidhu, J.S., Al-Otaibi, J., Al-Ameeri, H., Qabazard, H., 1997. Processing quality of important date cultivars grown in the United Arab Emirates for jam, butter and dates-in-syrup. *Adv. Food Sci.* 19, 35–40.
- Ali, I., Gupta, V.K., 2006. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat. Protoc.* 1, 2661–2667. doi:10.1038/nprot.2006.370
- Amstaetter, K., Eek, E., Cornelissen, G., 2012. Sorption of PAHs and PCBs to activated carbon: Coal versus biomass-based quality. *Chemosphere* 87, 573–578. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.01.007
- ANSES, 2015. Méthode de dosage des résidus de chlordécone dans les denrées d'origine animale (Méthode d'analyse en physico-chimie No. ANSES PBM Pest LSA-INS-0164-Version 05), ANSES PBM Pest LSA-INS-0164 - Version 05. ANSES, Maisons-Alfort, France.
- Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J.-C., Garcia-Rio, L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.* 123, 247–260. doi:10.1016/j.agee.2007.07.011

- Arsène, M.-A., Bilba, K., Savastano Junior, H., Ghavami, K., 2013. Treatments of non-wood plant fibres used as reinforcement in composite materials. *Mater. Res.* 16, 903–923.
- ASTM E1676-04, 2004. Standard Guide for Conducting Laboratory Soil Toxicity or Bioaccumulation Tests with the Lumbricid Earthworm *Eisenia Fetida* and the Enchytraeid Potworm *Enchytraeus albidus*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004, www.astm.org.
- Aungpradit, T., Sutthivaiyakit, P., Martens, D., Sutthivaiyakit, S., Kettrup, A. a. F., 2007. Photocatalytic degradation of triazophos in aqueous titanium dioxide suspension: identification of intermediates and degradation pathways. *J. Hazard. Mater.* 146, 204–213. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.007
- Ballesteros Martín, M.M., Sánchez Pérez, J.A., García Sánchez, J.L., Montes de Oca, L., Casas López, J.L., Oller, I., Malato Rodríguez, S., 2008. Degradation of alachlor and pyrimethanil by combined photo-Fenton and biological oxidation. *J. Hazard. Mater.* 155, 342–349. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.069
- Beckingham, B., Ghosh, U., 2011. Field-Scale Reduction of PCB Bioavailability with Activated Carbon Amendment to River Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 45, 10567–10574. doi:10.1021/es202218p
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environ. Pollut.* 159, 3269–3282. doi:10.1016/j.envpol.2011.07.023
- Blanchart, E., Bernoux, M., 2005. Déterminants des stocks de carbone des sols des petites Antilles (Martinique, Guadeloupe). alternatives de séquestration du carbone et spatialisation des stocks actuels et simulés. (No. 01105 du 10/08/2001). IRD Institut de recherche pour le développement UR Seqbio « Séquestration du carbone et bio fonctionnement des sols » Pôle de Recherche Agro environnementale de la Martinique, Montpellier.
- Bordet, F., Thieffine, A., Mallet, J., Heraud, F., Blateau, A., Inthavong, D., 2007. In-house validation for analytical methods and quality control for risk evaluation of chlordecone in food. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 87, 985–998.
- Borga, K., Gabrielsen, G.W., Skaare, J.U., 2001. Biomagnification of organochlorines along a Barents Sea food chain. *Environ. Pollut.* 113, 187–198. doi:10.1016/S0269-7491(00)00171-8
- Bornemann, L.C., Kookana, R.S., Welp, G., 2007. Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood. *Chemosphere* 67, 1033–1042. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.10.052
- Boucher, O., Simard, M.-N., Muckle, G., Rouget, F., Kadhel, P., Bataille, H., Chajès, V., Dallaire, R., Monfort, C., Thomé, J.-P., Multigner, L., Cordier, S., 2013. Exposure to an organochlorine pesticide (chlordecone) and development of 18-month-old infants. *NeuroToxicology* 35, 162–168. doi:10.1016/j.neuro.2013.01.007
- Bouhamed, F., Elouear, Z., Bouzid, J., 2012. Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43, 741–749. doi:10.1016/j.jtice.2012.02.011
- Bouhamed, F., Elouear, Z., Bouzid, J., Ouddane, B., 2014. Batch sorption of Pb(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from date stones: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalination Water Treat.* 52, 2261–2271. doi:10.1080/19443994.2013.806222
- Bouveret, C., Rychen, G., Lerch, S., Jondreville, C., Feidt, C., 2013. Relative bioavailability of tropical volcanic soil-bound Chlordecone in piglets. *J. Agric. Food Chem.* 61, 9269–9274. doi:10.1021/jf400697r
- Branton, P., Bradley, R.H., 2010. Effects of active carbon pore size distributions on adsorption of toxic organic compounds. *Adsorption* 17, 293–301. doi:10.1007/s10450-010-9284-4
- Brown, R.A., Kercher, A.K., Nguyen, T.H., Nagle, D.C., Ball, W.P., 2006. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Org. Geochem.* 37, 321–333. doi:10.1016/j.orggeochem.2005.10.008
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. doi:10.1021/ja01269a023
- Bucheli, T.D., Gustafsson, Ö., 2003. Soot sorption of non-ortho and ortho substituted PCBs. *Chemosphere* 53, 515–522. doi:10.1016/S0045-6535(03)00508-3
- Cabidoche, Y.-M., Achard, R., Cattani, P., Clermont-Dauphin, C., Massat, F., Sansoulet, J., 2009. Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: A

- simple leaching model accounts for current residue. *Environ. Pollut., Special Issue Section: Ozone and Mediterranean Ecology: Plants, People, Problems* 157, 1697–1705. doi:10.1016/j.envpol.2008.12.015
- Cabidoche, Y.M., Achard, R., Cattan, P., Clermont-Dauphin, C., Massat, F., Sansoulet, J., 2009. Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: A simple leaching model accounts for current residue. *Environ. Pollut.* 157, 1697–1705.
- Cabidoche, Y.-M., Lesueur Jannoyer, M., Laurent, F., Mahieu, M., Archimède, H., Cattan, P., Achard, R., Caron, A., Chabrier, C., 2011. Pollution durable des sols par la chlordécone aux Antilles: comment la gérer? *Innov. Agron.* 15, 117–133.
- Cabidoche, Y.M., Lesueur-Jannoyer, M., 2012. Contamination of Harvested Organs in Root Crops Grown on Chlordecone-Polluted Soils. *Pedosphere* 22, 562–571. doi:10.1016/S1002-0160(12)60041-1
- Caboche, J., 2009. Validation d'un test de mesure de bioaccessibilité : application à quatre éléments traces métalliques dans les sols : As, Cd, Pb et Sb. Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) Ecole Doctorale Sciences et Ingénieurs des Ressources, Procédés, Produits, Environnement (RP2E) Laboratoire Unité de recherche animal et fonctionnalités des produits animaux (URAFPA), Vandoeuvre-les-Nancy.
- Çeçen, F., 2000. Activated Carbon, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/0471238961.0103200902011105.a01.pub3
- Chai, Y., Currie, R.J., Davis, J.W., Wilken, M., Martin, G.D., Fishman, V.N., Ghosh, U., 2012. Effectiveness of Activated Carbon and Biochar in Reducing the Availability of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans in Soils. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1035–1043. doi:10.1021/es2029697
- Chan, K.Y., Zwieten, L.V., Meszaros, I., Downie, A., Joseph, S., 2008. Agronomic values of green-waste biochar as a soil amendment. *Soil Res.* 45, 629–634. doi:10.1071/SR07109
- Chang, C.-F., Chang, C.-Y., Hsu, K.-E., Lee, S.-C., Höll, W., 2008. Adsorptive removal of the pesticide methomyl using hypercrosslinked polymers. *J. Hazard. Mater.* 155, 295–304. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.057
- Chen, B., Chen, Z., 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere* 76, 127–133. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.02.004
- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., 2008. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5137–5143. doi:10.1021/es8002684
- Cho, Y.-M., Ghosh, U., Kennedy, A.J., Grossman, A., Ray, G., Tomaszewski, J.E., Smithenry, D.W., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2009. Field Application of Activated Carbon Amendment for In-Situ Stabilization of Polychlorinated Biphenyls in Marine Sediment. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3815–3823. doi:10.1021/es802931c
- Cho, Y.-M., Smithenry, D.W., Ghosh, U., Kennedy, A.J., Millward, R.N., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2007. Field methods for amending marine sediment with activated carbon and assessing treatment effectiveness. *Mar. Environ. Res.* 64, 541–555. doi:10.1016/j.marenvres.2007.04.006
- Cho, Y.-M., Werner, D., Choi, Y., Luthy, R.G., 2012. Long-term monitoring and modeling of the mass transfer of polychlorinated biphenyls in sediment following pilot-scale in-situ amendment with activated carbon. *J. Contam. Hydrol., Sorption and Transport Processes Affecting the Fate of Environmental Pollutants in the Subsurface* 129–130, 25–37. doi:10.1016/j.jconhyd.2011.09.009
- Choi, Y., Cho, Y.-M., Gala, W.R., Hoelen, T.P., Werner, D., Luthy, R.G., 2016a. Decision-making framework for the application of in-situ activated carbon amendment to sediment. *J. Hazard. Mater.* 306, 184–192. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.019
- Choi, Y., Cho, Y.-M., Luthy, R.G., 2014a. In Situ Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants in Sediments under Stagnant Contact with Activated Carbon. 1. Column Studies. *Environ. Sci. Technol.* 48, 1835–1842. doi:10.1021/es403335g
- Choi, Y., Cho, Y.-M., Luthy, R.G., Werner, D., 2016b. Predicted effectiveness of in-situ activated carbon amendment for field sediment sites with variable site- and compound-specific characteristics. *J. Hazard. Mater.* 301, 424–432. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.016

- Choi, Y., Cho, Y.-M., Werner, D., Luthy, R.G., 2014b. In Situ Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants in Sediments under Stagnant Contact with Activated Carbon. 2. Mass Transfer Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 48, 1843–1850. doi:10.1021/es404209v
- Chu, G.M., Jung, C.K., Kim, H.Y., Ha, J.H., Kim, J.H., Jung, M.S., Lee, S.J., Song, Y., Ibrahim, R.I.H., Cho, J.H., Lee, S.S., Song, Y.M., 2013a. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar as antibiotic alternatives on growth performance, immune responses and fecal microflora population in fattening pigs. *Anim. Sci. J.* 84, 113–120. doi:10.1111/j.1740-0929.2012.01045.x
- Chu, G.M., Kim, J.H., Kim, H.Y., Ha, J.H., Jung, M.S., Song, Y., Cho, J.H., Lee, S.J., Ibrahim, R.I.H., Lee, S.S., Song, Y.M., 2013b. Effects of bamboo charcoal on the growth performance, blood characteristics and noxious gas emission in fattening pigs. *J. Appl. Anim. Res.* 41, 48–55. doi:10.1080/09712119.2012.738219
- Coat, S., Monti, D., Legendre, P., Bouchon, C., Massat, F., Lepoint, G., 2011. Organochlorine pollution in tropical rivers (Guadeloupe): Role of ecological factors in food web bioaccumulation. *Environ. Pollut.* 159, 1692–1701. doi:10.1016/j.envpol.2011.02.036
- Cohn, W.J., Boylan, J.J., Blanke, R.V., Fariss, M.W., Howell, J.R., Guzelian, P.S., 1978. Treatment of chlordecone (Kepone) toxicity with cholestyramine. Results of a controlled clinical trial. *N. Engl. J. Med.* 298, 243–248.
- Collins, C.D., Mosquera-Vazquez, M., Gomez-Eyles, J.L., Mayer, P., Gouliarmou, V., Blum, F., 2013. Is there sufficient “sink” in current bioaccessibility determinations of organic pollutants in soils? *Environ. Pollut.* 181, 128–132. doi:10.1016/j.envpol.2013.05.053
- Commission of the European Communities, 2008. Commission Regulation (EC) No 839/2008 of 31 July 2008 amending Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards Annexes II, III and IV on maximum residue levels of pesticides in or on certain products, Regulation (EC).
- Cordier, S., Bouquet, E., Warembourg, C., Massart, C., Rouget, F., Kadhel, P., Bataille, H., Monfort, C., Boucher, O., Muckle, G., Multigner, L., 2015. Perinatal exposure to chlordecone, thyroid hormone status and neurodevelopment in infants: The Timoun cohort study in Guadeloupe (French West Indies). *Environ. Res.* 138, 271–278. doi:10.1016/j.envres.2015.02.021
- Cornelissen, G., Breedveld, G.D., Næs, K., Oen, A.M.P., Ruus, A., 2006. Bioaccumulation of native polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment by a polychaete and a gastropod: Freely dissolved concentrations and activated carbon amendment. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 2349–2355. doi:10.1897/06-026R.1
- Cornelissen, G., Elmquist Kruså, M., Breedveld, G.D., Eek, E., Oen, A.M.P., Arp, H.P.H., Raymond, C., Samuelsson, G., Hedman, J.E., Stokland, Ø., Gunnarsson, J.S., 2011. Remediation of Contaminated Marine Sediment Using Thin-Layer Capping with Activated Carbon—A Field Experiment in Trondheim Harbor, Norway. *Environ. Sci. Technol.* 45, 6110–6116. doi:10.1021/es2011397
- Dallaire, R., Muckle, G., Rouget, F., Kadhel, P., Bataille, H., Guldner, L., Seurin, S., Chajès, V., Monfort, C., Boucher, O., Pierre Thomé, J., Jacobson, S.W., Multigner, L., Cordier, S., 2012. Cognitive, visual, and motor development of 7-month-old Guadeloupean infants exposed to chlordecone. *Environ. Res.* 118, 79–85. doi:10.1016/j.envres.2012.07.006
- de Boer, J.H., Lippens, B.C., Linsen, B.G., Broekhoff, J.C.P., van den Heuvel, A., Osinga, T.J., 1966. The t-curve of multimolecular N₂-adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 21, 405–414. doi:10.1016/0095-8522(66)90006-7
- Delannoy, M., Rychen, G., Fournier, A., Jondreville, C., Feidt, C., 2014a. Effects of condensed organic matter on PCBs bioavailability in juvenile swine, an animal model for young children. *Chemosphere* 104, 105–112. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.072
- Delannoy, M., Schwarz, J., Fournier, A., Rychen, G., Feidt, C., 2014b. Effects of Standard Humic Materials on Relative Bioavailability of NDL-PCBs in Juvenile Swine. *PLoS ONE* 9, e115759. doi:10.1371/journal.pone.0115759
- Delannoy, M., Schwarz, J., Fournier, A., Rychen, G., Feidt, C., 2014c. Effects of Standard Humic Materials on Relative Bioavailability of NDL-PCBs in Juvenile Swine. *PLoS ONE* 9. doi:10.1371/journal.pone.0115759
- Denyes, M.J., Langlois, V.S., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2012. The use of biochar to reduce soil PCB bioavailability to *Cucurbita pepo* and *Eisenia fetida*. *Sci. Total Environ.* 437, 76–82. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.081

- Denyes, M.J., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2016. Bioavailability assessments following biochar and activated carbon amendment in DDT-contaminated soil. *Chemosphere* 144, 1428–1434. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.10.029
- Denyes, M.J., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2013. In situ application of activated carbon and biochar to PCB-contaminated soil and the effects of mixing regime. *Environ. Pollut.* 182, 201–208. doi:10.1016/j.envpol.2013.07.016
- Denys, S., Caboche, J., Feidt, C., Hazebrouck, B., Dor, F., Dabin, C., Floch-Barneaud, A., Tack, K., 2009. Oral bioavailability and bioaccessibility in humans of metals and metalloids from polluted soils: Definitions, measure protocols and international operational feedback [Bio-disponibilité et bioaccessibilité des métaux et métalloïdes des sols pollués pour la voie orale chez l'homme: Définitions, protocoles de mesure et retour d'expérience international]. *Environ. Risques Santé* 8, 433–438.
- Denys, S., Caboche, J., Tack, K., Rychen, G., Wragg, J., Cave, M., Jondreville, C., Feidt, C., 2012. In vivo validation of the unified barge method to assess the bioaccessibility of arsenic, antimony, cadmium, and lead in soils. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6252–6260. doi:10.1021/es3006942
- Ding, L., Snoeyink, V.L., Mariñas, B.J., Yue, Z., Economy, J., 2008. Effects of Powdered Activated Carbon Pore Size Distribution on the Competitive Adsorption of Aqueous Atrazine and Natural Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1227–1231. doi:10.1021/es0710555
- Donati, C., Drikas, M., Hayes, R., Newcombe, G., 1994. Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Res.* 28, 1735–1742. doi:10.1016/0043-1354(94)90245-3
- Dromard, C.R., Bodiguel, X., Lemoine, S., Bouchon-Navaro, Y., Reynal, L., Thouard, E., Bouchon, C., 2016. Assessment of the contamination of marine fauna by chlordecone in Guadeloupe and Martinique (Lesser Antilles). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 73–80. doi:10.1007/s11356-015-4732-z
- Dubuisson, C., Héraud, F., Leblanc, J.-C., Gallotti, S., Flamand, C., Blateau, A., Quenel, P., Volatier, J.-L., 2007. Impact of subsistence production on the management options to reduce the food exposure of the Martinican population to Chlordecone. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 49, 5–16. doi:10.1016/j.yrtph.2007.04.008
- Durimel, A., Altenor, S., Miranda-Quintana, R., Couespel Du Mesnil, P., Jauregui-Haza, U., Gadiou, R., Gaspard, S., 2013a. pH dependence of chlordecone adsorption on activated carbons and role of adsorbent physico-chemical properties. *Chem. Eng. J.* 229, 239–249. doi:10.1016/j.cej.2013.03.036
- Durimel, A., Altenor, S., Miranda-Quintana, R., Du Mesnil, P.C., Jauregui-Haza, U., Gadiou, R., Gaspard, S., 2013b. pH dependence of chlordecone adsorption on activated carbons and role of adsorbent physico-chemical properties. *Chem. Eng. J.* 229, 239–249.
- Egle Jr, J.L., Fernandez, S.B., Guzelian, P.S., Borzelleca, J.F., 1978. Distribution and excretion of chlordecone (kepone) in the rat. *Drug Metab. Dispos.* 6, 91–95.
- El-Hendawy, A.-N.A., Alexander, A.J., Andrews, R.J., Forrest, G., 2008. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 272–278. doi:10.1016/j.jaap.2008.04.006
- Endo, S., Grathwohl, P., Haderlein, S.B., Schmidt, T.C., 2009. LFERs for Soil Organic Carbon–Water Distribution Coefficients (KOC) at Environmentally Relevant Sorbate Concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3094–3100. doi:10.1021/es803157e
- Environmental availability of non-polar organic compounds -- Determination of the potential bioavailable fraction and the non-bioavailable fraction using a strong adsorbent or complexing agent (Draft International Standard No. ISO/DIS 16751:2015), 2015. , Soil quality. International Organization for Standardization.
- European Commission, 2006. Commission Regulation (EU) No 1881/2006 of 19 december 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (Text with EEA relevance). *Off. J. Eur. Union* 364, 5–24.
- Fadaei, H., Watson, A., Place, A., Connolly, J., Ghosh, U., 2015. Effect of PCB Bioavailability Changes in Sediments on Bioaccumulation in Fish. *Environ. Sci. Technol.* 49, 12405–12413. doi:10.1021/acs.est.5b03107
- Faroon, O., Kueberuwa, S., 1995. Toxicological Profile for Mirex and Chlordecone. ATSDR Agency Toxic Subst. Dis. Regist. 1–333.

- Fournier, A., Feidt, C., Lastel, M.-L., Archimede, H., Thome, J.-P., Mahieu, M., Rychen, G., 2017. Toxicokinetics of chlordecone in goats: Implications for risk management in French West Indies. *Chemosphere* 171, 564–570. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.12.054
- Fournier, A., Feidt, C., Travel, A., Bizec, B.L., Venisseau, A., Marchand, P., Jondreville, C., 2012. Relative bioavailability to laying hens of indicator polychlorobiphenyls present in soil. *Chemosphere* 88, 300–306. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.02.041
- French Ministry of Agriculture, 2015. DGAL/SDPAL/2015-266 (Instruction Technique No. N° NOR AGRG1507402N). French Ministry of Agriculture, Paris.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J Phys Chem* 57, 1100–1107.
- Fries, G.F., Marrow, G.S., Snow, P.A., 1982. Soil ingestion by swine as a route of contaminant exposure. *Environ. Toxicol. Chem.* 1, 201–204.
- Gamboa-Carballo, J.J., Melchor-Rodríguez, K., Hernández-Valdés, D., Enriquez-Victorero, C., Montero-Alejo, A.L., Gaspard, S., Jáuregui-Haza, U.J., 2016. Theoretical study of chlordecone and surface groups interaction in an activated carbon model under acidic and neutral conditions. *J. Mol. Graph. Model.* 65, 83–93. doi:10.1016/j.jmgm.2016.02.008
- Gaspard, S., Durimel, A., Passé-Coutrin, T., Jeanne-Rose, V., 2014. Activated carbons from *plantae* and marine biomass for water treatment, in: Gaspard, Sarra, Ncibi, C. (Eds.), *Biomass for Sustainable Applications—Energy Production and Storage and Pollution Remediation*, Green Chemistry Series Book. *in press*, United Kingdom.
- George, S., King, L., Claxton, L., 1986. High-Performance Liquid-Chromatography Separation of Chlordecone and Its Metabolites. *Chromatographia* 22, 165–167. doi:10.1007/BF02257320
- Ghosh, U., Luthy, R.G., Cornelissen, G., Werner, D., Menzie, C.A., 2011. In-situ Sorbent Amendments: A New Direction in Contaminated Sediment Management. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1163–1168. doi:10.1021/es102694h
- Ghosh, U., Menzie, C., 2012. Pilot-scale research of novel amendment delivery for in-situ sediment remediation. Final progress report. Grant 5R01ES16182. Submitted to NIEHS Superfund Research Program. August. [cited 2014 April]. Available from http://tools.niehs.nih.gov/srp/programs/Program_detail.cfm?Project_ID=R01ES16182.
- Gomez-Eyles, J.L., Yupanqui, C., Beckingham, B., Riedel, G., Gilmour, C., Ghosh, U., 2013. Evaluation of biochars and activated carbons for in situ remediation of sediments impacted with organics, mercury, and methylmercury. *Environ. Sci. Technol.* 47, 13721–13729. doi:10.1021/es403712q
- Gouliarmou, V., Collins, C.D., Christiansen, E., Mayer, P., 2013. Sorptive Physiologically Based Extraction of Contaminated Solid Matrices: Incorporating Silicone Rod As Absorption Sink for Hydrophobic Organic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 47, 941–948. doi:10.1021/es303165u
- Gu, J., Zhou, W., Jiang, B., Wang, L., Ma, Y., Guo, H., Schulin, R., Ji, R., Evangelou, M.W.H., 2016. Effects of biochar on the transformation and earthworm bioaccumulation of organic pollutants in soil. *Chemosphere* 145, 431–437. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.11.106
- Guldner, L., Multigner, L., Héraud, F., Monfort, C., Pierre Thomé, J., Giusti, A., Kadhel, P., Cordier, S., 2010. Pesticide exposure of pregnant women in Guadeloupe: Ability of a food frequency questionnaire to estimate blood concentration of chlordecone. *Environ. Res.* 110, 146–151. doi:10.1016/j.envres.2009.10.015
- Guo, J., Chen, B., 2014. Insights on the Molecular Mechanism for the Recalcitrance of Biochars: Interactive Effects of Carbon and Silicon Components. *Environ. Sci. Technol.* 48, 9103–9112. doi:10.1021/es405647e
- Gupta, B.S., Curran, M., Hasan, S., Ghosh, T.K., 2009. Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *J. Environ. Manage.* 90, 954–960. doi:10.1016/j.jenvman.2008.02.012
- Haas, T.J., Nimlos, M.R., Donohoe, B.S., 2009. Real-Time and Post-reaction Microscopic Structural Analysis of Biomass Undergoing Pyrolysis. *Energy Fuels* 23, 3810–3817. doi:10.1021/ef900201b
- Hale, S.E., Arp, H.P.H., Kupryianchyk, D., Cornelissen, G., 2016. A synthesis of parameters related to the binding of neutral organic compounds to charcoal. *Chemosphere* 144, 65–74. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.08.047
- Hale, S.E., Werner, D., 2010. Modeling the Mass Transfer of Hydrophobic Organic Pollutants in Briefly and Continuously Mixed Sediment after Amendment with Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3381–3387. doi:10.1021/es903582n

- Hamadi, N.K., Swaminathan, S., Chen, X.D., 2004. Adsorption of Paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires. *J. Hazard. Mater.* 112, 133–141. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.04.011
- Hameed, B.H., Salman, J.M., Ahmad, A.L., 2009. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *J. Hazard. Mater.* 163, 121–126. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.069
- Han, L., Sun, K., Jin, J., Wei, X., Xia, X., Wu, F., Gao, B., Xing, B., 2014. Role of Structure and Microporosity in Phenanthrene Sorption by Natural and Engineered Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11227–11234. doi:10.1021/es5022087
- Harvey, O.R., Herbert, B.E., Kuo, L.-J., Louchouart, P., 2012. Generalized Two-Dimensional Perturbation Correlation Infrared Spectroscopy Reveals Mechanisms for the Development of Surface Charge and Recalcitrance in Plant-Derived Biochars. *Environ. Sci. Technol.* 46, 10641–10650. doi:10.1021/es302971d
- Hernandez-Ramirez, O., Holmes, S.M., 2008. Novel and modified materials for wastewater treatment applications. *J. Mater. Chem.* 18, 2751–2761. doi:10.1039/B716941H
- Hilber, I., Bucheli, T.D., 2010. Activated Carbon Amendment to Remediate Contaminated Sediments and Soils: A Review. *Glob. Nest J.* 12, 305–317.
- Hobani, A.I., 1998. Rheological behaviour of date-water concentrates. *J. Food Eng.* 36, 349–357. doi:10.1016/S0260-8774(98)00049-1
- Hussein, F.H., Halbus, A.F., Lafta, A.J., Athab, Z.H., 2015. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Iraqi Khestawy Date Palm. *J. Chem.* 295748. doi:10.1155/2015/295748
- ISO, 2008. 17402:2008. Qual. Sol-Lignes Directrices Pour Sélection L'application Méthodes D'évaluation Biodisponibilité Contam. Dans Sol Matér. Sol» Geneva Switz.
- Israelachvili, J., 2011. Intermolecular and Surface Forces - 3rd Edition [WWW Document]. URL <https://www.elsevier.com/books/intermolecular-and-surface-forces/israelachvili/978-0-12-391927-4> (accessed 12.16.16).
- Jakob, L., Hartnik, T., Henriksen, T., Elmquist, M., Brändli, R.C., Hale, S.E., Cornelissen, G., 2012. PAH-sequestration capacity of granular and powder activated carbon amendments in soil, and their effects on earthworms and plants. *Chemosphere* 88, 699–705. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.03.080
- James, K., Peters, R.E., Laird, B.D., Ma, W.K., Wickstrom, M., Stephenson, G.L., Siciliano, S.D., 2011. Human exposure assessment: A case study of 8 PAH contaminated soils using in vitro digestors and the juvenile swine model. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4586–4593.
- Jantunen, A.P.K., Koelmans, A.A., Jonker, M.T.O., 2010. Modeling polychlorinated biphenyl sorption isotherms for soot and coal. *Environ. Pollut.* 158, 2672–2678. doi:10.1016/j.envpol.2010.04.022
- Jondreville, C., Bouveret, C., Lesueur-Jannoyer, M., Rychen, G., Feidt, C., 2013a. Relative bioavailability of tropical volcanic soil-bound chlordecone in laying hens (*Gallus domesticus*). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 292–299. doi:10.1007/s11356-012-1010-1
- Jondreville, C., Bouveret, C., Lesueur-Jannoyer, M., Rychen, G., Feidt, C., 2013b. Relative bioavailability of tropical volcanic soil-bound chlordecone in laying hens (*Gallus domesticus*). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 292–299. doi:10.1007/s11356-012-1010-1
- Jondreville, C., Fournier, A., Mahieu, M., Feidt, C., Archimède, H., Rychen, G., 2014a. Kinetic study of chlordecone orally given to laying hens (*Gallus domesticus*). *Chemosphere* 114, 275–281. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.05.008
- Jondreville, C., Lavigne, A., Jurjanz, S., Dalibard, C., Liabeuf, J.-M., Clostre, F., Lesueur-Jannoyer, M., 2014b. Contamination of free-range ducks by chlordecone in Martinique (French West Indies): A field study. *Sci. Total Environ.* 493, 336–341. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.083
- Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., 2002. Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls to Soot and Soot-like Materials in the Aqueous Environment: Mechanistic Considerations. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3725–3734. doi:10.1021/es020019x
- Jurjanz, S., Collas, C., Lastel, M.L., Godard, X., Archimède, H., Rychen, G., Mahieu, M., Feidt, C., 2017. Evaluation of soil intake by growing Creole young bulls in common grazing systems in humid tropical conditions. *animal* 11, 1363–1371. doi:10.1017/S1751731116002755

- Jurjanz, S., Feidt, C., Pérez-Prieto, L.A., Ribeiro Filho, H.M.N., Rychen, G., Delagarde, R., 2012. Soil intake of lactating dairy cows in intensive strip grazing systems. *Animal* 6, 1350–1359. doi:10.1017/S1751731111002734
- Jurjanz, S., Germain, K., Dziurla, M.A., Juin, H., Jondreville, C., 2014a. Use of acid-insoluble ash and n-alkanes as markers of soil and plant ingestion by chickens. *Anim. Feed Sci. Technol.* 188, 92–101. doi:10.1016/j.anifeedsci.2013.11.004
- Jurjanz, S., Germain, K., Juin, H., Jondreville, C., 2015. Plant and soil intake by organic broilers reared in tree- or grass-covered plots as determined by means of n-alkanes and of acid-insoluble ash. *animal* 9, 888–898. doi:10.1017/S1751731114002870
- Jurjanz, S., Jondreville, C., Fournier, A., Lerch, S., Rychen, G., Feidt, C., 2016. Transfer of Chlordecone from the Environment to Animal-Derived Products, in: *Crisis Management of Chronic Pollution, Urbanization, Industrialization, and the Environment*. CRC Press, pp. 143–160. doi:10.1201/9781315369440-12
- Jurjanz, S., Jondreville, C., Mahieu, M., Fournier, A., Archimède, H., Rychen, G., Feidt, C., 2014b. Relative bioavailability of soil-bound chlordecone in growing lambs. *Environ. Geochem. Health* 36, 911–917. doi:10.1007/s10653-014-9608-5
- Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M., 2010. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44, 1247–1253. doi:10.1021/es9031419
- Kercher, A.K., Nagle, D.C., 2003. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. *Carbon* 41, 15–27. doi:10.1016/S0008-6223(02)00261-0
- Kleineidam, S., Schüth, C., Grathwohl, P., 2002. Solubility-Normalized Combined Adsorption-Partitioning Sorption Isotherms for Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4689–4697. doi:10.1021/es010293b
- Knetzig, E., Thomson, B.M., Hruday, S.E., 1986. Competitive activated carbon adsorption of phenolic compounds. *Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys.* 12, 281–299. doi:10.1016/0143-148X(86)90016-9
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M., 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.* 96, 1518–1521. doi:10.1016/j.biortech.2004.12.005
- Koelmans, A.A., Jonker, M.T.O., Cornelissen, G., Bucheli, T.D., Van Noort, P.C.M., Gustafsson, Ö., 2006. Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere* 63, 365–377. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.08.034
- Koelmans, A.A., Kaag, K., Sneekes, A., Peeters, E.T.H.M., 2009. Triple Domain in Situ Sorption Modeling of Organochlorine Pesticides, Polychlorobiphenyls, Polyaromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dibenzop-Dioxins, and Polychlorinated Dibenzofurans in Aquatic Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8847–8853. doi:10.1021/es9021188
- Koltowski, M., Hilber, I., Bucheli, T.D., Charmas, B., Skubiszewska-Zięba, J., Oleszczuk, P., 2017. Activated biochars reduce the exposure of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrially contaminated soils. *Chem. Eng. J.* 310, Part 1, 33–40. doi:10.1016/j.cej.2016.10.065
- Koltowski, M., Hilber, I., Bucheli, T.D., Oleszczuk, P., 2016. Effect of steam activated biochar application to industrially contaminated soils on bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and ecotoxicity of soils. *Sci. Total Environ.* 566–567, 1023–1031. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.114
- Ku, H.H., 1966. Notes on the use of propagation of error formulas. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 70.
- Kupryianchyk, D., Hale, S., Zimmerman, A.R., Harvey, O., Rutherford, D., Abiven, S., Knicker, H., Schmidt, H.-P., Rumpel, C., Cornelissen, G., 2016. Sorption of hydrophobic organic compounds to a diverse suite of carbonaceous materials with emphasis on biochar. *Chemosphere* 144, 879–887. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.09.055
- Kupryianchyk, D., Rakowska, M.I., Grotenhuis, J.T.C., Koelmans, A.A., 2012. In situ sorption of hydrophobic organic compounds to sediment amended with activated carbon. *Environ. Pollut., Mercury in the Laurentian Great Lakes Region* 161, 23–29. doi:10.1016/j.environpol.2011.09.043
- Lagarrigue, M., Lavigne, R., Tabet, E., Genet, V., Thomé, J.-P., Rondel, K., Guével, B., Multigner, L., Samson, M., Pineau, C., 2014. Localization and in Situ Absolute Quantification of Chlordecone in the Mouse Liver by MALDI Imaging. *Anal. Chem.* 86, 5775–5783. doi:10.1021/ac500313s

- Langlois, V.S., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2011. Activated Carbon Immobilizes Residual Polychlorinated Biphenyls in Weathered Contaminated Soil. *J. Environ. Qual.* 40, 1130–1134. doi:10.2134/jeq2010.0481
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295. doi:10.1021/ja02268a002
- Larsson, P., 1985. Contaminated sediments of lakes and oceans act as sources of chlorinated hydrocarbons for release to water and atmosphere. *Nature* 317, 347–349. doi:10.1038/317347a0
- Lattao, C., Cao, X., Mao, J., Schmidt-Rohr, K., Pignatello, J.J., 2014. Influence of Molecular Structure and Adsorbent Properties on Sorption of Organic Compounds to a Temperature Series of Wood Chars. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4790–4798. doi:10.1021/es405096q
- Le Déaut, J.-Y., Procaccia, C., 2009. Impacts de l'utilisation de la chlordécone et des pesticides aux Antilles : bilan et perspectives d'évolution. Sénat.
- Lebo, J.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Cranor, W.L., Ho, K.T., 2003. Comparisons of coarse and fine versions of two carbons for reducing the bioavailabilities of sediment-bound hydrophobic organic contaminants. *Chemosphere* 50, 1309–1317. doi:10.1016/S0045-6535(02)00817-2
- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D., 2011. Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biol. Biochem.*, 19th International Symposium on Environmental Biogeochemistry 43, 1812–1836. doi:10.1016/j.soilbio.2011.04.022
- Lei, O., Zhang, R., 2013. Effects of biochars derived from different feedstocks and pyrolysis temperatures on soil physical and hydraulic properties. *J. Soils Sediments* 13, 1561–1572. doi:10.1007/s11368-013-0738-7
- Levillain, J., Cattan, P., Colin, F., Voltz, M., Cabidoche, Y.-M., 2012a. Analysis of environmental and farming factors of soil contamination by a persistent organic pollutant, chlordecone, in a banana production area of French West Indies. *Agric. Ecosyst. Environ.* 159, 123–132. doi:10.1016/j.agee.2012.07.005
- Levillain, J., Cattan, P., Colin, F., Voltz, M., Cabidoche, Y.-M., 2012b. Analysis of environmental and farming factors of soil contamination by a persistent organic pollutant, chlordecone, in a banana production area of French West Indies. *Agric. Ecosyst. Environ.* 159, 123–132. doi:10.1016/j.agee.2012.07.005
- Littell, R.C., Henry, P.R., Lewis, A.J., Ammerman, C.B., 1997. Estimation of relative bioavailability of nutrients using SAS procedures. *J. Anim. Sci.* 75, 2672–2683.
- Mahalakshmi, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2007. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. *J. Hazard. Mater.* 143, 240–245. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.008
- Maldonado, M.I., Malato, S., Pérez-Estrada, L.A., Gernjak, W., Oller, I., Doménech, X., Peral, J., 2006. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. *J. Hazard. Mater.* 138, 363–369. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.058
- Matolcsy, G., Nádasy, M., Andriska, V. (Eds.), 1988. *Pesticide Chemistry*. Elsevier.
- Mekuria, W., Noble, A., 2013. The Role of Biochar in Ameliorating Disturbed Soils and Sequestering Soil Carbon in Tropical Agricultural Production Systems. *Appl. Environ. Soil Sci.* 2013, 10. doi:10.1155/2013/354965
- Millward, R.N., Bridges, T.S., Ghosh, U., Zimmerman, J.R., Luthy, R.G., 2005. Addition of Activated Carbon to Sediments to Reduce PCB Bioaccumulation by a Polychaete (*Neanthes arenaceodentata*) and an Amphipod (*Leptocheirus plumulosus*). *Environ. Sci. Technol.* 39, 2880–2887. doi:10.1021/es048768x
- Mimmo, T., Panzacchi, P., Baratieri, M., Davies, C.A., Tonon, G., 2014. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus × giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass Bioenergy* 62, 149–157. doi:10.1016/j.biombioe.2014.01.004
- Multigner, L., Kadhel, P., Rouget, F., Blanchet, P., Cordier, S., 2016. Chlordecone exposure and adverse effects in French West Indies populations. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23, 3–8. doi:10.1007/s11356-015-4621-5
- Multigner, L., Ndong, J.R., Giusti, A., Romana, M., Delacroix-Maillard, H., Cordier, S., Jégou, B., Thome, J.P., Blanchet, P., 2010. Chlordecone Exposure and Risk of Prostate Cancer. *J. Clin. Oncol.* 28, 3457–3462. doi:10.1200/JCO.2009.27.2153

- Murthy, H.M.R., Manonmani, H.K., 2007. Aerobic degradation of technical hexachlorocyclohexane by a defined microbial consortium. *J. Hazard. Mater.* 149, 18–25. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.03.053
- Muthanna, J.A., 2011. Preparation of activated carbons from date stones by chemical activation method using FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. *J. Eng.* 17, 1007–1022.
- Nancib, N., Ghoul, M., Larous, L., Nancib, A., Adimi, L., Remmal, M., Boudrant, J., 1999. Use of date products in production of the thermophilic dairy starter strain *Streptococcus thermophilus*. *Bioresour. Technol.* 67, 291–295. doi:10.1016/S0960-8524(98)00115-1
- Nancib, N., Nancib, A., Boudrant, J., 1997. Use of waste date products in the fermentative formation of baker's yeast biomass by *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresour. Technol.* 60, 67–71. doi:10.1016/S0960-8524(97)00004-7
- Newcombe, G., Hayes, R., Drikas, M., 1993. Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 78, 65–71. doi:10.1016/0927-7757(93)80311-2
- Nguyen, T.H., Cho, H.-H., Poster, D.L., Ball, W.P., 2007. Evidence for a Pore-Filling Mechanism in the Adsorption of Aromatic Hydrocarbons to a Natural Wood Char. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1212–1217. doi:10.1021/es0617845
- Novak, J.M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J.W., Steiner, C., Das, K.C., Ahmedna, M., Rehrh, D., Watts, D.W., Busscher, W.J., 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Ann. Environ. Sci.* 3, 195–206.
- OECD, 1984. Test n° 207 earthworm acute toxicity test, in: Section 4: Effects on Biotic Systems, Guideline for Testing of Chemicals. OECD Publishing, Paris.
- Pastor-Villegas, J., Pastor-Valle, J.F., Rodríguez, J.M.M., García, M.G., 2006. Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76, 103–108. doi:10.1016/j.jaap.2005.08.002
- Patmont, C.R., Ghosh, U., LaRosa, P., Menzie, C.A., Luthy, R.G., Greenberg, M.S., Cornelissen, G., Eek, E., Collins, J., Hull, J., Hjartland, T., Glaza, E., Bleiler, J., Quadrini, J., 2015. In situ sediment treatment using activated carbon: A demonstrated sediment cleanup technology. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 11, 195–207. doi:10.1002/ieam.1589
- Paul, P., Ghosh, U., 2011a. Influence of activated carbon amendment on the accumulation and elimination of PCBs in the earthworm *Eisenia fetida*. *Environ. Pollut.* 159, 3763–3768. doi:10.1016/j.envpol.2011.07.025
- Paul, P., Ghosh, U., 2011b. Influence of activated carbon amendment on the accumulation and elimination of PCBs in the earthworm *Eisenia fetida*. *Environ. Pollut.* 159, 3763–3768. doi:10.1016/j.envpol.2011.07.025
- Perelo, L.W., 2010a. Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments. *J. Hazard. Mater.* 177, 81–89. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.090
- Perelo, L.W., 2010b. Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments. *J. Hazard. Mater.* 177, 81–89. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.090
- Phan, N.H., Rio, S., Faur, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P., Nguyen, T.H., 2006. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon, Carbon for Energy Storage and Environment Protection* 44, 2569–2577. doi:10.1016/j.carbon.2006.05.048
- Pignatello, J.J., Xing, B., 1996. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1–11. doi:10.1021/es940683g
- Precht, E., Huettel, M., 2004. Rapid wave-driven advective pore water exchange in a permeable coastal sediment. *J. Sea Res.* 51, 93–107. doi:10.1016/j.seares.2003.07.003
- Rakowska, M. i., Kupryianchyk, D., Harmsen, J., Grotenhuis, T., Koelmans, A. a., 2012. In situ remediation of contaminated sediments using carbonaceous materials. *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 693–704. doi:10.1002/etc.1763
- Rana, V.K., Kissner, R., Jauregui-Haza, U., Gaspard, S., Levalois-Grützmacher, J., 2017. Enhanced chlordecone (Kepone) removal by FeO-nanoparticles loaded on activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* doi:10.1016/j.jece.2017.01.039
- Roberts, K.G., Gloy, B.A., Joseph, S., Scott, N.R., Lehmann, J., 2010. Life Cycle Assessment of Biochar Systems: Estimating the Energetic, Economic, and Climate Change Potential. *Environ. Sci. Technol.* 44, 827–833. doi:10.1021/es902266r

- Rocha, C., 2000. Density-driven convection during flooding of warm, permeable intertidal sediments: the ecological importance of the convective turnover pump. *J. Sea Res.* 43, 1–14. doi:10.1016/S1385-1101(00)00002-2
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2005. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons.
- Seurin, S., Rouget, F., Reninger, J.-C., Gillot, N., Loynet, C., Cordier, S., Multigner, L., Leblanc, J.-C., Volatier, J.-L., Héraud, F., 2012. Dietary exposure of 18-month-old Guadeloupean toddlers to chlordecone. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 63, 471–479. doi:10.1016/j.yrtph.2012.05.009
- Shafer, D.S., Zhang, Z., 2013. *Introductory statistics*. Saylor.org Academy.
- Sing, K.S.W., 1982. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure Appl. Chem.* 54, 2201–2218. doi:10.1351/pac198254112201
- Sobiesiak, M., Gawdzik, B., Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., 2006. Polymer-Based Carbon Adsorbents Obtained from Copolymer of 4,4'-Bis(maleimidodiphenyl)methane and Divinylbenzene for Use in SPE. *Chromatographia* 64, 1–7. doi:10.1365/s10337-006-0798-6
- Soine, P.J., Blanke, R.V., Guzelian, P.S., Schwartz, C.C., 1982. Preferential binding of chlordecone to the protein and high density lipoprotein fractions of plasma from humans and other species. *J. Toxicol. Environ. Health* 9, 107–118.
- Sparrevik, M., Saloranta, T., Cornelissen, G., Eek, E., Fet, A.M., Breedveld, G.D., Linkov, I., 2011. Use of Life Cycle Assessments To Evaluate the Environmental Footprint of Contaminated Sediment Remediation. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4235–4241. doi:10.1021/es103925u
- Sun, J., He, F., Pan, Y., Zhang, Z., 2017. Effects of pyrolysis temperature and residence time on physicochemical properties of different biochar types. *Acta Agric. Scand. Sect. B — Soil Plant Sci.* 67, 12–22. doi:10.1080/09064710.2016.1214745
- Sun, X., Ghosh, U., 2008. The effect of activated carbon on partitioning, desorption, and biouptake of native polychlorinated biphenyls in four freshwater sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 2287–2295. doi:10.1897/08-020.1
- Thompson, J.M., Hsieh, C.-H., Hoelen, T.P., Weston, D.P., Luthy, R.G., 2016. Measuring and Modeling Organochlorine Pesticide Response to Activated Carbon Amendment in Tidal Sediment Mesocosms. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4769–4777. doi:10.1021/acs.est.5b05669
- Thompson, K.A., Shimabuku, K.K., Kearns, J.P., Knappe, D.R.U., Summers, R.S., Cook, S.M., 2016. Environmental Comparison of Biochar and Activated Carbon for Tertiary Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 50, 11253–11262. doi:10.1021/acs.est.6b03239
- Tomaszewski, J.E., Werner, D., Luthy, R.G., 2007. Activated carbon amendment as a treatment for residual ddt in sediment from a superfund site in San Francisco Bay, Richmond, California, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 2143–2150. doi:10.1897/07-179R.1
- Travel, A., François, M.L., Mika, A., Hallouis, J.L., Jurjanz, S., Lessire, M., Nys, Y., Huang, Y., Jondreville, C., 2014. Ingestion de sol par les poules pondeuses. *TeMA Tech. Marchés Avic.* 22–28.
- Uchimiya, M., Orlov, A., Ramakrishnan, G., Sistani, K., 2013. In situ and ex situ spectroscopic monitoring of biochar's surface functional groups. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 102, 53–59. doi:10.1016/j.jaap.2013.03.014
- Vijay Kumar, R., 2016. Synthesis of new and modified activated carbon for the adsorption of persistent organic pollutant (chlordecone) from water.
- Wang, F., Ji, R., Jiang, Z., Chen, W., 2014. Species-dependent effects of biochar amendment on bioaccumulation of atrazine in earthworms. *Environ. Pollut.* 186, 241–247. doi:10.1016/j.envpol.2013.12.012
- Wang, F., Ren, X., Sun, H., Ma, L., Zhu, H., Xu, J., 2016. Sorption of polychlorinated biphenyls onto biochars derived from corn straw and the effect of propranolol. *Bioresour. Technol.* 219, 458–465. doi:10.1016/j.biortech.2016.08.006
- Wang, T.-T., Cheng, J., Liu, X.-J., Jiang, W., Zhang, C.-L., Yu, X.-Y., 2012. Effect of biochar amendment on the bioavailability of pesticide chlorantraniliprole in soil to earthworm. *Eco-toxicol. Environ. Saf.* 83, 96–101. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.06.012
- Wang, Z., Han, L., Sun, K., Jin, J., Ro, K.S., Libra, J.A., Liu, X., Xing, B., 2016. Sorption of four hydrophobic organic contaminants by biochars derived from maize straw, wood dust and

- swine manure at different pyrolytic temperatures. *Chemosphere* 144, 285–291. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.08.042
- Weber, T.W., Chakravorti, R.K., 1974. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE J.* 20, 228–238. doi:10.1002/aic.690200204
- Werner, D., Ghosh, U., Luthy, R.G., 2006. Modeling Polychlorinated Biphenyl Mass Transfer after Amendment of Contaminated Sediment with Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4211–4218. doi:10.1021/es052215k
- Werner, D., Higgins, C.P., Luthy, R.G., 2005. The sequestration of PCBs in Lake Hartwell sediment with activated carbon. *Water Res.* 39, 2105–2113. doi:10.1016/j.watres.2005.03.019
- Wittsiepe, J., Erlenkämper, B., Welge, P., Hack, A., Wilhelm, M., 2007. Bioavailability of PCDD/F from contaminated soil in young Goettingen minipigs. *Chemosphere* 67, S355–S364. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.129
- Woignier, T., Clostre, F., Fernandes, P., Soler, A., Rangon, L., Sastre-Conde, M.I., Jannoyer, M.L., 2017. The pesticide chlordecone is trapped in the tortuous mesoporosity of allophane clays. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–12.
- Woignier, T., Fernandes, P., Jannoyer-Lesueur, M., Soler, A., 2012. Sequestration of chlordecone in the porous structure of an andosol and effects of added organic matter: an alternative to decontamination. *Eur. J. Soil Sci.* 63, 717–723. doi:10.1111/j.1365-2389.2012.01471.x
- Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehmann, J., Joseph, S., 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nat. Commun.* 1, 56.
- Wragg, J., Cave, M., Basta, N., Brandon, E., Casteel, S., Denys, S., Gron, C., Oomen, A., Reimer, K., Tack, K., others, 2011. An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Sci. Total Environ.* 409, 4016–4030.
- Xiao, X., Chen, Z., Chen, B., 2016. H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of biochars derived from diverse precursory materials. *Sci. Rep.* 6, 22644. doi:10.1038/srep22644
- Xie, T., Reddy, K.R., Wang, C., Yargicoglu, E., Spokas, K., 2015. Characteristics and Applications of Biochar for Environmental Remediation: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45, 939–969. doi:10.1080/10643389.2014.924180
- Xu, T., Lou, L., Luo, L., Cao, R., Duan, D., Chen, Y., 2012. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. *Sci. Total Environ.* 414, 727–731. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.11.005
- Yavari, S., Malakahmad, A., Sapari, N.B., 2015. Biochar efficiency in pesticides sorption as a function of production variables—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 13824–13841. doi:10.1007/s11356-015-5114-2
- Yehya, S., Delannoy, M., Fournier, A., Baroudi, M., Rychen, G., Feidt, C., 2017. Activated carbon, a useful medium to bind chlordecone in soil and limit its transfer to growing goat kids. *PLOS ONE* 12, e0179548. doi:10.1371/journal.pone.0179548
- Zeng, Y.-H., Luo, X.-J., Yu, L.-H., Chen, H.-S., Wu, J.-P., Chen, S.-J., Mai, B.-X., 2013. Using Compound-Specific Stable Carbon Isotope Analysis to Trace Metabolism and Trophic Transfer of PCBs and PBDEs in Fish from an e-Waste Site, South China. *Environ. Sci. Technol.* 47, 4062–4068. doi:10.1021/es304558y
- Zhu, D., Kwon, S., Pignatello, J.J., 2005. Adsorption of Single-Ring Organic Compounds to Wood Charcoals Prepared under Different Thermochemical Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3990–3998. doi:10.1021/es050129e
- Zhu, D., Pignatello, J.J., 2005. Characterization of Aromatic Compound Sorptive Interactions with Black Carbon (Charcoal) Assisted by Graphite as a Model. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2033–2041. doi:10.1021/es0491376
- Zimmerman, J.R., Ghosh, U., Millward, R.N., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2004. Addition of carbon sorbents to reduce PCB and PAH bioavailability in marine sediments: Physicochemical tests. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5458–5464.
- Zimmerman, J.R., Werner, D., Ghosh, U., Millward, R.N., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2005. Effects of dose and particle size on activated carbon treatment to sequester polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 1594–1601. doi:10.1897/04-368R.1

RÉSUMÉ

La contamination des sols agricoles par la chlordécone menace la durabilité de l'élevage de plein air aux Antilles. Afin de maintenir ce dernier tout en protégeant les consommateurs de denrées animales d'origine terrestre, plusieurs stratégies sont étudiées. Ces travaux de thèse sont focalisés sur l'une d'entre elles qui consiste à séquestrer la chlordécone afin de réduire significativement sa biodisponibilité pour l'animal. La démarche expérimentale a été réalisée par étape, elle s'appuie sur trois piliers : des matières séquestrantes carbonées de type bio-char ou charbon activé, l'utilisation de sols artificiels et sur le concept de biodisponibilité relative pour évaluer les performances de séquestration. Les essais conduits avec du charbon activé (à base de noyaux de dattes, de coco ou de lignite) ont montré une séquestration de la chlordécone en milieu aqueux ou chez l'animal, mais pour ce dernier cela ne fonctionne que si la chlordécone et la matrice séquestrante ont eu un temps de contact prolongé (ou matura-tion) avec l'ingestion par l'animal. Ces résultats montrent l'intérêt d'une séquestration in situ, à savoir directement dans le sol contaminé susceptible d'être ingéré par les animaux. Comme le charbon activé a un coût élevé, des matières carbonées a priori moins coûteuses ont été testées : des biochars à base de diverses essences de bois. Ces biochars produits à deux températures de pyrolyse (500 et 700°C) ont été caractérisés d'un point de vue physique (porosi-té) et sélectionnés via un test in vitro de disponibilité environnementale. Les tests in vivo (sur porcelets) n'ont pas montré que ces biochars sélectionnés étaient aptes à séquestrer effica-cement la chlordécone, puisque la biodisponibilité relative n'était pas différente de un (réfê-rence = sol standard sans matière organique). La présence de tourbe dans le sol artificiel ne s'oppose pas au piégeage par les matrices carbonées exogènes. Le test in vitro utilisé et le test in vivo donnent des tendances équivalentes de réduction de la biodisponibilité relative, ce qui est intéressant dans une logique de validation du test in vitro. Ces résultats positifs mon-trent que la stratégie de séquestration par des matériaux hautement carbonés est possible, requiert des propriétés de microporosité et d'accès aux pores proches de celles d'un charbon activé, mais contingents des conditions expérimentales mises en œuvre ils doivent être pour-suivis et validés sur des sols dits naturels.

Mot Clés : Polluants Organiques Persistants, Substances Séquestrantes, Biodisponibilité, Char-bons Actifs, Bio-chars

Titre : Modulation de l'absorption intestinale de la chlordécone (CLD) par l'utilisation de substances séquestrantes. Appliaction à l'élevage en zones contaminées.

ABSTRACT

The contamination of agricultural soils by chlordecone threatens the sustainability of outdoor farming in the West Indies. In order to maintain the latter while protecting consumers of ter-restrial animal products, several strategies are being stud-ied. This thesis is focused on one of them which consists of sequestering chlordecone in order to significantly reduce its bioavail-ability for the animal. The experimental approach was carried out in stages, based on three pillars: biochar or activated carbon as sequestering materials, the use of artificial soils and the concept of relative bioavailability to assess sequestration performance. Tests conducted with activated charcoal (based on dates kernels, coconut or lignite) have shown that chlor-decone is sequestered in an aqueous medium or in animals, but for the latter it only works if chlordecone and sequestering matrix had a prolonged contact time (or maturation) with in-gestion by the animal. These results show the interest of in situ sequestration, ie directly in the contaminated soil likely to be ingested by the animals. As activated charcoal has a high cost, a priori less expensive carbonaceous materials have been tested: biochars based on various wood species. These biochars produced at two pyrolysis temperatures (500 and 700 ° C) were characterized from a physical point of view (porosity) and selected via an in vitro environmental availability test. In vivo tests (on piglets) did not show that these selected bio-chars were able to effectively sequester chlordecone, since the relative bioavailability was not dif-ferent from one (reference = standard soil without organic matter). The presence of peat in the artificial soil does not prevent trapping by exogenous carbonaceous matrices. The in vitro test used and the in vivo test give equivalent tendencies to reduce the relative bioa-vailability, which is interesting in a logic of validation of the in vitro test. These positive re-sults show that the strategy of sequestration by highly carbonaceous materials is possible, requires properties of mi-croporosity and access to pores close to those of an activated car-bon, but contingent on the experimental conditions implemented, they must be continued and validated on natural soils.

Keywords : Persistent Organic Pollutants, Sequestering substances, Bioavailability, Activated Carbons, Biochars

Title : Modulation of intestinal absorption of chlordecone (CLD) using sequestering substances. Application on contaminated zones breed.