



HAL
open science

Étude des déterminants biologiques de l'absorption de la chlordécone par la plante

Yohan Liber

► **To cite this version:**

Yohan Liber. Étude des déterminants biologiques de l'absorption de la chlordécone par la plante. Toxicologie végétale et mycotoxicologie. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSET010 . tel-03258762

HAL Id: tel-03258762

<https://theses.hal.science/tel-03258762v1>

Submitted on 11 Jun 2021

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.



N° d'ordre NNT : 2020LYSET010

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de

l'École Nationale des Travaux Publics de l'État

École doctorale n° 206 : Chimie, Procédés, Environnement

Spécialité : Environnement

présentée et soutenue publiquement le 28 juillet 2020, par :

Yohan LIBER

Étude des déterminants biologiques de l'absorption de la chlordécone par la plante

Directeur de thèse : **Jean-Philippe BEDELL**

Co-encadrant de thèse : **François LAURENT**

Devant le Jury composé de :

Mme Sarra Gaspard,	Pr. à l'Université des Antilles, France	Rapporteure
M. Guido Rychen,	Pr. à l'Université de Lorraine, France	Rapporteur
M. Thierry Winiarski,	Dir. de recherche à L'ENTPE, France	Président de Jury
Mme Muriel Raveton,	MCF à l'Université Grenoble Alpes, France	Examinatrice
M. Jean-Pierre Thomé,	Pr. à l'Université de Liège, Belgique	Examinateur
M. Jean-Philippe Bedell,	Dir. de Recherche à l'ENTPE, France	Directeur de thèse
M. Denis Cornet,	Chargé de recherche au CIRAD, France	Invité
M. Régis Tournebize,	Ingénieur d'étude à l'INRAE, France	Invité

Avant-Propos

Cette thèse a été réalisée à l'École nationale des travaux publics de l'état (ENTPE), au sein de l'UMR CNRS 5023 du Laboratoire d'écologie des hydrosystèmes naturels et anthropisés (LEHNA) avec la collaboration de l'Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement – INRAE, (ex-INRA). Elle a débuté en octobre 2015 sous la direction de Jean-philippe Bedell et a été financée par le Ministère de la Transition Écologique et Solidaire.

Remerciements

Le présent manuscrit est l'aboutissement de plusieurs années de travail. Cette période de ma vie restera à bien des égards inoubliable tant elle aura été intense en émotions. Ce travail de thèse n'aurait pas pu aboutir sans le soutien et la contribution d'un nombre important de personnes que je souhaiterai chaleureusement remercier.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Jean-Philippe Bedell, et mon co-encadrant de thèse, François Laurent, pour la qualité de leur encadrement et la grande autonomie qu'ils m'auront accordée tout au long de cette thèse.

Je tiens sincèrement à remercier Denis Cornet, chercheur et ami, sans qui cette aventure n'aurait jamais pu se terminer. Tu auras fait preuve jusqu'au bout d'une grande disponibilité (je ne compte plus les innombrables heures de discussion passées sur Skype), de patience et de pédagogie pour m'aider dans les moments les plus difficiles de cette thèse. Ta vision de la recherche et ton honnêteté intellectuelle ont grandement contribué à forger le chercheur que je suis devenu et je t'en remercie de tout cœur. Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi et j'espère que les occasions de collaborer se présenteront à nouveau par la suite.

Je voudrais tout particulièrement remercier mes deux rapporteurs, Sarra Gaspard et Guido Rychen, pour avoir pris le temps de relire mon manuscrit de thèse. Merci à tout les deux pour vos remarques constructives lors de la soutenance mais également pour votre investissement de longue date dans la lutte contre la chlordécone et ses impacts aux Antilles.

Merci également à Thierry Winiarski d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et pour ses questions intéressantes au cours de la soutenance. Je voudrais remercier à cette occasion tous les membres de l'équipe IPE du LEHNA, Alicia pour ton soutien moral à mes débuts au laboratoire, tous les chercheurs, techniciens et doctorants de l'équipe pour votre convivialité et l'émulation que vous avez su faire naître pendant mes années

lyonnaises. Je tiens également à remercier le Ministère de la transition écologique et solidaire (MTES) pour m'avoir fait confiance et donné la chance de travailler sur un sujet aussi important pour moi au cours de mon premier poste. Merci également à l'ENTPE pour la qualité de sa formation et tout particulièrement à Francette Pignard, qui par ses talents de pédagogue permet chaque année à de nombreuses thèses de se concrétiser à l'ENTPE.

Je voudrais bien sur remercier l'INRAE pour m'avoir accueilli et soutenu à la fois en Guadeloupe et à Toulouse. Un grand merci à l'unité Toxalim et en particulier à l'équipe MEX pour m'avoir hébergé et fourni les conditions matérielles à l'avancée de mon travail. À vous chers collègues, merci de m'avoir épaulé lors de ces in-ter-minables sessions de récoltes : Sandrine (ma très chère deuxième maman!!!), Louisa, Kévin, Sarah, Anne, Florence, Élodie, et tous ceux que j'oublie! Il me serait également impossible d'oublier de remercier Sophie Lorber, mentor à mes débuts, qui m'aura appris le travail « à la pailasse » mais également tant d'autres choses indispensables au bon chercheur, à commencer par le travail d'écriture d'une publication scientifique. Tu auras été à tout instant un soutien sans faille et j'ai conscience d'avoir eu énormément de chance de t'avoir. Tu auras formé avec Sandrine et toutes « mes dames du midi » un soleil étincelant dans le quotidien parfois morose d'un doctorant et pour cela, je vous remercie toutes du fond du cœur. En parlant du midi!! Cédric, Sylvain, Claire et tout les copaing de la cantine (et non Sylvain, le Gers à vélo ce n'est pas plat!!!) que c'était bon d'avoir pu rire et boire (de l'eau rouge ou rosée selon le jour) avec vous! Merci d'avoir continué à faire vivre la patate douce du jardin dans vos maisons même après mon départ. C'est quand même beau de récolter de la patate douce de Guadeloupe à Toulouse non?!

En parlant de la Guadeloupe, je tiens également à remercier l'homme qui m'aura permis de conduire avec succès mes expérimentations locales, LE véritable couteau suisse de l'INRAE, qui a déjà eu le plaisir de m'encadrer il y a déjà 10 ans alors que je n'étais qu'un bébé chercheur ... Tu te seras reconnu Régis Tournebize!! Merci également à Monsieur Jorge Sierra et à Monsieur Maurice Mahieu de m'avoir nourri de leurs connaissances à chacune de mes (nombreuses) sollicitations.

J'en viens bien sûr tout naturellement à mes proches. Merci à mes parents et à ma famille pour m'avoir soutenu bien avant la thèse et tout au long de celle-ci. C'est grâce à vos efforts et à vos sacrifices que j'en suis là aujourd'hui et vous pouvez en être fier. Je voudrais également rendre un immense merci à l'ensemble de la famille Gillet, que je considère comme ma propre famille, pour vos encouragements (que dis-je, pour vos sommations!) à finaliser ma thèse, mais aussi pour la qualité de votre relecture une fois le manuscrit rédigé.

Pour terminer, je souhaite également remercier la petite ville de Grandris et son microcosme d'habitants fort sympathique, qui aura su m'accueillir et m'aérer l'esprit les quelques mois précédents la fin de ma thèse.

Table des matières

Table des matières	vii
Production scientifique	x
Résumé - Abstract	xi
Liste des figures	xiii
Liste des tableaux	xvii
Introduction générale	1
Chapitre 1 État de l'art	7
1.1 Les Polluants Organiques Persistants	8
1.1.1 Généralités	8
1.1.2 Indicateurs de la mobilité des polluants organiques dans la plante .	9
1.1.3 Facteurs susceptibles d'influencer les transferts de polluants organiques dans la plante	13
1.2 Cas d'un pesticide organochloré : la chlordécone	20
1.2.1 Propriétés physico-chimiques	20
1.2.2 Historique de production et d'utilisation	21
1.2.3 Impacts environnementaux	24
1.2.4 Impacts sanitaires	30
1.3 Voies de remédiation des sols contaminés à la chlordécone	33
1.3.1 Dégradation physico-chimique	33
1.3.2 Dégradation microbienne	35
1.3.3 Transfert et mobilité dans la plante	38
1.4 Perspectives de travail	40

Chapitre 2	Déterminants du transfert et de la répartition de la chlordécone dans la plante	43
2.1	Influence de la biomasse sur l'absorption et la répartition de la chlordécone chez le <i>Miscanthus</i>	44
2.1.1	Enjeu et contexte	44
2.1.2	Article 1 : Growth parameters influencing uptake of chlordecone by <i>Miscanthus</i> species	45
2.2	Contribution des traits biologiques de la plante dans l'accumulation de la chlordécone (modèle blé)	68
2.2.1	Mises au point méthodologiques	69
2.2.2	Estimation journalière des paramètres de croissance de la plante	73
2.2.3	Imputation des concentrations manquantes	76
2.2.4	Recherche d'un modèle multivarié explicatif	77
2.3	Synthèse	91
Chapitre 3	Potentiel de transfert de la chlordécone dans la flore spontanée des sols contaminés de Guadeloupe	94
3.1	Inventaire floristique des parcelles contaminées	95
3.1.1	Présentation de l'étude	95
3.1.2	Relevés floristiques	97
3.2	Observations	105
3.3	Critères de sélection des échantillons à analyser	106
3.3.1	Déterminants potentiels de l'absorption	106
3.3.2	Autres hypothèses	108
3.4	Description et analyse multivariée du jeu de données	110
3.4.1	Teneurs en chlordécone dans les biomasses des plantes échantillonnées	110
3.4.2	Analyse des paramètres environnementaux pouvant influencer sur l'absorption de la chlordécone	114
3.5	Une approche bayésienne en réseau pour identifier sur le terrain les relations entre les facteurs de bioaccumulation de la chlordécone dans la plante	125
3.5.1	Enjeu et contexte	125

3.5.2	Article 2 : A Bayesian network approach for the identification of relationships between drivers of chlordecone bioaccumulation in plants	126
3.6	Impact de la consommation de fourrage contaminés sur les animaux d'élevage	140
3.7	Synthèse	143
Conclusion générale		148
Annexe A	Annexes	I
A.1	Suivi des POPs dans l'environnement : exemple du bassin versant Rhône-Alpin	I
A.2	Choix d'un substrat de culture optimisé pour le transfert de la chlordécone dans la plante	XII
A.2.1	Données initiales	XII
A.2.2	Matériel et méthodes	XVI
A.2.3	Résultats	XVIII
A.3	Étapes de réalisation du modèle de croissance	XXVI
Annexe B	Liste des acronymes	XXXVI

Production scientifique

Publications dans une revue internationale avec comité de lecture

Pascal-Lorber S., Letondor C., Liber Y., Jamin E.L., Laurent F., 2016. Chlordecone Transfer and Distribution in Maize Shoots. *J Agric Food Chem.* 64, 409-415.

Liber Y., Letondor C., Pascal-Lorber S., Laurent F., 2018. Growth parameters influencing uptake of chlordecone by *Miscanthus* species. *Sci Total Environ.* 624, 831-837.

Liber Y., Mourier B., Marchand P., Bichon E., Perrodin Y., Bedell J.P., 2019. Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River : overview of ecotoxicological implications. *Sci Total Environ.* 646, 1037-1046.

Liber Y., Cornet D., Tournebize R., Feidt C., Mahieu M., Laurent F. et Bedell J-P., 2020. A Bayesian network approach for the identification of relationships between drivers of chlordecone bioaccumulation in plants. *Environ Sci Pollut Res Int.*

Communications avec actes dans un congrès national ou international

Liber Y., Mourier B., Marchand P., Bichon E., Perrodin Y., Le Bizec B., Bedell J.P., 2015. Répartition spatiale de contaminants émergents dans les sédiments du Rhône. Conference Paper, Bulletins du GFHN, vol 61.

Liber Y., Pascal-Lorber S., Bedell J.-P., Laurent F., 2016. Accumulation of chlordecone in grasses. 20th meeting and biennial Conference of the Caribbean Academy of Sciences, 24-26 novembre 2016, Deshaies, Guadeloupe.

Mahieu, M., Collas, C., Jurjanz, S., Tournebize, R., Liber, Y., Laurent, F., Bedell, J.P., Rychen, G., Feidt, C., Archimède, H., 2018. Évaluation de l'exposition des ruminants au pâturage. Colloque scientifique et d'information sur la pollution par la chlordécone, 16-19 Octobre 2018, Schoelcher, Martinique.

Résumé - Abstract

Étude des déterminants biologiques de l'absorption de la chlordécone par la plante

L'objectif de cette thèse est de comprendre pourquoi certaines plantes sont en mesure d'absorber plus de polluants organiques que d'autres. Il s'agit d'appréhender les paramètres qui, à l'échelle de la plante, régissent l'absorption dans les racines puis le transfert vers les parties aériennes. La chlordécone a été retenue comme molécule d'étude, pour ses caractéristiques physico-chimiques propices à l'étude des transferts sol-plante (faible volatilité et relative hydrophobicité) mais également à cause des enjeux forts autour des sols contaminés dans les Antilles Françaises.

Dans un premier temps, nous avons décidé de mettre en relation les processus liés à la croissance de la plante avec la capacité à accumuler la chlordécone lors d'essais en laboratoire. Des graminées modèles, comme le blé ou le miscanthus, nous ont permis d'identifier les traits biologiques impliqués dans l'absorption puis la translocation de la molécule dans les différentes parties de la plante. A l'issue de cette première phase, l'efficacité de la transpiration, qui traduit également la capacité de la plante à utiliser l'eau, est apparue comme le principal déterminant de la concentration de la chlordécone dans la plante.

Dans un second temps, nous avons cherché à évaluer le potentiel de contamination de la flore spontanée des parcelles contaminées de Guadeloupe, à travers un échantillonnage stratifié, c'est-à-dire orienté par des connaissances a priori ou par certains déterminants mis en évidence lors de la phase de laboratoire. Dans 70% des cas, l'analyse de cette flore spontanée nous a permis de mettre en évidence le risque significatif de dépassement des seuils réglementaires dans la viande animale nourrie avec la couverture végétale des parcelles contaminées. Des pratiques culturales, comme l'intensification du travail du sol, sont également apparues comme étant significativement corrélées à l'augmentation des quantités de chlordécone retrouvées dans la plante.

Study of biological determinants of chlordecone transfer in the plant

The objective of this thesis is to understand the reasons why some plants are able to absorb more organic pollutants than others. The aim is to understand the parameters that, at the plant level, control the penetration into the roots and then the transfer to the aerial parts. Chlordecone was selected as a study molecule for its physico-chemical characteristics suitable for the study of soil-plant transfers (low volatility and relative hydrophobicity) but also because of the high stakes around contaminated soils in the French West Indies.

Initially, we decided to relate the processes linked to plant growth to the capacity to accumulate chlordecone during laboratory tests. Model grasses, such as wheat or miscanthus, allowed us to identify the biological traits involved in the absorption and then translocation of the molecule in the different parts of the plant. At the end of this first phase, the efficiency of transpiration, which also reflects the plant's ability to use water, emerged as the main determinant of the concentration of chlordecone in the plant.

In a second phase, we sought to assess the potential for contamination of the spontaneous flora of the contaminated fields in Guadeloupe, through stratified sampling, i.e. sampling oriented by a priori knowledge or by certain determinants highlighted during the laboratory phase. In 70% of the cases, the analysis of this spontaneous flora enabled us to highlight the significant risk of exceeding regulatory thresholds in animal meat fed with the plant cover of the contaminated plots. Cultivation practices, such as intensified tillage, also appeared to be significantly correlated with the increase in the amount of chlordecone found in the plant.

Liste des figures

- 1 Devenir du polluant organique persistant de sa source émettrice jusqu'à la contamination de la ressource agricole.
- 2 Principaux polluants organiques persistants listés par la convention de Stockholm (modifié d'après [Guo et Kannan, 2015](#))
- 3 Voies de circulation des flux d'eau et des solutés au sein des différents tissus internes de la racine
- 4 Représentation schématique des faisceaux conducteurs de sève chez la plante
- 5 Représentation de la chlordécone anhydre dans sa conformation la plus stable
- 6 Équilibre d'hydratation et d'acidité de la chlordécone (d'après [Chevallier *et al.*, 2018](#))
- 7 Modèle de lixiviation de la chlordécone par lessivage des eaux de pluies (d'après [Cabidoche *et al.*, 2009](#))
- 8 Carte des niveaux de contamination à la chlordécone sur le territoire de la Guadeloupe continentale. Carte réalisée à partir des données disponibles sur : <https://www.karugeo.fr/>
- 9 Identification de la chlordécone selon les nomenclatures UIPAC et CAS (d'après [Dolfing *et al.*, 2012](#))
- 10 Présentation des structures et des concentrations environnementales des produits de dégradation de la chlordécone les plus fréquemment retrouvés dans les échantillons de sol et d'eau antillais (adapté de [Chevallier *et al.*, 2019](#))
- 11 Exemple illustrant la différence de parcours entre deux plantes pourtant identique au moment de la récolte
- 12 Ajustement des données issues des essais de calibration et de validation

- 13 Erreurs moyennes constatées entre les données journalières simulées par les modèles et la réalité aux 3 dates de récolte
- 14 Traitement des photographies de feuilles par analyse automatisée sous R
- 15 Traitement des photographies de racines et répartition par classes de diamètre
- 16 Modèle conceptuel et représentation des variables étudiées. DM_{root} = biomasse sèche racinaire; A_{root} = surface racinaire; Tr = flux de transpiration; DM_{tot} = biomasse sèche totale de la plante; WUE = Water Use Efficiency, $[CLD_{aer}]$ = concentration en chlordécone dans les parties aériennes; CLD_{aer} = quantité de chlordécone dans les parties aériennes; $[CLD_{root}]$ = concentration en chlordécone dans les racines; CLD_{root} = quantité de chlordécone dans les racines; A_{root}/DM_{root} = surface racinaire spécifique
- 17 Influence relative de la surface racinaire (RA) et de la transpiration (Trans) sur l'accumulation de la chlordécone dans les racines (CLDr) à différents stades de développement. Tout stades confondus (image du haut) et premiers stades (image du bas)
- 18 Analyse de l'importance relative des variables testées dans le cadre de l'hypothèse 1
- 19 Influence relative de la TUE sur l'accumulation de la chlordécone dans la plante
- 20 Visualisation de l'effet modérateur de la TUE sur l'effet conditionnel de la biomasse sur la concentration en chlordécone dans la plante
- 21 Boxplots de la répartition de la concentration en chlordécone par organes et par récolte
- 22 Graphique des variables de l'ACP projetées sur les deux premiers plans factoriels du jeu de données log-transformé
- 23 Coupe transversale de la partie distale de l'apex des racines de blé (variété Barok et Arlequin) observée au microscope confocal x 20. Ar : Arlequin, Bar : Barok, D : diamètre, Ph : Ilot de phloème, Xv : Vaisseau de xylème, En : endoderme, * : Cadre en "U" interrompu, Pc : Parenchyme cortical, Px : Parenchyme xylémien, Ep : Épiderme, Ex : Exoderme, Cc : Cylindre central, C : Cortex, Pa : Poil absorbant

- 24 Coupe transversale de la partie proximale de l'apex des racines de blé (variété Barok et Arlequin) observée au microscope confocal x 20. Ar : Arlequin, Bar : Barok, D : diamètre, Ph : Ilot de phloème, Xv : Vaisseau de xylème, Vc : Vaisseau central, Pe : Péricycle, En : endoderme
- 25 Localisation des sites d'échantillonnage
- 26 Diagramme de Venn des espèces (a) et des familles (b) identifiées selon le type de sol
- 27 (A) Représentation des "factors loadings" d'une ACP réalisée à partir des données log-transformées. (B) Représentation des scores factoriels des différents individus.
- 28 Matrice de corrélation de Pearson des variables log-transformées, avec test de significativité de Student (en couleur foncée, p-value <0,01 ; en couleur claire, p-value <0,05)
- 29 Représentation des scores factoriels des différents individus regroupés selon les modalités issues de plusieurs variables (ellipses de confiance à 95%) : (A) l'intensité des pratiques culturelles, (B) la phénologie, (C) le métabolisme, (D) le mode de croissance, (E) le type de sol
- 30 Synthèse des observations reliant la biomasse à la concentration en chlordécone dans les parties aériennes de plantes cultivées sur différentes natures de sols
- 31 Évolution de la tension superficielle du milieu en fonction de la proportion de sable
- 32 Évolution de la capacité de rétention du milieu en fonction de la proportion de sable
- 33 Évolution du volume d'air du milieu en fonction de la proportion de sable
- 34 Évolution de l'adsorption de la chlordécone sur différents substrats en fonction du temps
- 35 Évolution des teneurs en chlordécone dans la plante en fonction de la biomasse et de la transpiration
- 36 Évolution de la biomasse sèche mesurée par plant lors de chacune des récoltes
- 37 Ajustement du jeu de données par des droites de régressions linéaires

- 38 Ajustement moyen du jeu de données selon une loi logistique
- 39 Ajustement par quantile du jeu de données selon une loi logistique
- 40 Incrément journalier de biomasse par plant et par pot issu de l'essai d'exposition en continu
- 41 Incrément journalier de biomasse de tige par plant et par pot issu de l'essai d'exposition en continu
- 42 Incrément journalier de biomasse de feuille par plant et par pot issu de l'essai d'exposition en continu
- 43 Incrément journalier de biomasse de racine par plant et par pot issu de l'essai d'exposition en continu
- 44 Incrément de surface foliaire journalier par plant et par pot issu de l'essai d'exposition en continu
- 45 Comparaison des données observées et simulées
- 46 Transpiration nette par pot pour la variété Arlequin
- 47 Transpiration nette par pot pour la variété Barok
- 48 Relation allométrique entre la surface foliaire (cm^2) et la biomasse des racines sèches

Liste des tableaux

- 1 Estimation de l'erreur « out of bag » sur l'imputation des données manquantes (MSE : carré moyen des erreurs « out of bag », RRMSE : erreur « out of bag » quadratique moyenne relative)
- 2 Analyse des caractéristiques anatomiques des racines de deux variétés de blés, Barok et Arlequin
- 3 Description des espèces inventoriées sur le territoire d'étude ; m=monocotylédone ; d=dicotylédone
- 4 Index d'importance des familles retrouvées sur le territoire d'étude
- 5 Caractéristiques de quelques espèces contaminées et concentration de la chlordécone et de ses produits de dégradation dans les sols associés
- 6 Concentration en chlordécone et ses produits de dégradation dans les différents compartiments d'une graminée commune, *Panicum maximum*
- 7 Classement des modalités selon leur degré de contribution aux composantes 1 (concentration) et 2 (biomasse) de l'AFM
- 8 Concentration du fourrage à partir de laquelle une consommation régulière par le bovin entraînerait un dépassement de la Limite Maximale de Résidus (LMR) par kilos de poids frais
- 9 Contribution relative des matrices sol/plante dans la contamination journalière des bovins à la chlordécone
- 10 Recommandations dédiées à l'usage des sols contaminés selon la stratégie de gestion souhaitée
- 11 Propriétés physiques de quelques substrats de culture, adapté de (Haynes et Goh, 1978)
- 12 Classement des mélanges selon leur capacité de rétention de l'eau
- 13 Classement des mélanges selon leur capacité d'évaporation

- 14 Cinétique d'adsorption de la chlordécone dans les mélanges composés
- 15 Bilan théorique des pertes par adsorption
- 16 Bilan de radioactivité

Introduction générale

Les activités humaines sont à l'origine d'émissions polluantes vers l'atmosphère qui génèrent des retombées sur l'ensemble de la surface terrestre. Parmi ces émissions, les polluants organiques persistants –ou *Persistent Organic Pollutant* (POP) comptent parmi les plus dangereux, compte tenu de leurs caractéristiques toxiques, de leur persistance dans l'environnement mais aussi de leur capacité à s'accumuler loin de leur lieu d'émission (Wania et MacKay, 1996).

Parmi les classes importantes de POP figurent de nombreuses familles d'aromatiques halogénés comme les polychlorobiphényles –ou *Poly Chlorinated Biphenyls* (PCB), les polychlorodibenzo-p-dioxines et furanes –ou *Poly Chlorinated Dibenzo Dioxins and Furans* (PCDD/F), les polybromodiphényléthers –ou *Poly Brominated Diphenyl Ethers* (PBDE) et différents pesticides organochlorés comme le dichlorodiphényltrichloroéthane –ou *Dichloro Diphenyl Trichloroethane* (DDT) et ses métabolites, la chlordécone ou encore le chlordane (Liber *et al.*, 2019). Certains sont des sous-produits accidentels de la combustion ou de la synthèse industrielle d'autres produits chimiques (par exemple les PCDD/F). Nombre d'entre eux ont été synthétisés à des fins industrielles (PCB, PBDE) ou agrochimiques (DDT, lindane, chlordécone) (Jones et de Voogt, 1999).

Une fois émis dans l'atmosphère, ces polluants finissent par se retrouver dans les différents compartiments environnementaux. Les POPs se déposent dans l'environnement selon deux mécanismes principaux : le dépôt humide et le dépôt sec (Figure 1). Les dépôts humides caractérisent le transfert de matière de l'atmosphère vers des surfaces, via les phénomènes de précipitations, alors que les dépôts secs font davantage intervenir des phénomènes de sédimentation ou d'adsorption sans action de la pluie (Loizeau *et al.*, 2014). Certains pesticides, épandus directement sur le sol, peuvent également être remobilisés dans l'atmosphère par réémission de gaz (Bedos *et al.*, 2002). L'ensemble de ces dépôts affectent les parcelles agricoles et contaminent durablement les cultures, générant ainsi un risque de transfert dans la chaîne alimentaire via la consommation directe de ces produits (Wong *et al.*, 2005) ou la consommation d'animaux alimentés avec du fourrage contaminé (Rychen *et al.*, 2008) (Figure 1).



FIGURE 1: Devenir du polluant organique persistant de sa source émettrice jusqu'à la contamination de la ressource agricole.

L'entrée des POPs dans la plante s'explique principalement par i) l'adsorption des dépôts atmosphériques sur la cuticule des feuilles et la diffusion des contaminants associés dans le système vasculaire de la plante (Franzaring et van der Eerden, 2000); ii) l'absorption

racinaire et la translocation vers les parties aériennes sous l'effet du flux d'évapotranspiration (Gent *et al.*, 2007). De nombreux auteurs considèrent que les dépôts de POP par voie atmosphérique constitue le principal mode de contamination des plantes cultivées (Welsch-Pausch *et al.*, 1995; Thomas *et al.*, 1998; Collins *et al.*, 2006). Du fait de la forte affinité des POPs pour les lipides, l'absorption racinaire est réputée comme étant négligeable, les polluants ayant plutôt tendance à s'adsorber sur les particules hydrophobes du sol (Carringer *et al.*, 1975; Kumar et Philip, 2006). L'absorption des POPs dans la plante dépend principalement de l'espèce et de ses caractéristiques, des propriétés physico-chimiques du contaminant et des conditions environnementales (Schroll *et al.*, 1994). Certains sols agricoles s'avèrent particulièrement contaminés par des POPs, du fait de leur proximité avec une source émettrice, ou de l'épandage d'un pesticide à une époque où son usage était autorisé. Dans ces cas très particuliers, compte tenu des concentrations mesurées à ces endroits, le sol devient alors une source de contamination à part entière pour les plantes qui y poussent. De nombreuses études ont démontré le caractère significatif des transferts sol-plantes pour des plantes poussant sur des milieux fortement contaminés (Mattina *et al.*, 2000; White, 2000; Lunney *et al.*, 2004; Whitfield Aslund *et al.*, 2007; Cabidoche et Lesueur-jannoyer, 2012). La connaissance du risque de transfert des polluants organiques dans la chaîne alimentaire devient alors un enjeu de santé publique. La contamination en POP des fruits et autres parties consommées de la plante est décrite dans la littérature (Hülster et Marschner, 1993; Cabidoche et Lesueur-jannoyer, 2012; Clostre *et al.*, 2014, 2017). En revanche, peu d'investigations sont menées pour identifier les déterminants agronomiques et biologiques de la contamination de la biomasse aérienne, notamment pour des plantes fourragères qui constituent pourtant un aliment de première importance pour les animaux d'élevage.

Les graminées font partie de l'alimentation de base des animaux herbivores. En plus de comporter de nombreuses espèces appétentes pour le bétail, elles ont l'avantage de présenter un cycle de développement court, particulièrement adapté pour des expérimentations en laboratoire. C'est la raison pour laquelle, dans la suite de cette étude, les plantes modèles considérées pour étudier les transferts de contaminants depuis le sol sont des graminées.

Pour caractériser une contamination liée à un transfert depuis le sol, et non à une contamination par dépôt atmosphérique, il est nécessaire de travailler en atmosphère contrôlée. Or, cette condition est particulièrement difficile à respecter pour des essais, ou des

échantillonnages prévus en plein champs. C'est pourquoi nous avons fait le choix de travailler avec un POP à très faible pression de vapeur saturante, non volatil (Clostre *et al.*, 2015) et donc principalement transférable par absorption racinaire : la chlordécone. Les enjeux sanitaires pour les territoires impactés par ce polluant sont considérables, particulièrement aux Antilles françaises où les sols sont durablement contaminés. Le caractère insulaire de ces îles ainsi que l'interdiction d'utilisation de la molécule garantissent également de travailler au sein d'un système clos, sans risque de confusions dans les sources de contamination. Les teneurs présentent dans les sols, notamment en Guadeloupe, sont très élevées, jusqu'à 50 mg/kg (Cabidoche *et al.*, 2009), laissant supposer des transferts sols-plantes importants. Les jachères pâturées en zones contaminées font également partie des pratiques à risque sur ce territoire, d'où l'importance de bien caractériser les transferts au sein de la biomasse aérienne des plantes exposées au contaminant.

Les expériences conduites au cours de cette thèse ont été menées en parallèle sur le terrain et en laboratoire. Quand cela était possible, les déterminants identifiés en laboratoire ont été utilisés pour sélectionner les plantes sur le terrain. Les échantillonnages de biomasses ont été réalisés sur les bassins versants pollués du sud de l'île de la Basse-Terre en Guadeloupe. En laboratoire, les graminées ont été exposées à des concentrations environnementales de chlordécone de l'ordre du mg/kg et le suivi des transferts dans la plante a été réalisé à l'aide de chlordécone radiomarquée au carbone 14.

Le premier chapitre de ce document est consacré à l'état de l'art. Il apporte des éléments de connaissance sur les propriétés des polluants organiques persistants et sur les facteurs connus qui influencent leur transfert dans la plante. La chlordécone, qui fait office de molécule modèle pour cette étude est décrite, avec notamment une synthèse des enjeux autour de cette molécule aux Antilles.

Le reste du document circonscrit la problématique à l'analyse des déterminants de l'absorption de la chlordécone par la plante. Ainsi, le chapitre 2 étudie dans un premier temps les déterminants liés à l'architecture de la plante. Les processus endogènes à la croissance, comme le développement de la biomasse, aussi bien aérienne que souterraine, sont mis en relation avec la capacité de la plante à absorber la chlordécone. Dans un second temps, les flux de ressources de la plante (i.e. taux de croissance, taux de transpiration, etc.), ainsi que l'efficacité d'utilisation de ces ressources (efficacité d'utilisation de l'eau, efficience de la transpiration, surface racinaire spécifique, etc.) sont étudiés. Il s'agit de caractériser

à une échelle de temps journalière de la croissance l'influence de ces dynamiques sur la capacité de la plante à accumuler la chlordécone.

Le chapitre 3 change l'échelle de l'étude et se focalise cette fois sur la parcelle agricole comme source de pollution. A l'issue d'un échantillonnage stratifié d'espèces exposées à la chlordécone, nous avons analysé les relations entre les différents paramètres biologiques et agro-environnementaux susceptibles d'influencer le transfert de la molécule depuis le sol contaminé vers la plante. Il reprend les grandes conclusions du chapitre 2, et, au regard des déterminants identifiés, conclut les travaux en évaluant les impacts de la consommation de fourrage contaminé sur les animaux herbivores.

Enfin, la conclusion générale dresse un bilan des travaux effectués. Une synthèse des déterminants du transfert de la chlordécone dans la plante est proposée et des recommandations sont formulées par rapport à différentes stratégies d'usage des terres et par rapport au risque de transfert dans la chaîne alimentaire.

Plusieurs articles scientifiques publiés dans des revues internationales à comité de lecture ont été insérés en tant que parties de chapitres. Lorsque c'est le cas, ces publications sont précédées d'une section introductive présentant le contexte général et la démarche développée dans la publication, ainsi que d'une conclusion reprenant les principaux résultats des travaux.

Chapitre 1

État de l'art

*« La responsabilité de chacun
implique deux actes :
vouloir savoir et oser dire »*

Abbé Pierre

Sommaire

1.1	Les Polluants Organiques Persistants	8
1.1.1	Généralités	8
1.1.2	Indicateurs de la mobilité des polluants organiques dans la plante	9
1.1.3	Facteurs susceptibles d'influencer les transferts de polluants organiques dans la plante	13
1.2	Cas d'un pesticide organochloré : la chlordécone	20
1.2.1	Propriétés physico-chimiques	20
1.2.2	Historique de production et d'utilisation	21
1.2.3	Impacts environnementaux	24
1.2.4	Impacts sanitaires	30
1.3	Voies de remédiation des sols contaminés à la chlordécone	33
1.3.1	Dégradation physico-chimique	33
1.3.2	Dégradation microbienne	35
1.3.3	Transfert et mobilité dans la plante	38
1.4	Perspectives de travail	40

1.1 Les Polluants Organiques Persistants

1.1.1 Généralités

Les polluants organiques persistants (POPs) sont des substances chimiques toxiques et bioaccumulables, qui sont difficilement dégradés par l'activité physico-chimique ou biologique de l'environnement. Ils sont également transportables sur de longues distances et peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine (Howard et Muir, 2010). Les efforts déployés pour éliminer ou restreindre la production et l'utilisation des POPs ont abouti à un traité mondial dirigé par le programme des nations unies pour l'environnement –ou *United Nations Environment Program* (UNEP), la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants, qui a été ratifiée par plus de 150 pays depuis mai 2004. Actuellement, plus de 20 POPs prioritaires sont répertoriés dans la Convention de Stockholm (Figure 2).

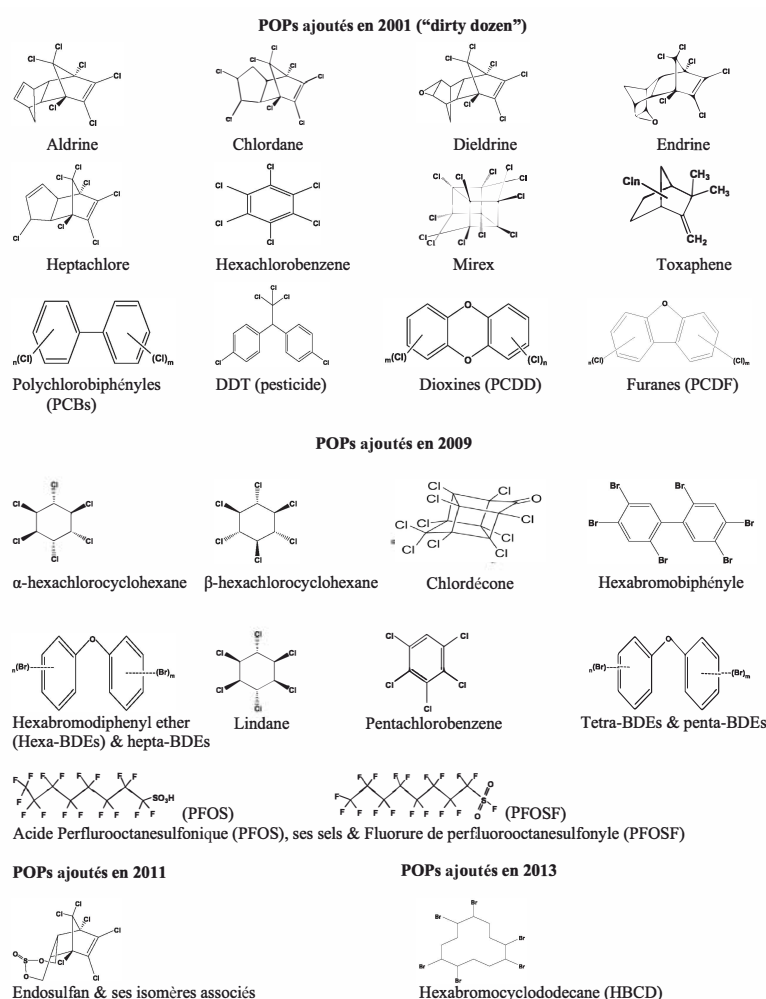


FIGURE 2: Principaux polluants organiques persistants listés par la convention de Stockholm (modifié d'après Guo et Kannan, 2015)

Quelques autres molécules sont proposées comme POP potentiels et comprennent les paraffines chlorées à chaîne courte, les naphthalènes chlorés, l'hexachlorobutadiène et le pentachlorophénol. En outre, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les retardateurs de flamme bromés (RFB) ainsi que les composés organométalliques, tels que le tributylétain, sont également répertoriés comme POP en raison de leur grande toxicité et de leur large diffusion dans l'environnement.

La plupart des POPs sont des composés d'origine humaine et comprennent les pesticides et les produits chimiques utilisés dans l'industrie; quelques autres POPs sont des sous-produits involontaires de processus industriels (de Wit, 2002). Parmi la "dirty dozen" des POPs indentifiés par la convention de Stockholm, l'aldrine, le chlordane, le DDT, la dieldrine, l'endrine, l'heptachlore, l'hexachlorobenzène, le mirex et le toxaphène sont des pesticides organochlorés, auxquels viennent s'ajouter la chlordécone, le lindane et ses isomères. Les PCBs sont des produits chimiques industriels et les PCDDs ou PCDFs sont des sous-produits d'une combustion incomplète. L'halogénéation des cycles aliphatiques ou aromatiques (F, Cl ou Br) est la principale caractéristique des POPs (Figure2) et leur confère une faible solubilité dans l'eau, une forte solubilité dans les lipides et une grande résistance à la dégradation chimique, biologique et photolytique. Les POPs sont sujets au transport à longue distance et à la bioaccumulation dans la chaîne alimentaire et sont omniprésents dans l'environnement, même dans les régions polaires éloignées, y compris l'océan Arctique (de Wit *et al.*, 2010).

1.1.2 Indicateurs de la mobilité des polluants organiques dans la plante

Certains indicateurs sont à même de nous renseigner sur l'aptitude d'un POP à être absorbé puis transféré dans les parties aériennes de la plante. Ces indicateurs peuvent être extrapolés à partir des caractéristiques physico-chimiques des molécules mais également calculés à partir des concentrations mesurées dans les différentes parties de la plante.

1.1.2.1 Indicateurs physico-chimiques

La **lipophilie** décrit le degré de partage d'une molécule organique entre une phase aqueuse et une phase lipidique. Elle caractérise la facilité de transfert d'une substance à travers les membranes cellulaires des organismes, formées d'une double couche lipidique. C'est également un indicateur chez la plante de la capacité du polluant à franchir les barrières

lipophiles non membranaires comme la cuticule des feuilles, le périderme des racines ou encore les tissus internes des racines comme le cadre de Caspary. La lipophilie va ainsi gouverner la pénétration des molécules organiques dans la plante mais aussi le transport le long du végétal. La lipophilie est évaluée en mesurant la différence de solubilité du composé dans deux solvants différents, en général l'eau et l'octanol. Cette valeur correspond au coefficient de partage octanol/eau –ou *octanol-water partition coefficient* (K_{ow}) et est généralement exprimée sous la forme d'un logarithme noté $\log(K_{ow})$. La lipophilie peut aussi être estimée à partir de la solubilité dans l'eau (Briggs *et al.*, 1982), via les équations suivantes pour les liquides :

$$\log(WS) = 0,84 - 0,84 \cdot \log(K_{ow}) \quad (1.1)$$

et pour les solides :

$$\log(WS) = 0,01 - \log(K_{ow}) - (0,01 \cdot T_m - 0,25) \quad (1.2)$$

où WS représente la solubilité dans l'eau ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et T_m le point de fusion ($^{\circ}\text{C}$).

L'absorption d'un composé organique dépend également de sa **disponibilité** dans l'environnement racinaire de la plante. En effet, une molécule est soumise à des phénomènes de sorption au cours du temps, soit par fixation depuis la solution du sol vers une particule hydrophobe du sol (adsorption) ou soit par libération depuis une particule hydrophobe vers la solution du sol (désorption). L'adsorption limite la quantité de composé à laquelle a accès la plante au cours de sa nutrition minérale alors que la désorption au contraire l'augmente. Les phénomènes de sorption sont particulièrement importants à l'interface de particules formées par l'association des argiles et des acides humiques du sol. Ces complexes « argilo-humiques » composent l'essentiel des agrégats du sol et leur teneur varie en fonction du type de sol et de leur usage. L'aptitude à l'adsorption d'un composé organique sur ces complexes argilo-humiques est caractérisée par son coefficient de partage carbone organique/eau –ou *organic carbon-water partition coefficient* (K_{oc}) qui dépend également de la lipophilie du composé (K_{ow}). Elle est déterminée par l'équation suivante (LaGrega *et al.*, 2010) :

$$\log(K_{oc}) = 0,52 \cdot \log(K_{ow}) + 0,62 \quad (1.3)$$

Il est très fréquent que l'adsorption d'un composé organique soit représentée par son

coefficient de partage –ou *partition coefficient* (K_d) pondéré par la fraction de carbone organique du sol notée f_{oc} et exprimée en g/g (Calvet, 2005) :

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (1.4)$$

K_d représente le coefficient de partage entre la phase solide (sol) et l'eau (solution du sol). L'adsorption étant directement proportionnelle à la fraction de matière organique du sol, il apparaît que l'absorption racinaire d'une plante décroît lorsque les teneurs en matière organique dans le sol augmentent.

Même si le cas des composés organiques volatils ne sera pas abordé au cours de cette thèse, il est intéressant de remarquer que le transfert de ces molécules du sol vers la plante par la phase vapeur peut être important. Ces composés exercent une **pression de vapeur** dans le sol et dans l'air et peuvent par conséquent être absorbés au niveau des racines ou du feuillage de la plante. L'équilibre des composés organiques volatils entre la phase vapeur et liquide est décrit par la loi de Henry. Il en ressort que plus la pression de vapeur du composé organique sera élevée, plus sa capacité à se volatiliser et à s'adsorber sur barrières lipophiles non membranaires (cuticule, périderme) sera importante.

1.1.2.2 Biofacteurs

Les composés organiques présents dans le sol sont absorbés par les racines d'une plante s'ils sont solubles dans la solution aqueuse du sol ou en phase gazeuse. L'efficacité d'absorption racinaire d'un composé est défini comme étant le rapport entre sa concentration dans les racines et sa concentration dans le milieu environnant. En phase aqueuse, elle est exprimée par le facteur de concentration racinaire –ou *Root Concentration Factor* (RCF), qui correspond au rapport entre la concentration de ce composé dans les racines et la concentration dans la solution du sol (C_S) (Briggs *et al.*, 1982) :

$$RCF = \frac{C_{racine}}{C_S} \quad (1.5)$$

Ce facteur rend compte de la capacité d'absorption d'un composé par une plante et permet de comparer celles-ci entre elles. Lorsque le RCF est supérieur à 1, le composé est bioaccumulé dans la plante. Ce facteur ne distingue cependant pas les phénomènes d'adsorption sur les parois des cellules des racines des phénomènes de translocation vers la partie aérienne de la plante (Létondor, 2014). De manière plus générale, on définit le fac-

teur de bioconcentration (BCF) –ou *Bioconcentration Factor* (BCF) d'un composé comme le rapport de la concentration du composé dans un organe de la plante et sa concentration dans la solution du sol (C_S) :

$$BCF = \frac{C_{organe}}{C_S} \quad (1.6)$$

Lorsqu'un composé a pénétré dans les racines d'une plante, il peut atteindre d'autres organes de la plante par simple diffusion au travers des tissus ou par transfert sous forme diluée dans la sève via les vaisseaux de circulation (voir paragraphe 1.1.3.2). Ces derniers permettent un transfert à plus ou moins longue distance, il s'agit du phénomène de translocation. La translocation d'un composé des racines vers les parties aériennes d'une plante dépend de l'importance du courant de transpiration de la plante et de la quantité de composé dissoute dans la sève. Le facteur de concentration du courant de transpiration –ou *Transpiration Stream Concentration Factor* (TSCF) exprime le rapport entre la concentration du produit (X) dans la sève xylémienne¹ et la concentration dans la solution du sol (Briggs *et al.*, 1982). La concentration dans le xylème n'est pas facilement mesurable, c'est pourquoi en pratique elle correspond à la quantité de produit accumulé dans la plante pour une quantité connue d'eau transpirée.

$$TSCF = \frac{X_A}{[X_S] \cdot V_{tr}} \quad (1.7)$$

où X_A = quantité du produit dans la partie aérienne de la plante (μg); $[X_S]$ = valeur moyenne de la concentration du produit dans la solution du sol au cours de l'expérimentation ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); V_{tr} = volume d'eau transpiré durant la période donnée (kg).

Le facteur de translocation –ou *Translocation Factor* (TF) d'un composé entre deux organes d'une plante peut être défini par le ratio des concentrations du composé dans ces deux organes (Trapp *et al.*, 1990) :

$$TF = \frac{[X_A]}{[X_B]} \quad (1.8)$$

où $[X_A]$ = concentration du composé X dans l'organe A ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); $[X_B]$ = concentration du composé X dans l'organe B ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$).

1. il s'agit de la sève brute transportée par les vaisseaux du xylème, voir §1.1.3.2 et figure 4

1.1.3 Facteurs susceptibles d'influencer les transferts de polluants organiques dans la plante

1.1.3.1 État général des connaissances

Les PCBs, les PCDD/Fs et les pesticides tels que le DDT et son métabolite le p,p-dichlorodiphényldichloroéthylène –ou *Dichloro Diphenyldichloro Ethylene* (DDE) sont des composés fortement hydrophobes, dont les $\log(K_{ow})$ varient entre 5 et 8,3 (Cunningham *et al.*, 1996). Ces composés n'ont pas d'équivalents dans la nature, ce qui explique que les systèmes enzymatiques en place ne sont à priori pas suffisamment évolués pour permettre leur dégradation. Cela se traduit par des demi-vies de contaminants mesurées en dizaines d'années dans l'environnement (Mattina *et al.*, 1999). Toutefois, nous savons aujourd'hui que les plantes peuvent mettre en place plusieurs mécanismes pour diminuer les teneurs de ces polluants dans les sols contaminés.

L'exsudation racinaire d'enzymes permet la stimulation des communautés microbiennes de la rhizosphère² qui peuvent agir sur les polluants organiques et les dégrader. Cependant, seuls les hydrocarbures aromatiques polycycliques de faible poids moléculaire (Liste et Alexander, 2000), certains pesticides (Burken et Schnoor, 1996; Boyle et Shann, 1998), et quelques biphényles chlorés (Mehmannavaz *et al.*, 2002) sont dégradés de manière efficace. Avec le temps, les POPs se lient fortement à la matière organique des sols et des sédiments (Nam *et al.*, 1998), ce qui a pour conséquence de les immobiliser partiellement ou totalement (on parle alors de séquestration), les rendants indisponibles pour les activités de dégradation biotique (Robertson et Alexander, 1998).

Un autre mécanisme mis en place concerne le transfert des polluants organiques vers les parties aériennes de la plante à travers le flux de transpiration. Dans les parties aériennes, les polluants peuvent être dégradés, volatilisés ou séquestrés dans les tissus. Les composés modérément hydrophobes, avec un $\log(K_{ow})$ compris entre 2 et 4, sont absorbés efficacement par les plantes (Sicbaldi *et al.*, 1997). En revanche, les contaminants plus hydrophiles sont incapables de traverser les membranes riches en lipides de la plante alors que les contaminants plus hydrophobes (POP) s'adsorbent trop fortement sur le sol et les tissus externes des racines (Chiou *et al.*, 2001).

Toutefois, des études tendent à montrer que certaines espèces végétales sont capables d'accumuler des quantités importantes de POP libérés lors de l'altération des composants

2. portion de sol à proximité directe des racines

du sol (variations saisonnières du climat, acidité des exsudats et comme nous le verrons dans le chapitre 3, le travail mécanique du sol). Le potiron et la courgette (tous deux *Cucurbita pepo L.*) accumulent dans leurs feuilles et leurs fruits des PCBs (Greenwood *et al.*, 2011) ainsi que des dioxines et des furanes, avec des profils de congénères qui indiquent que leur source provient du sol plutôt que de l'air (Hülster *et al.*, 1994). De même, l'hexachlorobenzène a été trouvé dans l'huile des graines de courge et son origine a été reliée à celle de la molécule présente dans le sol. Le transfert a lieu depuis les racines vers les parties aériennes, à la fois en culture hydroponique³ et en culture de plein champs (Ecker *et Horak*, 1994). Il est probable qu'un mécanisme similaire permette à plusieurs espèces végétales d'accumuler du chlordane dans leurs parties aériennes. Le chlordane a été détecté dans les tissus aériens d'épinards, de laitue, de pissenlit et de courgette. Le schéma de distribution des énantiomères du chlordane dans le sol, l'air et les parties aériennes indiquent que l'absorption se fait à partir du sol (Mattina *et al.*, 2000).

Différentes études réalisées en hydroponie ou sur des sols contaminés montrent également que les parties aériennes de la courgette sont capables d'accumuler les POP du sol en grande quantité (Hülster *et Marschner*, 1993; White *et al.*, 2003, 2006; White, 2009; Aaslund *et al.*, 2010). Gent *et al.* (2007) ont montré qu'en étant exposés à du DDE, la courgette et le concombre (*Cucumis sativus L.*) adsorbaient sur leurs racines approximativement 90 % du DDE dissous dans la solution. Les parties aériennes des deux espèces accumulent également du DDE, mais dans des proportions très différentes : chez la courgette, les facteurs de translocation varient de 6 à 27% alors qu'ils ne représentent que 0,7 à 2% chez le concombre, soit près de 10 fois moins. Des résultats similaires ont été obtenus en comparant des concombres et des courgettes cultivés en plein champs ou en pots : chez la courgette, le DDE est transféré en quantité importante dans la tige, les feuilles et les fruits et très peu chez le concombre (White, 2002; Wang *et al.*, 2004).

Un facteur d'explication pourrait provenir du fait que la courgette exsude de plus grandes quantités d'acides organiques de ses racines que le concombre. Ces acides organiques perturbent la structure du sol et libèrent le POP de la matrice du sol, de sorte qu'il est plus facilement assimilable par la plante (Gent *et al.*, 2005, 2006). Ce résultat ne permet toutefois pas d'expliquer les différences observées entre la courgette et les autres cucurbitacées en milieu hydroponique, qui par définition est exempt de toute matrice organo-minérale susceptible de séquestrer les polluants organiques.

3. culture hors-sol de plantes réalisée sur un substrat neutre, souvent minéral

Il a été démontré à travers une expérience de greffage entre *C. pepo* (courgette) et *C. sativus* (concombre) que le mécanisme responsable de la capacité de *C. pepo* à extraire le chlordane du sol est localisé dans la racine (Mattina *et al.*, 2007). La même conclusion a été observée par Otani et Seike (2006), qui ont signalé que le transfert de deux pesticides organochlorés, la dieldrine et l'endrine, dans les parties aériennes greffées (scions) dépend également du porte-greffe *Cucurbita* spp. utilisé. Le même phénomène a été observé lors de l'absorption de p,p'-DDE après greffage d'une autre espèce de courgette (*C. moschata*) avec de la pastèque *Citrullus lanatus* (Isleyen et Sevim, 2012).

Chhikara *et al.* (2010) ont démontré en conditions hydroponiques que les racines et les parties aériennes de *C. pepo* expriment près de deux douzaines de gènes différents suite à une exposition au DDE. Certaines des protéines synthétisées le sont en réponse au stress induit par la présence du polluant, mais l'un des gènes exprimés de manière différentielle a montré une homologie partielle avec la protéine impliquée dans la charge d'un vaisseau conducteur de sève, le phloème (voir paragraphe 1.1.3.2). Cette protéine phloémienne pourrait être impliquée dans le transport systémique des POPs depuis la racine vers les organes aériens. L'existence d'une famille de protéines membranaires, les aquaporines, pourrait également expliquer l'efficacité du mécanisme d'absorption des POP chez *Cucurbita pepo* (Berger *et al.*, 2012). Récemment, un autre type de protéines produites dans les racines, les *major latex-like proteins* (MLPs), ont été identifiées (Goto *et al.*, 2019). Les MLPs capables de se transloquer dans le xylème ont également été caractérisées (Iwabuchi *et al.*, 2020). Ces protéines, identifiées pour la première fois dans le latex du pavot à opium, auraient la propriété de se lier à certains composés organiques présents dans les racines.

1.1.3.2 Influence probable de la physiologie de la plante

Les contaminants organiques présents dans le sol peuvent être absorbés puis transférés dans la plante en pénétrant par les racines. Une plante absorbe les éléments nutritifs nécessaires à sa croissance, l'eau, l'azote nitrique et ammoniacal, le phosphore, le potassium, le calcium, le magnésium et les oligoéléments présents dans la solution du sol, par l'intermédiaire de poils absorbants. Il s'agit d'excroissances de certaines cellules de l'épiderme de la racine situées à l'extrémité des racines.

Le moteur principal de l'absorption de l'eau par la racine est le gradient de potentiel hydrique entretenu par l'évaporation au niveau des feuilles sous l'action de l'énergie lumi-

neuse. C'est un phénomène passif qui ne nécessite pas d'énergie issue d'un processus métabolique. Le second mécanisme de transport de l'eau dans la plante est lié à l'accumulation d'ions dans les racines : il s'agit de la poussée racinaire. Cette accumulation d'ions augmente la concentration des solutés⁴ dans les cellules, entraînant ainsi une augmentation de l'absorption osmotique d'eau par les poils absorbants. Contrairement à la transpiration permise par l'énergie lumineuse, la poussée racinaire est considérée comme un transport actif, c'est-à-dire nécessitant un investissement énergétique important des cellules végétales.

Les contaminants organiques dissous dans la solution du sol peuvent donc être absorbés au niveau des racines. Pour traverser les cellules du cortex et arriver au centre des racines, l'eau, les solutés et les contaminants éventuels sont transportés selon deux voies distinctes :

- La voie apoplastique. Elle correspond à un passage extracellulaire, essentiellement par capillarité le long des parois cellulosesiques;
- La voie symplastique. Elle implique le franchissement des membranes et la traversée de l'espace intracellulaire (cytoplasme, vacuole) par l'intermédiaire de ponts cellulaires, les plasmodesmes. Il s'agit de canaux qui traversent les parois cellulaires et relient les membranes plasmiques et leurs contenus cytoplasmiques.

Les parois transversales et radiales des cellules de l'endoderme sont entourées d'une structure imperméable, le cadre de Caspary, qui est constitué d'une substance cireuse, la subérine, qui empêche le transit des ions, de l'eau et des contaminants par voie apoplastique. Ainsi à partir de l'endoderme, solutés et eau doivent emprunter la voie symplastique.

4. substance dissoute dans la solution du sol

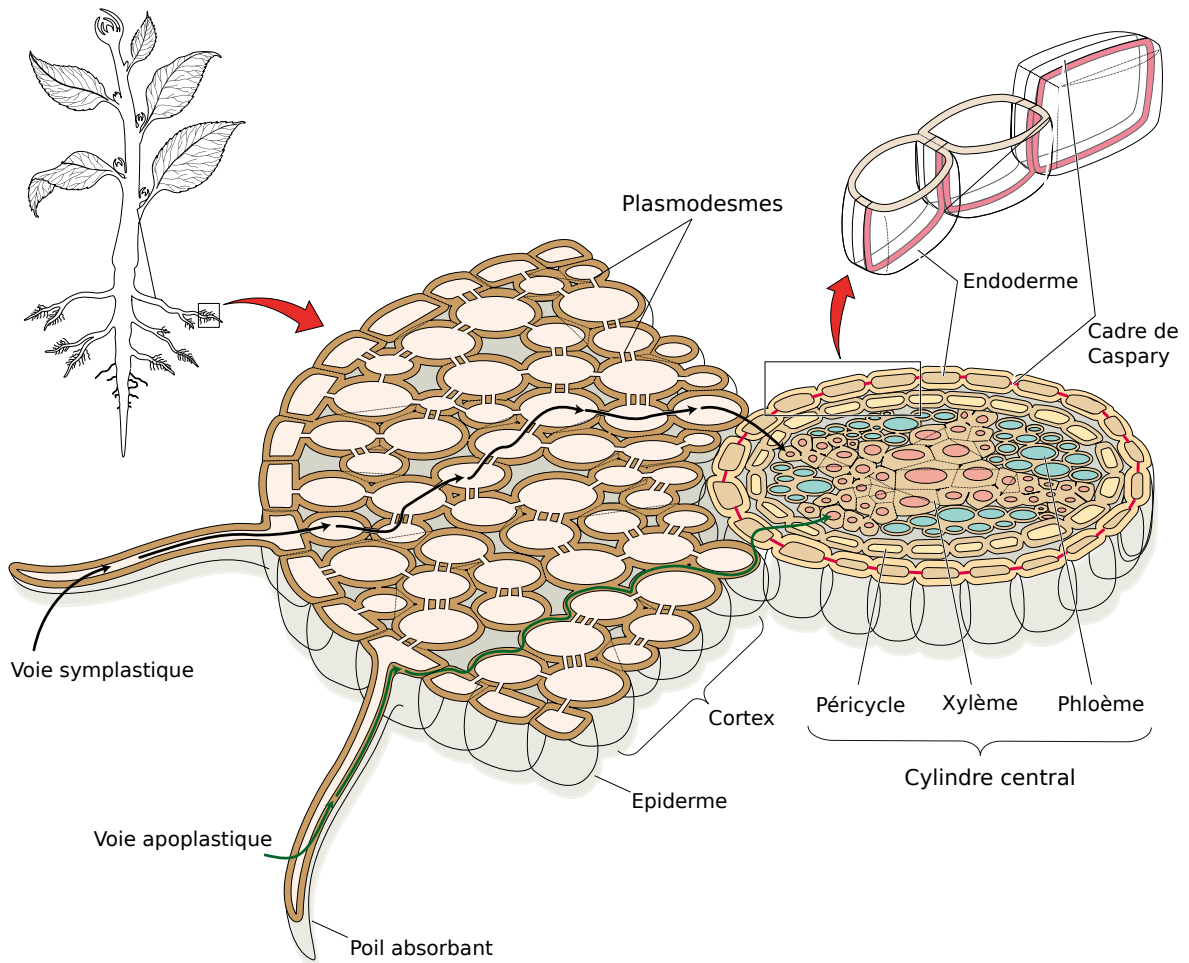
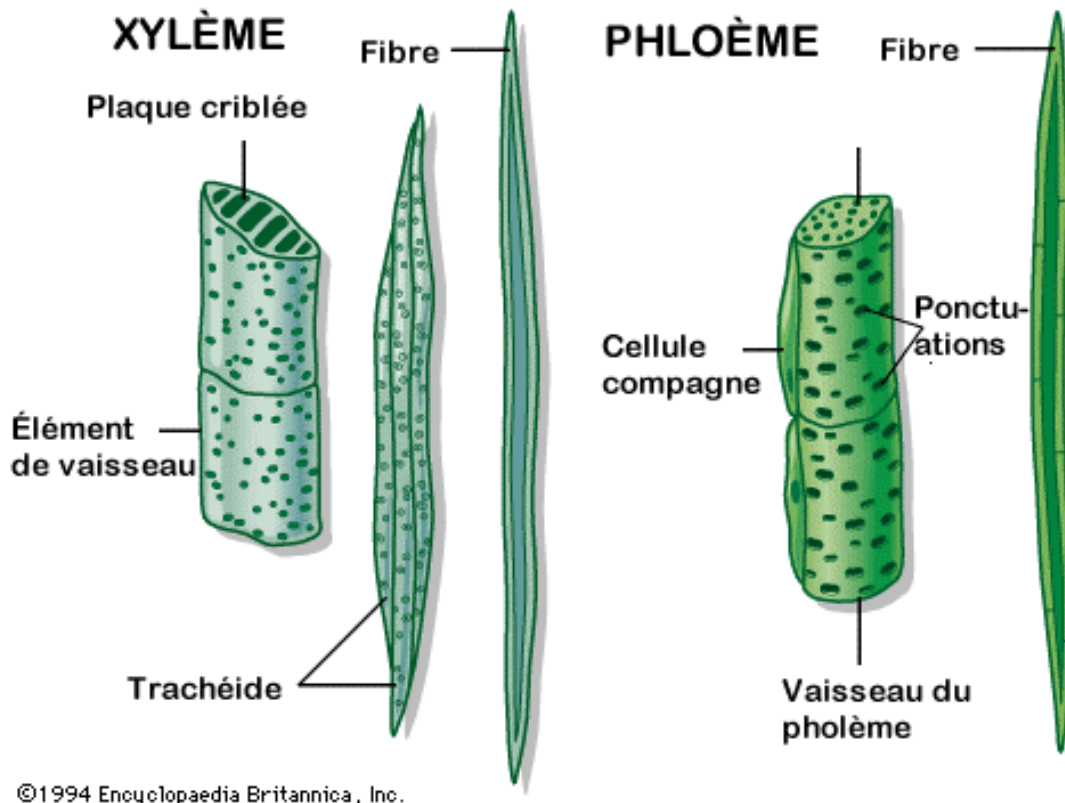


FIGURE 3: Voies de circulation des flux d'eau et des solutés au sein des différents tissus internes de la racine

L'eau et les solutés qui arrivent au centre de la racine constituent la sève brute. Cette zone centrale de la racine, que l'on appelle le cylindre central, regroupe deux types de vaisseaux conducteurs de sève : le xylème et le phloème. Ces vaisseaux sont délimités par le péricycle, l'assise cellulaire la plus externe du cylindre central. Le xylème est constitué de parois de cellules mortes imprégnées de lignine⁵. Ces cellules sont différenciées en éléments de vaisseaux ou en trachéïdes. Ces deux types d'éléments possèdent des ponctuations, c'est à dire des amincissements de la paroi primaire permettant aux cellules de communiquer entre elles. Les éléments de vaisseaux possèdent en plus des perforations permettant le transfert acropétale de la sève brute. Les cellules étant mortes, elles ne possèdent pas de milieu intracellulaire, ce qui explique que le transport de sève brute est essentiellement apoplastique.

5. principal composant du bois formé par des macromolécules de polymères polyphénoliques



©1994 Encyclopaedia Britannica, Inc.

FIGURE 4: Représentation schématique des faisceaux conducteurs de sève chez la plante

Ainsi, les contaminants organiques solubles peuvent être transportés dans les étages supérieurs de la plante par la sève brute via la circulation xylémienne. Dans le cas de contaminants lipophiles, peu solubles, ils peuvent rester adsorbés sur la double couche lipidique formant la membrane des parois des cellules de l'épiderme racinaire. L'organisation des différents organes de la plante et leur emplacement par rapport au circuit de la sève brute sont donc susceptibles d'influer sur leurs niveaux de contamination.

Lors de la photosynthèse, le CO_2 est transformé en assimilats carbonés (saccharose) au niveau des feuilles. Ces assimilats sont ensuite chargés dans des vaisseaux spécialisés, le phloème. Le phloème est constitué de cellules vivantes, les cellules criblées, chacune formant un tube perforé à ses extrémités. Dans la feuille, l'entrée du saccharose dans le phloème augmente la concentration en soluté. En réponse, l'eau du xylème s'écoule dans le phloème par osmose pour former la « sève élaborée », entraînant au passage une augmentation de la pression dans le phloème (Braun *et al.*, 2014). En conséquence, la sève élaborée produite au niveau des organes « sources » (feuilles) s'écoule par différence de pression hydrostatique jusqu'aux organes « puits » (fruits, bourgeons, tige, fleur, organe de réserve) via le phloème. Au niveau des organes puits, le saccharose contenu dans la

sève élaborée diffuse selon un gradient de concentration décroissant, de la sève élaborée vers l'organe puits.

La voie de déchargement du phloème dans les organes puits n'a été élucidée que chez un nombre relativement restreint d'espèces (Hu *et al.*, 2011). Par exemple, chez le pamplemousse (*Citrus paradisi*) et chez le pommier (*Malus domestica*), le déchargement du phloème suit une voie apoplastique (Koch et Avigne, 1990; Zhang *et al.*, 2004). Chez le noyer (*Juglans regia*), le déchargement du phloème est symplastique dans le péricarpe des graines et apoplastique dans le péricarpe charnu (Wu *et al.*, 2004). De plus, plusieurs études ont révélé que les voies de déchargement du phloème sont modifiables et peuvent changer en fonction du développement et de la fonction du puits. Chez la tomate (*Lycopersicon esculentum*) et la vigne (*Vitis vinifera*), une voie symplastique fonctionne aux premiers stades, mais une voie apoplastique se produit aux derniers stades du développement des fruits (Ruan et Patrick, 1995; Zhang *et al.*, 2006). Chez le concombre (*Cucumis sativus*), les données fournissent une preuve claire de l'existence d'une voie de déchargement apoplastique du phloème (Hu *et al.*, 2011). Ces schémas varient considérablement selon les espèces et le stade du développement.

Ainsi les organes sources et puits, selon qu'ils soient alimentés par des flux apoplastiques ou symplastiques, sont susceptibles de présenter des profils d'accumulation en contaminant organique différents. On peut penser que la voie symplastique, qui nécessite le franchissement des membranes plasmiques, joue un rôle sélectif dans la proportion de contaminant que l'on retrouve dans la sève. Le degré de lignification des parois cellulaires du xylème et la teneur en lipides des différents tissus racinaires (épiderme, cortex, cylindre central) peuvent également constituer des facteurs importants de rétention des contaminants organiques. Des tissus riches en lignine ou en lipides ont en effet tendance à adsorber les contaminants les plus lipophiles, et donc à limiter leur transfert vers les parties aériennes de la plante (Trapp et Miglioranza, 2001; Létondor, 2014).

1.2 Cas d'un pesticide organochloré : la chlordécone

1.2.1 Propriétés physico-chimiques

La chlordécone (CLD) est une molécule organochlorée, hydrophobe et non anionique. De formule brute $C_{10}Cl_{10}O$ (CAS 143-50-0), elle appartient à la famille chimique des bis-homocubanes, caractérisée par une structure en cage (Figure 5). Sa masse moléculaire est de $490,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ses dix atomes de chlore en font une molécule apolaire de lipophilie relativement élevée avec un $\log(K_{ow})$ compris entre 4,50 (Howard, 1991) et 5,40 (UNEP, 2006).

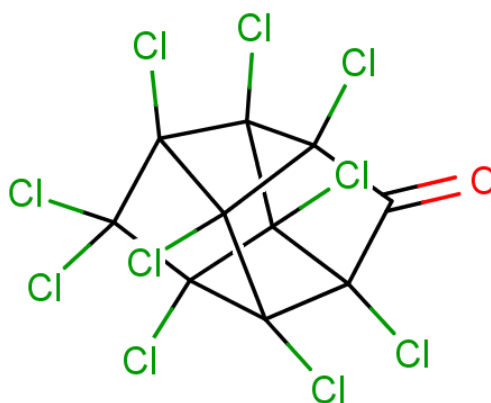


FIGURE 5: Représentation de la chlordécone anhydre dans sa conformation la plus stable

Faiblement volatile (pression de vapeur : $2,25 \cdot 10^{-7} \text{ mm Hg}$), la chlordécone est également peu soluble dans l'eau à pH acide et neutre ($1\text{-}2 \text{ mg L}^{-1}$ à 20°C) mais sa solubilité augmente avec le pH ($68,8 \text{ mg L}^{-1}$ à pH 10) (Dawson *et al.*, 1979). Elle présente une forte affinité pour la matière organique et s'adsorbe très facilement sur les différents constituants solides du sol comme les argiles ou encore les acides humiques. Cependant, des valeurs extrêmement variables du coefficient de partage (K_{oc}) entre la fraction équivalente sorbée sur le carbone du sol et la fraction soluble dans l'eau sont relatées : de $2000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Bonvallot, 2004) à $17500 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Kenaga, 1980). La chlordécone est par conséquent très stable dans les sols.

Dans l'environnement, il s'établit un équilibre entre la forme cétone de la chlordécone et une forme hydratée possédant une fonction gem-diol (Figure 6). Le pKa de cette forme diol, estimé entre 9 et 10, explique l'augmentation de la solubilité de la chlordécone en milieu aqueux basique.

juin 1968, rejet assorti d'une demande de complément de dossier pour réexamen éventuel (Vilardebo *et al.*, 1974). Le 29 novembre 1969, cette même commission rejette une deuxième demande d'homologation, mettant en avant les risques sanitaires engendrés par l'exposition à la molécule chez l'Homme et l'animal (Joly, 2010).

En 1971, l'autorisation de mise sur le marché du lindane, organochloré autorisé jusqu'alors dans les bananeraies, expire et n'est pas renouvelée. Les doses employées, en constante augmentation du fait de l'accoutumance progressive du charançon, sont jugées excessives (jusqu'à 300 kg de matière active par hectare et par an). Les produits de substitution au lindane, des organophosphorés tels que le cadusafos, le terbufos ou le fenamifos, ainsi que des carbamates tels que l'aldicarbe se sont révélés être très toxiques pour l'apporteur. D'autres produits tels que des cyclodiènes comme l'aldrine et la dieldrine s'étaient aussi montrés peu efficaces du fait de développement de résistances chez le charançon (Létondor, 2014).

Le 29 février 1972, suite à l'avis de la Commission des Toxiques, le ministère de l'agriculture délivre une autorisation provisoire d'un an. La chlordécone, appliquée à 3 kg de matière active par hectare et par an, est réputée comme étant la molécule la plus efficace du marché pour lutter contre le charançon du bananier. Aux Antilles Françaises, l'importation de la chlordécone des Etats-Unis commence en 1972 sous la forme de Képone® par la société Vincent de Lagarrigue et par l'intermédiaire d'une filiale de Dupont de Nemours. En juillet 1975, de graves défaillances du système de sécurité de la chaîne de production sont constatées à l'usine d'Hopewell (Virginie, USA), entraînant une fuite importante de chlordécone et l'arrêt de la production. Suite à cet incident, la fabrication et la commercialisation de la chlordécone ont été interdites en 1976 aux Etats-Unis (Létondor, 2014).

En 1977, un rapport fait état de la présence de chlordécone dans les sols et rivières de Guadeloupe (Snegaroff, 1977). Le chercheur indique à cette occasion que la significativité de cette pollution pourrait être importante et qu'il conviendrait de mieux étudier la stabilité et les voies de dégradation de la chlordécone dans les sols tropicaux. Il est également préconisé d'étudier les possibilités d'accumulation, de migration et de contamination dans les plantes. A ce moment, la chlordécone n'est pas encore homologuée sur le marché. Un second rapport, publié en 1980 (Kermarrec, 1980) alerte sur les dangers liés à l'utilisation de la chlordécone. Les niveaux de chlordécone retrouvés dans les animaux sont décrits, sans toutefois pouvoir leur donner une signification toxicologique.

En 1979 et 1980, le passage des cyclones Allen et David sur les Antilles fragilise la culture bananière et favorise la prolifération des charançons en raison des précipitations abondantes. En 1981, un avis favorable est rendu par la Commission des Toxiques pour l'autorisation du Curlone® nouvelle formulation commerciale à base de chlordécone. La formulation Curlone® est alors homologuée officiellement en 1981. De 1981 à 1993, le Curlone® formulé à 5% de chlordécone est commercialisé par Vincent de Lagarrigue qui l'achète à une société basée en France, Calliope. Cette dernière établit la formulation du produit après achat de la matière active à la société brésilienne AgroCeres qui elle-même soustrait la synthèse à la société AgroKimicos basée dans l'état de Sao Paulo ([Procaccia et al., 2009](#)).

En 1989, la Commission des Toxiques revient sur sa position et recommande d'interdire la chlordécone. L'autorisation de vente du Curlone® est retirée en février 1990 mais la législation permet la vente encore un an après le retrait de l'homologation. La production de Curlone® est donc arrêtée en mars 1991. Cependant, en février 1992, en l'absence de produits de remplacement de la chlordécone, le lobby des planteurs bananiers demande une dérogation qui est acceptée. Le Curlone® est alors autorisé jusqu'au 28 février 1993, délai prolongé jusqu'au 30 septembre 1993 pour permettre l'écoulement des stocks. Le Curlone® est définitivement interdit fin 1993. En 2002, les premières collectes de produits phytosanitaires désormais interdits sont organisées en Guadeloupe et en Martinique. Elles ont permis de récupérer 10 tonnes de Curlone en Martinique et 12 tonnes en Guadeloupe ([Joly, 2010](#)). En juin 2003, 9,5 tonnes de chlordécone sont saisies dans un hangar à bananes en Martinique ([Joly, 2010](#)).

Pendant toute cette période (1972-1993) la chlordécone a été répandu sous forme d'un cordon de poudre au pied des bananiers infestés ([Vilardebo et al., 1974](#); [Kermarrec, 1980](#)), à raison de 1,5 g de chlordécone par bananier. En considérant une moyenne de 800 bananiers à l'hectare et 2,5 épandages de chlordécone par an (préconisations techniques de l'époque), il est possible d'estimer à 3 kg les apports de chlordécone par hectare et par an. La surface en bananeraie pendant les années 1970 à 1993 est estimée à 6 570 hectares en Guadeloupe et 12 400 hectares en Martinique, soit un total de 18 970 hectares pour les Antilles ([Procaccia et al., 2009](#)). Ainsi en théorie, sur la période pendant laquelle le Kepone® aura été utilisé, 455 tonnes de matière active auraient été répandues. Dans la pratique, les stocks de Kepone® disponible n'étaient pas aussi importants. En effet, entre novembre 1974 et Juillet 1975, date de fermeture de l'usine où était synthétisée la

molécule, l'équivalent de 14 400 tonnes de Kepone© contenant 5% de matière active sera produit mais seulement 10% de cette production est destinée aux bananeraies antillaises (Joly, 2010), le reste étant envoyé en Europe pour être transformé en Kelevan© un insecticide de lutte contre les doryphores de la pomme de terre (Epstein, 1978). Concernant le Curlone© 4000 tonnes à 5% de matière active seront produites et 90% de cette production sera utilisée sur les deux îles, le reste étant envoyé aux producteurs de banane d'Afrique de l'ouest (Procaccia *et al.*, 2009).

A noter que si le recours au Kepone© ou au Curlone© était fréquent, il n'était pas systématique pour toutes les bananeraies. On estime qu'un hectare sur quatre était traité (Joly, 2010). Ainsi entre 1972 et 1993, un peu moins de 300 tonnes de chlordécone ont été répandues sur les deux îles. On estime que 15% de la Surface Agricole Utile (SAU) a été contaminée en Guadeloupe et 19% en Martinique (Procaccia *et al.*, 2009).

1.2.3 Impacts environnementaux

Depuis le début de l'application de la chlordécone dans les bananeraies en 1972, la molécule n'est pas restée dans ces parcelles mais s'est diffusée dans l'environnement. Un modèle de lessivage de la chlordécone a été proposé (Cabidoche *et al.*, 2009). Il permet d'estimer les concentrations dissoutes de chlordécone dans les eaux de drainage du sol en fonction des cumuls de pluie et des caractéristiques de la parcelle, notamment le type de sol. Les sols antillais contaminés sont principalement d'origine volcanique et de deux types. On distingue :

- les andosols constitués par de l'argile à « allophane » qui adopte une microstructure hiérarchique⁶ et poreuse capable de piéger la chlordécone en concentration importante et de façon durable (Woignier *et al.*, 2018) ;
- les nitisols constitués par de l'argile à « halloysite » caractérisée par une microstructure à faible porosité dans laquelle la chlordécone est plus biodisponible que dans l'andosol.

6. la structure de l'allophane est invariante par changement d'échelle

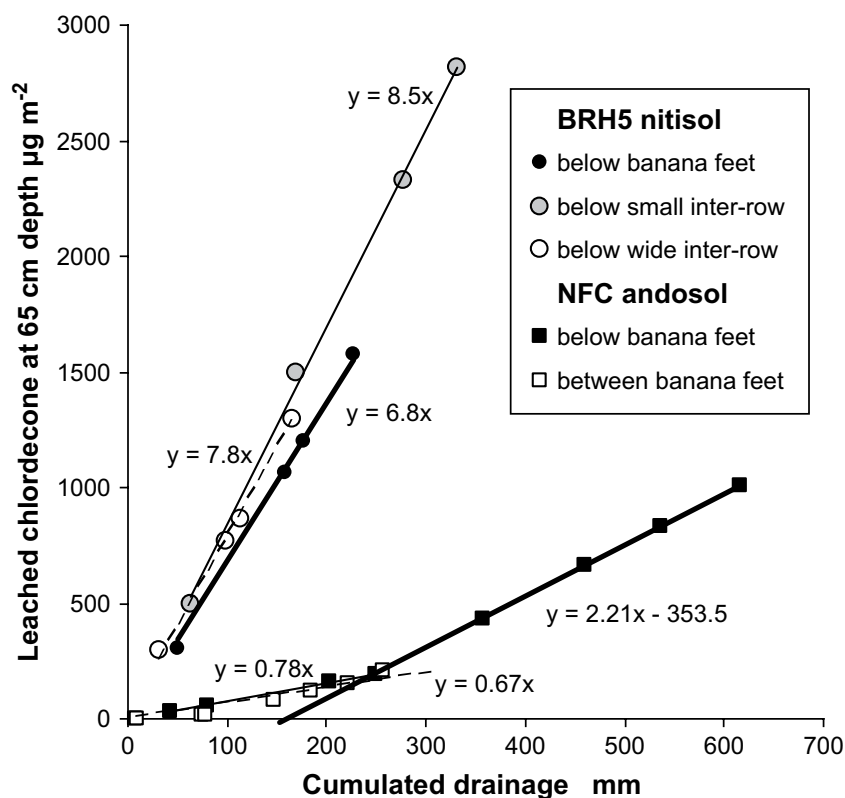


FIGURE 7: Modèle de lixiviation de la chlordécone par lessivage des eaux de pluies (d'après Cabidoche *et al.*, 2009)

Ces modèles ont été établis sur la base d'expérimentations conduites sur andosols et nitisols, à travers la collecte (pendant plusieurs épisodes de drainages consécutifs à des pluies) de la chlordécone par des lysimètres placés à 65 cm de profondeur. Différents profils d'infiltration sont mis en évidence en fonction de l'emplacement du lysimètre. L'infiltration de la chlordécone semble dépendante de l'emplacement du dispositif pour les mesures faites sur les andosols, indiquant une forte variabilité des infiltrations de la molécule selon que la mesure soit prise sous un bananier ou sous un inter-rang⁷ de bananier. Cette forte hétérogénéité dans la distribution spatiale de la chlordécone est encore palpable aujourd'hui et est un véritable frein dans la réalisation des études ou des cartographies de contamination des sols à la chlordécone.

Selon Cabidoche *et al.* (2009), la chlordécone est lessivée des sols contaminés selon deux voies principales :

- par de l'infiltration verticale des eaux de pluie dans le sol, phénomène pendant lequel la chlordécone est transportée vers les nappes souterraines et les zones de résurgence qui alimentent également les cours d'eau des bassins versants (phéno-

7. espace entre deux rangs de bananiers

mène de lixiviation) ;

- par du ruissellement latéral des eaux de pluie depuis la surface du sol, vers les exutoires des bassins versants sur lesquels se trouvent les bananeraies.

Dans la pratique, les eaux de ruissellement contiennent moins de 3% de la quantité de chlordécone que l'on retrouve dans les eaux de lessivage. Des résultats récents confirment l'origine majoritairement souterraine du transport de la chlordécone au niveau des bassins versants contaminés du sud basse-terre. Le transport de la chlordécone particulaire est très minoritaire et ne représente que 2% du transport total annuel et 27% du transport en cas de crues (Andrieux *et al.*, 2018).

Le modèle de lixiviation proposé par Cabidoche *et al.* (2009) permet d'estimer indirectement le temps qu'il faudrait pour décontaminer le sol uniquement par l'effet des précipitations. Les zones les plus contaminées, généralement à proximité directe des bananiers, drainent la chlordécone proportionnellement au niveau de précipitation reçu. Pour 200 mm de précipitations cumulées, le modèle indique qu'entre 0,89 et 1,56 g de chlordécone sont drainés par hectare pour les andosols, contre 13,6 à 17 g par hectare pour les nitisols. En Guadeloupe, à 200m au dessus du niveau de la mer, les précipitations annuelles sont de l'ordre de 3000 mm dans les régions du sud Basse-Terre contaminées. Si on considère que le drainage de la chlordécone est un phénomène qui dépend linéairement du cumul de précipitations, un rapide calcul nous permet de nous rendre compte des quantités de chlordécone qui sont lessivées par hectare et par an en fonction du type de sol. Pour les nitisols, les quantités lessivées peuvent atteindre jusqu'à 255 g par hectare et par an alors que pour les andosols ces quantités s'établissent autour de 24 g par hectare et par an (Figure 7). Si on considère qu'un hectare de bananeraie sur quatre était effectivement traité pendant la période d'utilisation de la chlordécone (voir paragraphe 1.2.2) et que 300 kg de matière active ont été épandues pendant cette période, on peut estimer la concentration moyenne en chlordécone à 16 kg par hectare de sol agricole. Cela signifie qu'il faudrait plus de 600 ans pour décontaminer les andosols du simple fait du lessivage des pluies, et une soixantaine d'années pour arriver au même constat pour les nitisols.

Dans la pratique, une fraction non négligeable de la chlordécone est piégée dans la microstructure minérale des particules du sol. On peut penser que le lessivage en continue des sols entraîne une raréfaction de la fraction disponible de la chlordécone au cours du temps. Sur la durée, le transport de la chlordécone dans l'environnement ne s'apparente

probablement pas à un phénomène linéaire, et une élimination complète de la molécule ne pourrait intervenir que si la microstructure minérale des particules du sol venait à être altérée.

A noter que ces projections ne tiennent pas non plus compte d'une éventuelle dégradation de la chlordécone. Les récentes découvertes en terme de dégradabilité naturelle de la chlordécone dans l'environnement (Chevallier *et al.*, 2019; Lomheim *et al.*, 2020) amènent à penser que ces prévisions pourraient sous-estimer la cinétique de dissipation⁸ du contaminant dans les différents compartiments environnementaux. A défaut de disposer des outils analytiques en quantité suffisante pour généraliser la recherche des produits de dégradation de la chlordécone dans l'environnement, une approche basée sur un suivi temporel de l'évolution des teneurs en chlordécone dans les sédiments pourrait permettre d'appréhender la véritable cinétique de dissipation de la molécule.

Le recours à des carottes sédimentaires radiodatées a par exemple permis de suivre l'évolution temporelle des dépôts de POPs dans les sédiments du Rhône (Liber *et al.*, 2019) (Annexe A1). Travailler à partir de telles archives permet en effet d'avoir accès aux chroniques de dépôts des contaminants, c'est à dire aux quantités qui s'accumulent d'une année sur l'autre dans les sédiments de la rivière. Cette méthode est par exemple employée pour vérifier l'efficacité d'une réglementation visant à réduire les rejets industriels d'un polluant dans l'environnement. Dans le cas de la pollution à la chlordécone, cette méthode permettrait d'estimer, au cours des dernières années, la cinétique de libération des stocks de chlordécone piégés au niveau des parcelles contaminées, mais ne renseignerait pas sur la cinétique de dissipation de la molécule à proprement parler. Pour y parvenir, il faudrait pouvoir croiser différents types de données :

- celles issues de l'instrumentation⁹ d'une rivière : enregistrements des débits et des concentrations de la chlordécone en phase dissoute et particulaire ;
- celles issues de l'historique des crues : dates d'évènements et recherche des variations granulométriques associées dans les sédiments de l'archive ;
- les données de concentrations en chlordécone mesurées dans l'archive.

La mesure des débits permet d'identifier les crues qui seront associées à des pics de concentration en chlordécone en phase dissoute et particulaire (dans le cours d'eau) et dans

8. dégradation biologique

9. fait d'équiper avec du matériel permettant l'acquisition régulière de mesures automatisées

le sédiment (archive). Les indicateurs de dépôt de crues (variations granulométriques) pourraient utilement confirmer que les pics de concentration mesurés dans l'archive correspondent bien aux épisodes de crues. En ayant la connaissance de la concentration en chlordécone dans un état initial (phase dissoute et particulaire) et dans un état final (phase sédimentaire), il serait alors possible d'estimer les pertes par dissipation naturelle. Ce travail passerait en Guadeloupe par l'identification d'une archive sédimentaire associée à une grande rivière contaminée, instrumentée, suivi d'une campagne de carottage et de recherche de marqueurs temporels précédemment cités (variations granulométriques et éventuellement radioisotopes).

Malgré le manque de données sur le niveau réel de dissipation de la chlordécone dans les sols, l'intensification des analyses autour de la molécule mère de chlordécone a permis de constater sa large diffusion dans l'environnement, aboutissant à une contamination généralisée de la Guadeloupe continentale (Figure 8).

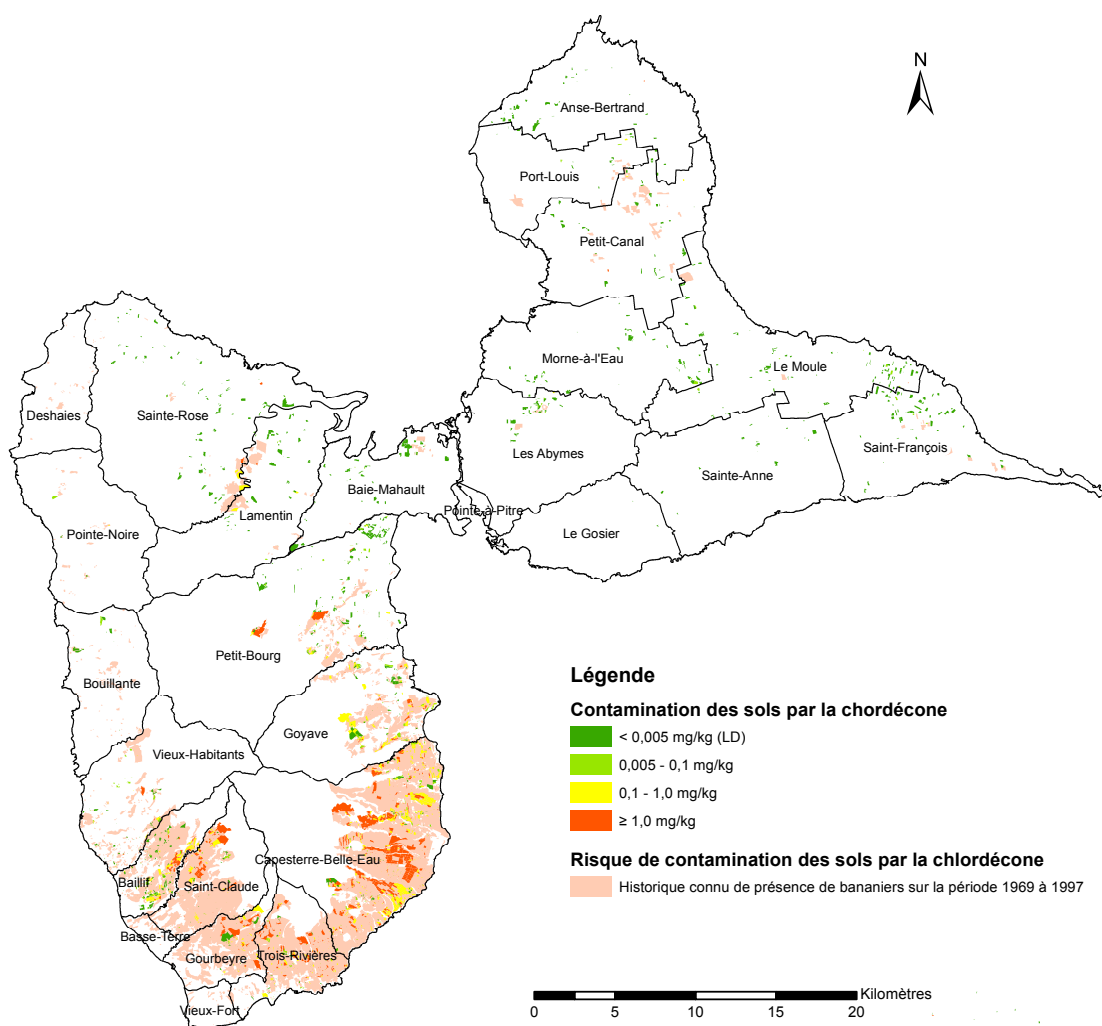


FIGURE 8: Carte des niveaux de contamination à la chlordécone sur le territoire de la Guadeloupe continentale. Carte réalisée à partir des données disponibles sur : <https://www.karugeo.fr/>

Une analyse des eaux de surface a été conduite par bassin versant sur les îles de Basse-Terre et de Grande-Terre (Rochette *et al.*, 2017).

En côte sous le vent, aucune contamination par la chlordécone n'est détectée dans les cours d'eau des communes de Deshaies, Pointe-Noire et Bouillante hormis sur la ravine Renoir, marquant la limite avec la commune de Vieux-Habitants. Aucune contamination n'est retrouvée dans les eaux de la Ravine Michot, de la Grande Rivière et de la Ravine Rocroy à Vieux-Habitants. En revanche, une contamination est observable tout au long de la Rivière de Beaugendre et de la Ravine Géry à Vieux-Habitants (respectivement à $0,234 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0,075 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Rochette *et al.*, 2017)

Les cours d'eau des trois bassins situés sur les versants nord des Monts Caraïbes sont tous contaminés par la chlordécone :

- la Rivière Sens, avec une contamination comprise entre $1,22$ et $1,561 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- la Ravine Salée, avec $0,015 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- la Rivière Grande Anse, avec une contamination relevée à $2,62$ et à $1,829 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Sur le bassin de la Rivière La Lézarde à Petit-Bourg, les eaux du sous-bassin de la Ravine Mahault ne sont pas contaminées. Au niveau du Grand Cul-de-Sac Marin, une contamination importante a été découverte sur la rivière Mahault à Baie-Mahault où la concentration en chlordécone atteint $0,292 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Rochette *et al.*, 2017). On retrouve également de la chlordécone dans les analyses réalisées tout au long de la Grande Rivière à Goyaves, mais aussi sur certains de ses affluents en rive gauche :

- la Rivière Homard, avec $0,016 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- la Rivière Frédérique, avec $0,25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- la Rivière Janikeete, avec $0,41 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- la Ravine Goman, avec $0,026 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Aucune contamination par la chlordécone n'a été détectée dans les cours d'eau du nord de la Basse-Terre, hormis sur un des affluents amont de la Rivière Moustique à Sainte-Rose, la Rivière Débauchée, où la concentration en chlordécone atteint $0,011 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Rochette *et al.*, 2017).

En Grande-Terre, cinq cours d'eau contaminés ont été identifiés, avec toutefois des profils de contamination faibles :

- sur la Ravine Gaschet en aval du barrage, à la limite entre les communes de Port-Louis et de Petit-canal, avec un taux relevé à $0,011 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (eau stagnante);
- sur la ravine Deville, dans la commune de Petit-Canal, avec $0,04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (eau non stagnante);
- sur une ravine de la commune de Gosier au niveau du lieu dit Rosine, avec $0,015 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (eau non stagnante);
- sur une ravine de la commune de Gosier, au niveau du lieu dit Bananier, avec $0,011 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (eau stagnante);
- sur un affluent de la Rivière d'Audoïn en aval de l'usine de Gardel, sur la commune du Moule, avec $0,014 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (eau non stagnante).

Cette contamination généralisée a des incidences sur le niveau d'exposition de la population. Ces niveaux sont particulièrement significatifs puisqu'on retrouve la chlordécone chez 88% des hommes adultes, 87% des femmes adultes et chez 61% des nouveau-nés à des concentrations médianes dans le sang de $5,2$, $2,2$ et $0,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivement (Mulligner *et al.*, 2010).

1.2.4 Impacts sanitaires

Depuis 1951, date où la chlordécone a été synthétisée pour la première fois, pas moins de 198 études ont été menées afin d'examiner les effets de la chlordécone sur la santé, dont 43 sur l'homme (ATSDR, 2019). Parmi elles, plusieurs concernent les populations des Antilles Françaises.

1.2.4.1 Risques pendant la grossesse et le développement de l'enfant

La cohorte mère-enfant "Timoun" a été mise en place en Guadeloupe pour étudier l'impact des expositions à la chlordécone sur le déroulement et les pathologies associées à la grossesse ainsi que sur le développement pré et postnatal des enfants. De 2004 à 2007, 779 femmes ont été incluses au cours de leur 3^e trimestre de grossesse. L'exposition maternelle à la chlordécone a été estimée par dosage dans le sang prélevé à l'occasion de l'accouchement.

Chez la mère, aucune association n'a été retrouvée entre l'exposition à la chlordécone et le risque de survenue de diabète gestationnel ou de pré-éclampsie¹⁰ (Saunders *et al.*, 2014).

10. maladie de grossesse qui se traduit par une hypertension artérielle et une présence anormale de protéine dans les urines

En revanche, une association significative a été mise en évidence avec le risque d'hypertension gestationnelle. Également, l'exposition maternelle à la chlordécone est associée de manière significative à un risque accru de prématurité (Kadhel *et al.*, 2014). Les propriétés œstrogéniques et progestagéniques de la chlordécone sont évoquées pour expliquer ce phénomène.

Chez l'enfant, une exposition prénatale à la chlordécone est associée de manière significative à :

- une augmentation des concentrations circulantes en hormone thyroïdienne chez l'enfant âgé de 3 mois. Pour l'heure, l'incidence sanitaire de cette observation n'est pas connue.
- une réduction du développement cognitif chez l'enfant de 7 mois (Dallaire *et al.*, 2012);
- une réduction du développement moteur chez l'enfant de 7 et 18 mois. Cet effet n'est toutefois observé que chez les enfants de sexe masculin (Boucher *et al.*, 2013);
- une augmentation de l'indice de masse corporelle à l'âge de 3 mois pour les garçons et à l'âge de 7 et 18 mois pour les filles (Costet *et al.*, 2015). Les conclusions de cette étude ne permettent pas de savoir si l'augmentation de l'indice de masse corporelle chez l'enfant sera suivie d'un développement de l'obésité à un âge ultérieur.

1.2.4.2 Cancer de la prostate

Une première étude de cas sur la population générale en Guadeloupe a montré une association significative entre l'exposition à la chlordécone et le risque de survenue d'un cancer de la prostate (Multigner *et al.*, 2010). Un risque significativement augmenté de survenue de la maladie apparaît lorsque les concentrations sanguines en chlordécone dépassent $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Le risque est significativement augmenté pour les classes de la population pour lesquelles il existe des antécédents familiaux de cancer de la prostate au premier degré (un frère ou un père) ou parmi ceux ayant résidé plus d'un an dans un pays occidentalisé avant la survenue de la maladie. Une étude récente s'est intéressée à l'évolution de la maladie une fois qu'elle est traitée et soignée. Elle a montré que la chlordécone est associée à un risque plus élevé de la récurrence biologique du cancer de la prostate (Bureau *et al.*, 2019).

1.2.4.3 Fertilité

Une étude comparative menée sur les travailleurs du secteur agricole bananier et des salariés du secteur non agricole a montré qu'aucune différence significative n'est observée pour ce qui concerne les caractéristiques du sperme et le délai nécessaire pour concevoir un enfant (Multigner *et al.*, 2008). D'une manière générale, aucune corrélation significative n'a été observée entre les concentrations en chlordécone dans le sang et les caractéristiques du sperme (Multigner *et al.*, 2006). Le niveau d'exposition pour lequel des troubles spermatiques avaient été observés chez les ouvriers de l'usine de fabrication du chlordécone à Hopewell (Etats-Unis) dépassait le seuil des $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Par comparaison, la valeur médiane chez la population antillaise est de $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (valeur maximale de $104 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). A ce jour, il n'existe aucune donnée concernant un impact éventuel de la chlordécone sur la fertilité féminine. Toutefois, une récente étude a montré que l'exposition de souris gestantes au chlordécone entraîne, chez la portée femelle, un retard de puberté (Legoff *et al.*, 2019).

1.2.4.4 Déterminants de l'imprégnation de la population par la chlordécone

Les produits de la mer, les viandes rouges et les légumes racines (dachine, patate douce, igname, etc.) sont les principales denrées contributrices à l'apport total en chlordécone dans l'organisme, en raison de leur niveau de contamination (ANSES, 2003, 2007). La chair de poulet, les œufs et certains fruits et légumes aériens tels que la courgette, le concombre ou le melon, contribuent également à l'exposition alimentaire à la chlordécone.

Une étude récente a tenté de préciser les déterminants de l'imprégnation de la population Antillaise à la chlordécone (Dereumeaux et Saoudi, 2018). Dans cette étude (étude Kanari), une élévation des concentrations en chlordécone dans le sang est observée chez les participants ayant une forte consommation totale de poissons frais. L'imprégnation en chlordécone est augmentée de 50% chez les participants déclarant consommer 96 g de poisson par jour, par rapport à une consommation standard de 24 g par jour. L'analyse des modes d'approvisionnement permet de constater que cette augmentation est fortement liée à la consommation de denrées issues de circuits dit « informels »¹¹ où la traçabilité des produits est difficile à établir : autoproduction, dons, achats auprès de marchands

11. ce constat a été établi en Martinique mais des données manquantes n'ont pas permis d'en apporter la preuve en Guadeloupe

ambulants ou en « bords de route ».

Le fait de résider en zone contaminée par la chlordécone influence également les concentrations retrouvées dans le sang. Les participants résidant en zone contaminée présentent des niveaux d'imprégnation par la chlordécone plus élevés de 156% (Dereumeaux et Saoudi, 2018). Ce résultat peut être révélateur d'une exposition liée à une pollution résiduelle des milieux. La consommation d'aliments produits sur ces zones, le contact avec les sols ou les poussières contaminés, la baignade en zone de contamination maritime sont autant de causes possibles qu'il faudrait pouvoir démontrer.

A noter que dans l'étude Kannari, la consommation de racines et tubercules n'est pas associée à une augmentation de l'imprégnation en chlordécone. Le mode d'approvisionnement pour ces produits via les circuits dits « formels » (grandes et moyennes surfaces, épiceries, primeurs, boucheries, poissonneries, « gros marchés ») pourrait expliquer ces résultats. Les taux de conformité y sont en effet réputés proches de 100%¹².

1.3 Voies de remédiation des sols contaminés à la chlordécone

La chlordécone est une molécule très stable dans les sols et dispersée de façon hétérogène sur de très grandes surfaces. Cette hétérogénéité ne permet pas de rendre compte, à une échelle de précision fine, du niveau réel de contamination de ces surfaces. En conséquence, seules des approches globales et généralisées pourraient permettre de garantir un traitement qui ne fasse pas l'impasse sur certains secteurs contaminés. Dans cette partie, nous allons tâcher de passer en revue les mécanismes étudiés jusqu'à présent dans le cadre de la remédiation des sols contaminés.

1.3.1 Dégradation physico-chimique

Plusieurs essais conduits en laboratoire, faisant intervenir des réducteurs forts dans le cadre de réactions chimiques, photochimiques ou thermiques ont permis d'obtenir des produits de dégradation de la chlordécone avec ouverture de la cage bishomocubane (Dilling *et al.*, 1967; Schrauzer et Katz, 1978; Ranguin *et al.*, 2017) ou sans ouverture (Wilson et Zehr, 1979; Sittig, 1980; Fariss *et al.*, 1982; Soine *et al.*, 1983).

12. voir <http://daaf.guadeloupe.agriculture.gouv.fr> et <http://daaf.martinique.agriculture.gouv.fr>

A l'échelle des parcelles contaminées, un procédé faisant intervenir des transformations chimiques par réduction a récemment été expérimenté (Mouvet *et al.*, 2017). La réduction chimique in situ ou *In Situ Chemical Reduction* (ISCR) est une technique qui repose sur l'adjonction dans le sol d'un réducteur fort, le fer zéro valent, seul ou en mélange, afin de dégrader la chlordécone. Le procédé Daramend© qui utilise un mélange de fer zéro valent (45%) et de matière végétale (55%), a permis d'observer une diminution significative des teneurs en chlordécone, de 22% pour les andosols jusqu'à 74% pour les nitisols (Mouvet *et al.*, 2017). Onze dérivés hydrochlordécones de formule $C_{10}Cl_{10-n}H_nO$ ($n=1$ à 5), ont pu être détectés par analyses en chromatographie gazeuse ou *Gas Chromatography* (GC) associée à de la spectrométrie de masse ou *Mass Spectrometry* (MS), confirmant ainsi l'existence d'une voie de déchloration réductive de la chlordécone par ISCR. La dégradation de la chlordécone n'est cependant pas totale. Parmi les 11 produits formés, une monohydrochlordécone (-1 Cl), une dihydrochlordécone (-2 Cl) et une trihydrochlordécone (-3 Cl) sont majoritairement observées et représentent 74% de la totalité des hydrochlordécones détectés sur nitisols et ferralsols.

La solubilité des produits déchlorés est vraisemblablement plus importante que celle de la chlordécone. La biodisponibilité de ces produits pour la plante s'en trouve augmentée, ce qui expliquerait pourquoi ils sont assimilés préférentiellement à la chlordécone (Mouvet et Bristeau, 2016). Dans la plante, les facteurs de bioconcentration (BCF) de la principale monohydrochlordécone formée en présence de Daramend© (appliqué à un nitisol) sont de 20, 10 et 7 fois supérieurs à ceux de la chlordécone dans des extraits de radis, patate douce et concombre respectivement. Les auteurs indiquent que les extraits analysés sont issus de plantes récoltées à un stade commercialisable, nous assumons donc que les facteurs cités plus haut concernent les fruits et tubercules associés aux cultures.

Des études de génotoxicité, mutagénicité et des propriétés proangiogéniques¹³ ont été réalisées en ajoutant de la chlordécone et ses deux produits principaux (monohydrochlordécone et la trihydrochlordécone) dans un milieu de culture contenant selon le cas des cellules lymphoblastoïdes humaines TK6 (mutagénicité et la génotoxicité) ou des cellules endothéliales primaires humaines (propriétés proangiogéniques) (Legeay *et al.*, 2017). L'étude conclut à une absence de génotoxicité et de mutagénicité pour les dérivés chlorés comme pour la molécule mère de chlordécone. Les propriétés proangiogéniques sont

13. dans les cas pathologiques, il s'agit des processus associés à la croissance des tumeurs malignes et au développement des métastases

significativement moins importantes pour la trihydrochlorodécone (-3 Cl), suggérant une diminution des propriétés délétères de la chlordécone au fur et à mesure de sa déchloration.

1.3.2 Dégradation microbienne

Les travaux de [Orndorff et Colwell \(1980\)](#) ont montré que la dégradation de la chlordécone en présence de bactéries (du genre *Pseudomonas*) était possible en condition aérobie. Au cours de ces travaux, deux produits déchlorés et un produit hydroxylé ont été formés après 100 jours d'exposition : la monohydrochlorodécone ($C_{10}Cl_9HO$), la dihydrochlorodécone ($C_{10}Cl_8H_2O$) et le chlordécol ($C_{10}Cl_{10}H_2O$). Les produits de déchloration de la chlordécone sont nommés en fonction de la position qu'occupait l'atome de chlore sur le squelette carboné avant d'être substitué par un atome d'hydrogène. Ces produits peuvent être identifiés selon deux systèmes de numérotation différents, la nomenclature UIPAC ou la nomenclature CAS (Figure 9).

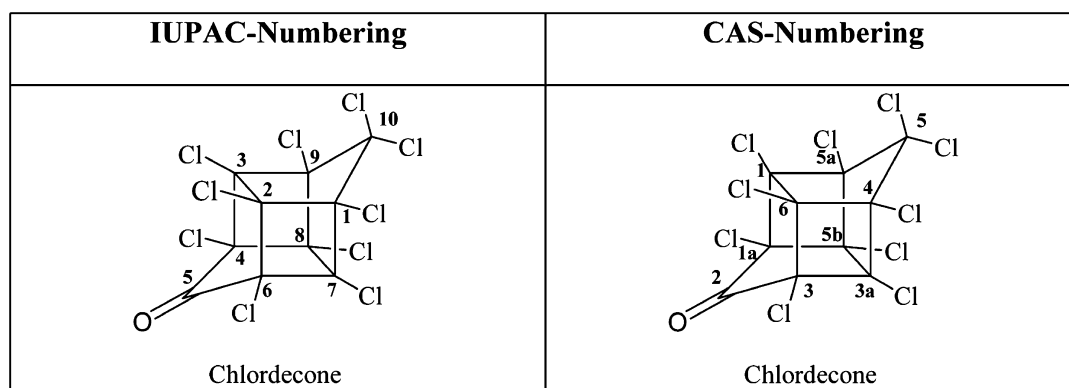


FIGURE 9: Identification de la chlordécone selon les nomenclatures UIPAC et CAS (d'après [Dolfing et al., 2012](#))

De nombreux travaux font état de la dégradation de la chlordécone dans les sols antillais ([Fernández-Bayo et al., 2013](#); [Martin-Laurent et al., 2014](#); [Devault et al., 2016](#); [Chaussonnerie et al., 2016](#)), sans toutefois parvenir à élucider pleinement la structure des produits formés.

Très récemment, l'étude de la dégradation microbienne de la chlordécone en présence d'un consortium de bactéries dont *Citrobacter sp.86* a mis en évidence l'existence de nombreux produits de dégradation de la chlordécone ([Chevallier et al., 2019](#)). Ces produits ont d'abord été identifiés par des techniques analytiques non ciblées, faisant inter-

venir la chromatographie gazeuse (GC) et la chromatographie liquide ou *Liquid Chromatography* (LC) associées à la spectrométrie de masse haute résolution ou *High Resolution Mass Spectrometry* (HRMS). Leurs structures ont ensuite été complètement élucidées par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) combinée à de la dérivation¹⁴. Ces composés nouvellement identifiés ont été recherchés dans les sols Antillais.

Un total de 16 produits de dégradation en plus de la chlordécone ont été retrouvés, principalement des dérivés de monohydrochlordécone ou de polychloroindènes résultant de l'ouverture de la structure en cage de la molécule (Figure 10). On retrouve notamment la 10-mono hydrochlordécone, le 2,4,5,6,7-pentachloroindène, l'acide 2,5,7-trichloroindène-4-carboxylique, l'acide 2,4,6-trichloroindène-7-carboxylique, l'acide 2,5,6,7-tetrachloroindène-4-carboxylique, l'acide 2,4,5,6-tetrachloroindène-7-carboxylique, la dichlorochlordécone, la trichlorochlordécone, le 4,5,6,7-tetrachloroindène, le 2,4,6,7-tetrachloroindène, le 2,4,5,7-tetra-chloroindène, deux éthyles polychloroindènegarboxylates, un monohydrochlordécol et deux acides dichloroindène carboxyliques (Chevallier *et al.*, 2019).

Les deux produits de dégradation de la chlordécone les plus fréquemment cités dans les études environnementales, le chlordécol et la 8-monohydrochlordécone ou 5b-hydro-CLD (nomenclature CAS) ont également été retrouvés. Il a longtemps été suggéré que la 5b-hydroCLD était un résidu de fabrication de la chlordécone présent dès le départ dans les formulations techniques. Une étude récente a analysé les ratios 5b-hydroCLD / CLD d'une formulation commerciale de Kepone © et les a comparés aux ratios retrouvés dans les sols Antillais. Ces rapports étaient jusqu'à 25 fois supérieurs dans les sols, ce qui a permis aux auteurs de conclure à une transformation naturelle de la chlordécone dans l'environnement (Devault *et al.*, 2016).

Les produits identifiés dans l'étude de Chevallier *et al.* (2019) ont été quantifiés par calibrage externe avec des standards de récupération provenant de la purification des produits de dégradation issus de *Citrobacter sp.86*. Parmi ces 17 produits, 7 sont retrouvés très fréquemment dans les matrices environnementales (Figure 10).

14. il s'agit de l'analyse d'un sous-produit du composé d'intérêt, obtenu par réaction chimique. Les propriétés de ce sous-produit sont plus faciles à interpréter lors de l'analyse chromatographique

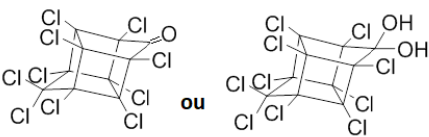
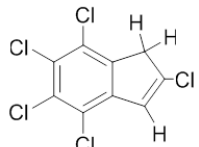
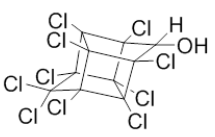
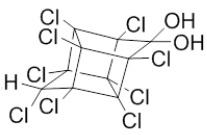
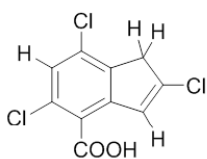
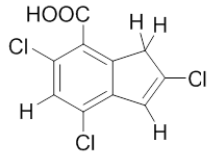
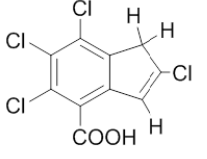
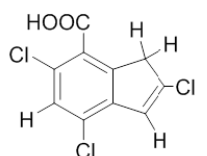
Molécule	Structure	Concentrations dans l'environnement
Chlordecone		0,1 - 2 µg/L (eau) 0,01 - 1 mg/kg (sol)
2,4,5,6,7-penta-chloroindene		0,1 - 2 µg/L (eau) 0,05 - 5 mg/kg (sol)
Chlordecol		0,05 - 1 mg/kg (sol)
10-monohydro chlordecone		0,05 - 1 mg/kg (sol)
Acide 2,5,7-trichloroindene-4-carboxylique		0,05 - 1 mg/kg (sol)
Acide 2,4,6-trichloroindene carboxylique		0,05 - 1 mg/kg (sol)
Acide 2,5,6,7-tetrachloroindene-4-carboxylique		0,05 - 1 mg/kg (sol)
Acide 2,4,5,6-tetrachloroindene-7-carboxylique		0,05 - 1 mg/kg (sol)

FIGURE 10: Présentation des structures et des concentrations environnementales des produits de dégradation de la chlordécone les plus fréquemment retrouvés dans les échantillons de sol et d'eau antillais (adapté de [Chevallier et al., 2019](#))

Ainsi, on constate que le pentachloroindène est le produit de dégradation le plus fréquemment retrouvé dans l'environnement. Il est présent dans l'eau dans des proportions identiques à la chlordécone¹⁵. En revanche dans les sols, il est retrouvé à des concentrations jusqu'à 5 fois supérieures. Une autre étude, plus récente, aboutit à des conclusions presque similaires et dénombre jusqu'à 19 produits de dégradation de la chlordécone dans des échantillons de sols prélevés en Guadeloupe (Lomheim *et al.*, 2020). Les mono et les dihydrochlordécones sont cette fois les produits les plus détectés, suivi du pentachloroindène dont les concentrations atteignent jusqu'à $24 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de sol.

Pour établir une analogie avec les travaux d'ISCR réalisés à l'échelle de la parcelle agricole, les principaux produits de dégradation de la chlordécone formés à cette occasion sont des mono, des di- et des tri-hydrochlordécone. Dans les parcelles témoins, sans application de Daramend©, les seuls produits de dégradation détectés sont les 8 et 9-monohydrochlordecone (Mouvet et Bristeau, 2016).

A noter que l'ensemble des produits de déchloration de la chlordécone (les hydrochlordécones et les polychloroindènes) identifiés dans ces différentes études requièrent des conditions anoxiques, c'est-à-dire l'absence d'oxygène pour se former.

1.3.3 Transfert et mobilité dans la plante

1.3.3.1 Contamination des plantes consommées

Les transferts de la chlordécone dans les plantes cultivées aux Antilles ont beaucoup été étudiés au cours de ces dernières années (Jannoyer *et al.*, 2009; Cabidoche et Lesueur-jannoyer, 2012; Clostre *et al.*, 2014, 2015, 2017), mettant en évidence des profils de contamination différents en fonction des espèces.

D'une manière générale, ces études indiquent que les tubercules sont les parties consommées de la plante les plus largement contaminées par la chlordécone. Quelque soit le type de sol, la contamination des tubercules semble proportionnelle à la quantité de chlordécone dissoute par unité de volume de sol, autrement dit par la biodisponibilité de la molécule (Cabidoche et Lesueur-jannoyer, 2012). Il apparaît également que la capacité de contamination des nitisols est supérieure à celle des andosols, ce qui s'explique par une différence de porosité au sein de la microstructure de ces deux types de sols, dont les propriétés peuvent également fluctuer selon la teneur en matière organique que l'on y retrouve (Woignier *et al.*, 2013). Cabidoche et Lesueur-jannoyer (2012) ont également mon-

15. dans le tableau 10, la chlordécone est également présentée sous sa forme hydratée

tré que sur deux sols avec la même concentration dissoute en chlordécone, les fruits de la tomate n'étaient pas contaminés alors que ceux de la courgette l'étaient fortement (les BCF dans les fruits de la courgette (*Cucurbita pepo*) varient de 0,017 à 0,087 sur andosol et de 0,509 à 1,222 sur nitisol). Dans le cas du chlordane, un autre pesticide organochloré, un résultat similaire avec contamination de la courgette et absence de contamination de la tomate a aussi été mis en évidence (Mattina *et al.*, 2000). Dans les deux cas, les auteurs réfutent toute possibilité de contamination externe du fruit de la courgette par le sol, la contamination étant bel et bien la conséquence d'un transfert. Concernant les espèces du genre *Cucurbita*, la courgette et le giromon ressortent comme étant plus contaminés que le concombre (*Cucumis sativus*) et la christophine (espèce du genre *Sechium*) qui transloquent très peu de chlordécone vers leurs fruits (Clostre *et al.*, 2014). Ce même résultat est déjà observé avec le p,p'-DDE (White, 2002), suggérant alors une vraie incidence de l'espèce sur la capacité à absorber les contaminants hydrophobes. Sur andosol, les BCF de la chlordécone varient de 0,04 (feuilles) à 3,90 (tiges) pour la courgette et de 0,03 (feuilles) à 0,85 (racines) pour le concombre. Sur nitisols, les BCF varient de 0,06 (feuilles) à 7,56 (racines) pour la courgette et de 0,02 (feuilles) à 0,91 (racines) pour le concombre. Dans les fruits, la chlordécone est également transférée. Selon le type de sol, on retrouve 5 à 13% des teneurs en chlordécone du sol dans le concombre, 7 à 8% dans le giromon et moins de 1% dans la christophine (Clostre *et al.*, 2014).

1.3.3.2 Voies de transfert de la chlordécone dans la plante

Une étude récente a permis de préciser les modalités de pénétration de la chlordécone dans la plante, par l'intermédiaire d'un modèle d'étude représentatif des légumes-racines consommés aux Antilles, le radis (Létondor *et al.*, 2015). Histologiquement, le radis est une racine pivotante tubérisée et constitue en cela un modèle géant d'étude du comportement de la chlordécone dans une racine. Selon Cabidoche *et al.* (2006), le taux de contamination des racines comestibles serait corrélé linéairement avec le produit du temps de croissance par le rapport surface/volume des racines. Dans son modèle, le tubercule de radis est proportionnellement le plus contaminé. La contamination du tubercule de radis résulte de trois processus : la translocation de la chlordécone par le flux d'évapotranspiration, la diffusion à travers le périoderme¹⁶ et, plus résiduellement, la translocation par évaporation au travers du périoderme du tubercule. La contamination de la pulpe des racines

16. "peau" du tubercule

comestibles est probablement corrélée à la nature du parenchyme associé aux tissus vasculaires. Lorsque le parenchyme est majoritairement associé à des vaisseaux du xylème, par lesquels transitent les flux d'évapotranspiration (cas du radis et du manioc *Manihot esculenta* mais vraisemblablement aussi de la madère *Colocasia esculenta* (Clostre *et al.*, 2015), la contamination de la pulpe de tubercule serait plus importante. Au contraire, lorsque le parenchyme est principalement associé à des vaisseaux du phloème (cas de la patate douce *Ipomoea batatas*) et de l'igname (*Dioscorea alata*), la contamination serait plus faible (Cabidoche et Lesueur-jannoyer, 2012; Létondor *et al.*, 2015). Dans le cas de l'igname, si le tubercule est en contact avec un sol pollué, la peau du tubercule apparaît comme étant 20 fois plus contaminée que la pulpe.

Chez le maïs (*Zea mays*), il a été montré que la chlordécone absorbée par les racines est transférée dans les parties aériennes de la plante selon deux types de gradients distincts : au sein de la tige, un gradient acropétal de concentration, décroissant de la base de la tige jusqu'à l'apex; au niveau des feuilles en revanche, il s'établit un gradient basipétal, décroissant de l'extrémité du limbe jusqu'à la base, caractéristique des composés organiques modérément hydrophobes ($\log(K_{ow}) = 4,5$) et non volatils entraînés par le flux d'évapotranspiration (ne pouvant passer en phase gazeuse ils s'accumulent aux extrémités des feuilles) (Pascal-Lorber *et al.*, 2016).

1.4 Perspectives de travail

Depuis la redécouverte par Hülster *et al.* (1994) de la capacité des espèces appartenant au genre *Cucurbita*¹⁷ à transloquer efficacement les polluants organiques vers leurs tissus aériens, la recherche s'est beaucoup concentrée sur l'étude de cette famille de plantes, sans toutefois parvenir à élucider pleinement les mécanismes à l'origine de cette efficacité. Le constat partagé jusqu'à maintenant est qu'en raison de leur nature récalcitrante et extrêmement hydrophobe, les POPs ne devraient pas être sensibles aux différences physiologiques dans la plante (Gent *et al.*, 2007). Pour identifier les facteurs permettant une translocation efficace des contaminants organiques hydrophobes dans le xylème de ces espèces hyper-accumulatrices, les études se sont progressivement focalisées sur des approches génétiques, protéomiques ou moléculaires, délaissant de fait les considérations purement physiologiques.

17. notamment la courgette, *C. pepo subsp. pepo*

Toutefois, avec un $\log(K_{ow})$ de 4,5, la chlordécone fait partie des POPs les moins hydrophobes¹⁸. Nous savons également que la chlordécone est transportée et s'accumule à l'extrémité des feuilles, via le flux de transpiration (Pascal-Lorber *et al.*, 2016). Ce comportement atypique pour un POP mérite que l'on s'y intéresse, à travers l'étude des relations entre le développement de la plante (croissance) et l'absorption de la chlordécone.

De plus, les études menées pour caractériser la contamination des productions végétales Antillaises ont permis de sécuriser la chaîne alimentaire en identifiant les cultures à risque et en proposant des stratégies culturelles adaptées au territoire contaminé. Toutefois, certaines activités comme le pâturage ne bénéficient pas encore de "règles de bonne conduite" vis-à-vis de la contamination de la ressource végétale. Au regard des transferts caractérisés de la chlordécone dans la plante, la consommation de fourrage apparaît comme étant l'une des composantes de la contamination des animaux d'élevage. Pour sécuriser cette filière de production, l'étude des déterminants du transfert et de la répartition de la chlordécone dans la biomasse aérienne de la plante s'impose.

Un autre intérêt de ce travail repose sur la possibilité de dégager des critères permettant l'identification de profils de plantes accumulatrices de la chlordécone. Une telle connaissance pourrait permettre d'envisager des stratégies de remédiation associant les procédés de dégradation actuellement développés (Mouvet *et al.*, 2017; Chevallier *et al.*, 2019; Lomheim *et al.*, 2020) avec un vecteur d'extraction facilement déployable, la plante.

18. par comparaison, avec un $\log(K_{ow})=7$, le p-p'DDE est environ 312 fois plus hydrophobe que la chlordécone

Le chapitre 1 en quelques points :

- Les facteurs dont le rôle est évoqué pour expliquer la capacité de la plante à absorber puis transférer les contaminants organiques hydrophobes vers ses parties aériennes sont les suivants :
 - les facteurs racinaires tels que la libération d'exsudats (enzymes, acides organiques, etc.) ou l'existence de protéines membranaires spécifiques (protéines de charge des vaisseaux conducteurs, aquaporines, MLPs, etc.);
 - les facteurs liés aux flux dans la plante tels que le flux de transpiration, les flux de circulation dans les tissus internes (apoplastique ou symplastique) ou les voies de chargement des tissus supérieurs (xylémien ou phloémien).
- La forme réelle de la chlordécone dans l'environnement s'apparenterait davantage à une forme gem-diol hydratée dont les propriétés physico-chimiques en feraient une molécule légèrement moins hydrophobe que les autres POPs organochlorés.
- La carte de la contamination à la chlordécone a été actualisée et intègre désormais les résultats des campagnes d'analyses de sol plutôt que la seule projection des données historiques d'usage des terres.
- Le fait de résider en zone contaminée par la chlordécone a une incidence sur les concentrations retrouvées dans le sang. Les personnes résidant en zone contaminée présentent des niveaux d'imprégnation par la chlordécone plus élevés de 156%.
- Les niveaux réels de contamination de l'environnement pourraient être largement sous-estimés compte tenu de la découverte récente de nouveaux produits de dégradation jusqu'alors inconnus et donc jamais recherchés.
- La contamination de la pulpe des racines comestibles dépend de la nature du parenchyme associé aux tissus vasculaires (xylémien ou phloémien).

Chapitre 2

Déterminants du transfert et de la répartition de la chlordécone dans la plante

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. »

Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi! »

A. Einstein

Sommaire

2.1	Influence de la biomasse sur l'absorption et la répartition de la chlordécone chez le Miscanthus	44
2.1.1	Enjeu et contexte	44
2.1.2	Article 1 : Growth parameters influencing uptake of chlordecone by Miscanthus species	45
2.2	Contribution des traits biologiques de la plante dans l'accumulation de la chlordécone (modèle blé)	68
2.2.1	Mises au point méthodologiques	69
2.2.2	Estimation journalière des paramètres de croissance de la plante	73
2.2.3	Imputation des concentrations manquantes	76
2.2.4	Recherche d'un modèle multivarié explicatif	77
2.3	Synthèse	91

2.1 Influence de la biomasse sur l'absorption et la répartition de la chlordécone chez le *Miscanthus*

2.1.1 Enjeu et contexte

L'activité de la flore microbiologique est favorisée au sein de la rhizosphère de la plante (Khan *et al.*, 2013). Certains micro-organismes sont capables de modifier les propriétés physico-chimiques des polluants organiques présents dans le sol, les rendant alors plus disponibles pour la plante (Lu *et al.*, 2017). Ces processus sont efficaces pour les molécules aromatiques dont le squelette carboné est accessible aux enzymes qui catalysent ces réactions. Pour les molécules hautement halogénées ou non aromatiques comme la chlordécone, l'altérabilité par la microflore décroît fortement (Sharma *et al.*, 2018).

Un deuxième levier d'accumulation de la chlordécone dans la plante pourrait reposer sur l'optimisation du transfert du polluant vers les parties aériennes. Plusieurs études suggèrent que la chlordécone circule dans la plante grâce au courant d'évapotranspiration produit par le gradient hydrique entre les racines et les feuilles (Létondor *et al.*, 2015; Pascal-Lorber *et al.*, 2016).

Un postulat de départ serait donc de considérer que les plantes à forte transpiration seraient de bonnes accumulatrices de la chlordécone. Nous savons que les plantes qui transpirent beaucoup ont tendance à développer une forte biomasse (Yadvinder-Singh *et al.*, 2014). Ce paramètre étant plus facilement mesurable que la transpiration, nous avons décidé de l'étudier. Le travail présenté dans cette première partie cherche à évaluer l'influence de la biomasse sur l'absorption de la chlordécone en étudiant simultanément i) le transfert et la répartition chez deux espèces de *Miscanthus* contrastées du point de vue de leur développement et ii) le transfert et la répartition après des récoltes successives à partir d'un même rhizome. Les deux espèces de *Miscanthus* sélectionnées diffèrent en effet par le développement de leurs biomasses et la taille de leurs rhizomes. *Miscanthus giganteus* est une espèce géante dont la biomasse est utilisée pour produire de l'énergie; *Miscanthus sinensis*, l'un de ses parents, est une espèce de plus petite taille principalement utilisée comme plante ornementale.

L'autre intérêt du *Miscanthus* repose sur sa proximité physiologique avec la canne à sucre avec qui elle partage des caractéristiques similaires : graminée vivace, croissance de plusieurs tiges à partir d'un rhizome, forte biomasse. Aux Antilles, il arrive que la canne à sucre soit cultivée en rotation avec les bananiers. Les tiges étant consommées, le risque

de transfert dans cette partie de la plante doit être appréhendé. Après une coupe, le plateau de tallage de la canne reste en place et une nouvelle tige est produite, ce qui permet de régénérer le plant d'année en année. Des observations ont montré que la répétition de ce cycle entraînait une augmentation de la quantité de chlordécone accumulée dans les tiges de la plante (Cabidoche *et al.*, 2006). Ainsi, la régénération végétative, à partir du plateau de tallage, serait un facteur susceptible d'avoir une influence sur le transfert de la chlordécone vers la biomasse aérienne. La caractérisation de ce phénomène est un enjeu important pour la filière canne.

2.1.2 Article 1 : Growth parameters influencing uptake of chlordecone by *Miscanthus* species



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Growth parameters influencing uptake of chlordecone by *Miscanthus* species

Yohan Liber^{a,b,d,1}, Clarisse Létondor^{a,c}, Sophie Pascal-Lorber^{a,b,1}, François Laurent^{a,b,*,1}

^a Ecolab, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, UMR1331, 3, Av Agrobiopole, 31062 Toulouse, France

^b Toxalim (Research Centre in Food Toxicology), Université de Toulouse, INRA, ENVT, INP-Purpan, UPS, 180 Chemin de Tournefeuille, BP 93173, 31027 Toulouse Cedex 3, France

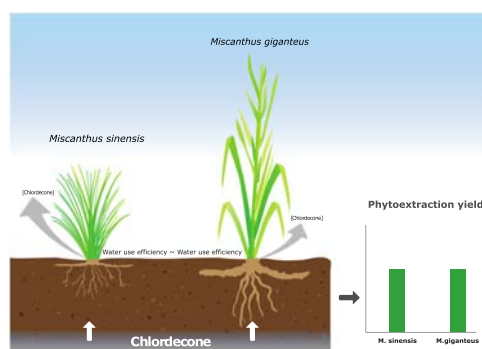
^c ADEME, 20 Avenue du Grésillé, 49000 Angers, France

^d ENTPE-CNRS, UMR 5023 LEHNA, 69518 Vaulx-en-Velin, France

HIGHLIGHTS

- Chlordecone uptake was compared in *Miscanthus* sp. with contrasted development and morphology.
- Perennial rhizomes do not promote chlordecone transfer to aboveground plant parts.
- Plant biomass is not sufficient to assess the efficiency of phytoextraction.
- Concentrations in aboveground plant parts decrease in successive harvests.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 September 2017

Received in revised form 5 December 2017

Accepted 6 December 2017

Available online xxxx

Editor: Jay Gan

Keywords:

Miscanthus sinensis
Miscanthus × giganteus
 Chlordecone
 Plant uptake
 Biomass
 Rhizome

ABSTRACT

Because of its high persistence in soils, $t_{1/2} = 30$ years, chlordecone (CLD) was classified as a persistent organic pollutant (POP) by the Stockholm Convention in 2009. The distribution of CLD over time has been heterogeneous, ranging from banana plantations to watersheds, and contaminating all environmental compartments. The aims of this study were to (i) evaluate the potential of *Miscanthus* species to extract chlordecone from contaminated soils, (ii) identify the growth parameters that influence the transfer of CLD from the soil to aboveground plant parts. CLD uptake was investigated in two species of *Miscanthus*, C4 plants adapted to tropical climates. *M. sinensis* and *M. × giganteus* were transplanted in a soil spiked with [¹⁴C]CLD at environmental concentrations (1 mg kg^{-1}) under controlled conditions. Root-shoot transfer of CLD was compared in the two species after two growing periods (2 then 6 months) after transplantation. CLD was found in all plant organs, roots, rhizomes, stems, leaves, and even flower spikes. The highest concentration of CLD was in the roots, 5398 ± 1636 (*M. × giganteus*) and $14842 \pm 3210 \text{ ng g}^{-1}$ DW (*M. sinensis*), whereas the concentration in shoots was lower, 152 ± 28 (*M. × giganteus*) and $266 \pm 70 \text{ ng g}^{-1}$ DW (*M. sinensis*) in soil contaminated at 1 mg kg^{-1} . CLD translocation led to an acropetal gradient from the bottom to the top of the plants. CLD concentrations were also monitored over two complete growing periods (10 months) in *M. sinensis* grown in 8.05 mg kg^{-1} CLD contaminated soils. Concentrations decreased in *M. sinensis* shoots after the second growth period due to the increase in organic matters in the vicinity of the roots. Results showed that, owing to their respective biomass production, the two species were equally efficient at phytoextraction of CLD.

© 2017 Published by Elsevier B.V.

* Corresponding author at: INRA UMR 1331 TOXALIM, 180, Chemin de Tournefeuille, BP 93173, 31027 Toulouse Cedex 3, France.

E-mail address: francois.laurent@inra.fr (F. Laurent).

¹ Present address.

1. Introduction

Chlordecone (CLD) is an organochlorine pesticide that was mainly used in the French West Indies to try and control the black banana weevil (*Cosmopolites sordidus*). CLD was spread in Guadeloupe and Martinique from 1972 to 1993. It was applied in the form of a powder, directly on the soil at the base of the banana stem. Two formulations were used, Kepone from 1972 to 1976 and Curlone from 1981 to 1993, both with 5% active ingredient. It is estimated that 3 kg CLD per hectare and per year were applied over a period of 20 years. The use of CLD has been banned in the French West Indies since 1993. Catchment areas and old banana plantations are currently contaminated with concentrations ranging from 0.2 to 50 mg per kg of soil. The contaminated area accounts for 15% and 19% of the Utilized Agricultural Land (UAL) in Guadeloupe and Martinique, respectively. CLD was also used in banana plantations in Africa and as Kelevan (CLD precursor) in Eastern Europe against the Colorado potato beetle (Epstein, 1978).

CLD is persistent in soils (Cabidoche *et al.*, 2006) and was classified as a POP in 2009 because of its low polarity conferred by the high chlorination (Cl_{10}) and its lipophilic log K_{ow} values that range from 4.50 (Howard, 1991) to 5.40 (UNEP, 2006). Contamination represents both environmental and health risks (Cabidoche *et al.*, 2009; Multigner *et al.*, 2010).

Because of its lipophilic nature, CLD has a strong affinity for soilorganic matter. It is transferred to aquatic environments either by surface runoff in downstream watersheds or by leaching into the groundwater (Levillain *et al.*, 2012). Contamination and bio-magnification of CLD in aquatic trophic chains have both been demonstrated (Coat *et al.*, 2011). Cabidoche *et al.* (2006) showed that sugarcane accumulated CLD in stalks when it grew on contaminated soils. Recently, Lorber-Pascal *et al.* (2016) showed translocation of CLD to maize shoots despite its high rate of adsorption on root surfaces. Likewise, the edible root pulp or flesh of some cucurbits are contaminated by CLD.

Owing to health and environmental risks, finding a solution to reduce CLD contamination of soils is crucial for the population of the French West Indies. Highly polluted soils are arable lands, former banana plantations, and the total area to be treated is 11,500 ha. Consequently, conventional ways of remediating the pollution such as excavation or chemical techniques are

not valid. Bioremediation, phytoremediation or both are thus more likely and less expensive alternatives. For some years, researchers have been focusing on the capacity of soil microorganisms to degrade CLD. Despite high expectations for the process, the results of this method are still not very encouraging (Merlin *et al.*, 2014). In this context, phytotechnologies are a viable alternative (Kang, 2014). Phytoremediation of contaminated soils by organic compounds is mainly based on plant ability to favor microorganism activity on roots (rhizodegradation) (Meggo and Schnoor, 2013). Plants can also take up the compounds and store them (phytoextraction) or metabolize them (phytodegradation) (Pilon-Smits and Freeman, 2006; Schwitzguébel, 2017). Plant uptake of organic compounds and their mobility within plant after root absorption is driven by their lipophily (Briggs *et al.*, 1982). CLD is transported through the water stream in plants (Lorber-Pascal *et al.*, 2016). The main mechanism of phytoextraction is hypothesized to be evapotranspiration. In addition to trees, the plants currently used for phytoremediation are Gramineae, in particular the common reed (*Phragmites australis*) (Guittonny-Philippe *et al.*, 2015) and bamboo sp. (*Bambuseae*) (Piouceau *et al.*, 2014). Gramineae are suitable candidates for phytoremediation, because of their short generation time and the large quantity of biomass they produce. *Miscanthus* is a woody perennial grass that can grow in temperate and tropical climates. This grass has several advantages for phytoremediation. It is able to grow on highly contaminated soils (Wanat *et al.*, 2013). Moreover, *Miscanthus* roots can produce exudates that promote the biostimulation of PAH degraders (Técher *et al.*, 2011, 2012a) and improve the agronomic quality of the soil (Técher *et al.*, 2012b). *Miscanthus* is thus a good candidate for revegetation and soil restoration of industrial wasteland (Técher *et al.*, 2012c.). In addition, *Miscanthus*' high biomass can be used in different ways, mainly as alternative biofuel or as building material (Chou, 2009; Pidlisniuk *et al.*, 2014). The question is whether a high biomass-producing plant like *Miscanthus* is a good candidate for phytoextraction of CLD.

The objective of this study was to evaluate the capacity of *Miscanthus* species to take up CLD from a freshly contaminated soil and to highlight the growth parameters that influence its translocation up to its aboveground plant parts. Two species were compared, differing in their shoot development and rhizome size, *Miscanthus x giganteus*, which biomass is currently used to produce energy and one of its parents, *Miscanthus sinensis*. *Miscanthus* has a perennial

rhizome that remains in the soil from one year to the next for 15 years. *Miscanthus sp.* was chosen to determine if the presence of rhizomes has an influence on the translocation of CLD, as suspected in sugarcane.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals

[¹⁴C]CLD (specific activity = 1.443 GBq mmol⁻¹, radiochemical purity > 97% as determined by radio-RP-HPLC analysis) was purchased from Moravek (Brea, CA). Analytical standard CLD (Fluka 45379, PESTANAL[®]) was purchased from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France) and solvents from Scharlau Chemie S. A. (Barcelona, Spain). Unless otherwise specified, all other chemicals were of analytical grade.

2.2. Plant growth conditions

For all experiments, *Miscanthus* plants were grown in a temperature-controlled room with a 16 h photoperiod (27 °C day and 20 °C night). They were watered second day with tap water and weekly with a nutrient solution (Coïc and Lesaint, 1973).

2.3. Time-dependent uptake of [¹⁴C]CLD by *Miscanthus sinensis*

2.3.1. Soil and experimental design

Miscanthus sinensis plants (cv. Fendengo, Les espaces verts du Languedoc, Toulouse, France) were grown in a metal container, 0.9 m x 0.9 m x 0.15 m, containing 125 kg of soil (standard soil type n° 2.4, pH 7.2, sieved to 2 mm, Speyer, Germany) contaminated with [¹⁴C]CLD. [¹⁴C]CLD was first used as an acetone/water solution (85:15, v/v) to spike 2 kg of soil before being progressively added to the whole soil volume, which was then homogenized to obtain 8.05 mg kg⁻¹, 131 792 Bq kg⁻¹. *Miscanthus* rhizomes (49) were transplanted in squares, 7 columns (1-7) and 7 rows (A-G).

2.3.2. Harvesting plan and sample preparation

The harvesting plan was a random sampling using a random Latin square design. Plants located along the edges were not harvested. Three *Miscanthus* plants were harvested monthly for 4 months, then at 6 and 10 months during the first growing period. At the beginning of the second growing period (after a two-month break between the two cycles), aboveground plant parts were cut and the plants were harvested 10 months later. The underground parts, rhizomes and roots, were separated from the aboveground plant parts, stems and leaves. The rhizomes and roots were rinsed several times under running water. Each organ was analyzed separately. Plant samples were dried at 60 °C for 48 h and then ground in an MM 400 mixer mill (Retsch GmbH, Haan, Germany). One aliquot was used to quantify radioactivity. Between the two growing periods, all the shoots of the plants that were not harvested were cut off before flowering to induce the growth of new stems.

2.4. Comparison of [¹⁴C]CLD uptake between *Miscanthus* species

2.4.1. Soil and experimental design

Miscanthus x giganteus (Les espaces verts du Languedoc, Toulouse, France) and *Miscanthus sinensis* were transplanted in 2 L beakers (one plant per beaker) containing 1.5 kg of soil sieved to 2 mm (Standard soil type n°2.4, pH 7.2, Speyer, Germany) and contaminated by [¹⁴C]CLD (1 mg kg⁻¹, 23,000 ± 9,580 Bq kg⁻¹). The experiments were repeated three times. Evapotranspiration was measured by weighing each beaker every second day and compensated for lost water by adding water or nutrient solution. Soil evaporation was measured in pots containing 1.5 kg of soil without plants. Plant transpiration was calculated from the difference between two successive measurements.

2.4.2. Harvesting and sample preparation

First, the aboveground parts of each plant were harvested 2 months after transplantation. Shoots were cut at each internode and leaves and stem sections corresponding to each internode were recovered individually before radioactivity quantification. In addition, whole plants were harvested from each beaker 6 months after the first growing period. The rhizomes and roots were rinsed several times under tap water. The stems were divided at each internode and the

leaves corresponding to each internode were recovered individually. Some shoots of *M. x giganteus* were cut transversally into 7 sections without distinguishing between stems and leaves. The radioactivity of all the samples was analyzed after drying and grinding as described above.

2.5. Radioactivity determination

After mixing with scintillation cocktail (Ultima Gold, Perkin Elmer), radioactivity in the liquid samples was determined in a scintillation counter (Tricarb 2200CA, PerkinElmer, Courtaboeuf, France). Radioactivity in the solid aliquots was measured by complete combustion using a Packard Oxidizer 307 (PerkinElmer Life and Analytical Sciences) followed by [¹⁴C]CO₂ quantification in scintillation cocktail: Permafluor and Carbosorb (9:8, v/v) in a scintillation counter (PerkinElmer Life and Analytical Sciences). Amounts of CLD were calculated from the specific activity of [¹⁴C]CLD.

2.6. Data Analysis

Results, expressed either as micrograms or nanograms of CLD per gram of tissue (dry weight), were always relative to DW. A two-tailed Student's *t* test ($p < 0.05$) was used to analyze statistical significance. All data analysis was performed using Graphpad 4 software (GraphPad Software, La Jolla, USA).

3. Results and Discussion

3.1. CLD uptake by *Miscanthus sinensis* and *Miscanthus x giganteus*

Miscanthus was chosen as a rhizome crop to investigate the mechanisms of CLD transfer to aboveground plant parts. *Miscanthus*, with C₄ metabolism and perennial rhizomes, is an easy crop to grow under controlled conditions. It is similar to sugar cane, which is sometimes used in rotation with banana and may thus be grown on CLD contaminated soils in the French West Indies. The role of rhizomes in the CLD contamination of aboveground plant parts was investigated in detail as rhizomes remain in soil from one year to another and could act as a CLD tank, thereby increasing CLD contamination of aboveground plant parts over the years.

Uptake of CLD was measured in two *Miscanthus* species that differ in their biomass yields or development, shoots and rhizome size. Two months after transplantation, the shoots were cut to induce proliferation of new culms. We hypothesized that vegetative regeneration could stimulate CLD uptake during the second cycle. Plants were allowed to develop new culms for another 6 month growing period before being harvested.

3.1.1. Comparison of CLD uptake 2 months after transplantation

After two months, both plants had taken up CLD and transferred it to aboveground parts but concentrations in the shoots of *M. sinensis* were 2.6 higher than concentrations in the shoots of *M. x giganteus* (**Table 1**). This discrepancy can be partially explained by the difference in the biomass of the two species shoots at transplantation. Transfer of CLD has also been found in radish leaves with a leaf bioconcentration factor ranging between 0.02 and 0.06 (Létondor *et al.*, 2015). Uptake and translocation to aboveground plant parts have also been reported for other lipophilic compounds such as PCBs (Ficko *et al.*, 2010), HAPs (Fismes *et al.*, 2002), DDT (Lunney *et al.*, 2004), chlordane (Mattina *et al.*, 2000), and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) (Zhao *et al.*, 2012). Two other parameters, the transpiration stream concentration factor ($TSCF = \frac{[CLD]_a}{[CLD]_r \times V_{evp}}$, a, aboveground plant parts; r, root; evp, evapotranspiration) and water use efficiency (WUE), were seen to influence the concentrations and the efficiency of the accumulation of CLD in shoots. Both were interrelated with water transpiration, but first indicated the efficiency of the translocation of CLD from roots to shoots, and second the efficiency of biomass yields. CLD concentrations in the transpiration stream of *M. sinensis* were 3.15 times higher than in *M. x giganteus* (**Table 1**). Given that WUE was the same for the two plants (**Table 1**), concentrations of CLD in *M. sinensis* were higher, despite the differences in growth.

As CLD is not metabolized in plants (Cabidoche *et al.*, 2009) and only a little is translocated to upper plant parts (Lorber-Pascal *et al.*, 2016), an acropetal gradient of contamination should be found in aboveground parts. CLD concentrations were measured in both stems and leaves at different internodes of *Miscanthus* plants, leaf 1 and stem 1 being the oldest (**Figure 1**). No

gradient was evidenced in *M. x giganteus* stems or leaves 2 months after transplantation (data not shown). This could be due to the small amount of CLD taken up by the plant or to reduced shoot development during the first growing period after transplantation. In contrast, concentrations of CLD in *M. sinensis* were higher in older stems and leaves than that in younger ones (**Figures 1A and B**). This led to an acropetal gradient of CLD, characteristic of a compound transported through the xylem by the transpiration stream. An acropetal gradient of contamination has already been reported for the insecticide imidacloprid in sunflower (Laurent and Rathahao, 2003) and for the brominated flame retardant PBDEs in maize (Zhao *et al.*, 2012).

CLD concentrations in sections made at different levels of *M. x giganteus* shoots were also investigated. To measure the exact concentrations of CLD in the shoots, they were cut transversally into seven sections, numbered from 1 to 7 (from the base to top). The first four sections contained mainly stem and leaf sheath, higher parts contained almost only leaf blade. An increasing gradient of CLD concentrations appeared from section 1 to the upper sections (**Figure 1C**). CLD tended to accumulate at the extremities of the leaves, as it appeared to be transported in the transpiration stream and cannot volatilize. A similar gradient was previously found in maize (Lorber-Pascal *et al.*, 2016). Other chemicals including hexahydro-1,3,5-triazine (RDX) accumulate at leaf tips (Vila *et al.*, 2007). Accumulation at leaf extremities could also be the result of leaf development. In monocotyledons, cell divisions become progressively restricted to the base of the leaf as meristematic cells divide to produce blade and sheath tissues (Li *et al.*, 2010; Sharman, 1942). Upper sections of leaves are thus older than lower sections, which were less contaminated because of a shorter accumulation period.

3.1.2. Comparison of CLD uptake in the second growing period

After the first cut, *M. sinensis* developed numerous new culms, while *M. x giganteus* grew fewer culms but more leaves. Uptake of CLD was greater in the aboveground parts in both *Miscanthus* because of higher biomass. In *M. x giganteus*, the total amount of CLD taken up by the shoots was 5 times higher (data not shown), and the concentration of CLD was 2.5 times higher than values measured at the first harvest (**Table 1**), pointing to a relationship between uptake and growth time.

Table 1. Comparison of CLDeq uptake in two *Miscanthus* species in two growing periods on [¹⁴C]CLD contaminated soils (1 mg kg⁻¹); 2 months after transplantation (1st period) and 6 months after the first shoots were harvested (2nd period).

Species	Growing period	TSCF ¹ (ng.mL ⁻¹)	WUE ² (mL.g ⁻¹ DW)	Plant parts	DW biomass allocation (g)	Concentration in plants (ng.g ⁻¹ DW)
<i>M. sinensis</i>	2 months	1.20 ± 0.38	142	Aboveground parts	21.58 ± 5.19	164 ± 21
				Rhizome	nd	nd
				Roots	nd	nd
<i>M. giganteus</i>	2 months	0.38 ± 0.04	165	Aboveground parts	14.35 ± 3.29	62 ± 5
				Rhizome	nd	nd
				Roots	nd	nd
<i>M. sinensis</i>	6 months	nd	nd	Aboveground parts	21.32 ± 11.64	266 ± 70
				Rhizome	15.63 ± 5.51	532 ± 110
				Roots	4.15 ± 1.50	14 842 ± 3 210
<i>M. giganteus</i>	6 months	nd	nd	Aboveground parts	29.68 ± 1.29	152 ± 28
				Rhizome	22.26 ± 0.97	171 ± 43
				Roots	28.79 ± 1.46	5 398 ± 1636

¹TSCF: Transpiration Stream Concentration Factor ²WUE: Water Use Efficiency Values are means ± SD of 3 samples nd: not determined

In *M. sinensis*, the increase in the CLD amount and concentration of CLD was around 1.5 times higher leading to less pronounced differences between *Miscanthus* species (**Table 1**). The concentration of CLD in the roots and rhizomes was higher than in the shoots, and concentrations in *M. sinensis* were 3 fold higher than in *M. x giganteus*. However, rhizomes exhibited CLD concentrations of the same order of magnitude as the shoots. Root concentrations were around 30 times higher than the concentrations in the rhizomes, 27.8 and 31.5 respectively for *M. s* and *M. x g*) (**Table 1**). The higher concentrations in root systems of *M. sinensis* resulted in absorption of CLD on the surface of roots and rhizomes and the higher root specific surface area (smaller diameters of root and rhizomes) compared to *M. x giganteus* (Zhan *et al.*, 2013). This higher surface ratio in *M. sinensis* could explain the higher uptake in that species due to a larger root surface area for diffusion and a faster transfer of CLD toward the vascular bundles (Baxter *et al.*, 2015).

The concentration of CLD was measured in stems and leaves of *M. x giganteus* at different level internodes. The pattern was different from that at t=2 months because the concentrations found in the stems followed an acropetal gradient of contamination (**Figure 1D**). This is an argument in favor of CLD transfer through the xylem by the transpiration stream similar to that of endogenous compounds such as cytokinins (Aloni *et al.*, 2005). However, the concentrations of CLD in the leaves did not differ significantly from one another. The concentrations of CLD in the stems and leaves of *M. sinensis* did not follow an acropetal gradient like that observed at t=2 months. This was perhaps because under controlled conditions, the development of the many shoots remained relatively small during the growth period.

Some flower spikes in formation, still embedded in leaves, were already observed in *M. sinensis* but not in *M. x giganteus* at t=2 months. At the end of the second growing period, flower spikes were developing externally in both species. In *M. sinensis*, concentrations of CLD were $273 \pm 70 \text{ ng g}^{-1} \text{ DW}$ while the concentration of CLD in *M. x giganteus* was $1,538 \pm 384 \text{ ng g}^{-1} \text{ DW}$.

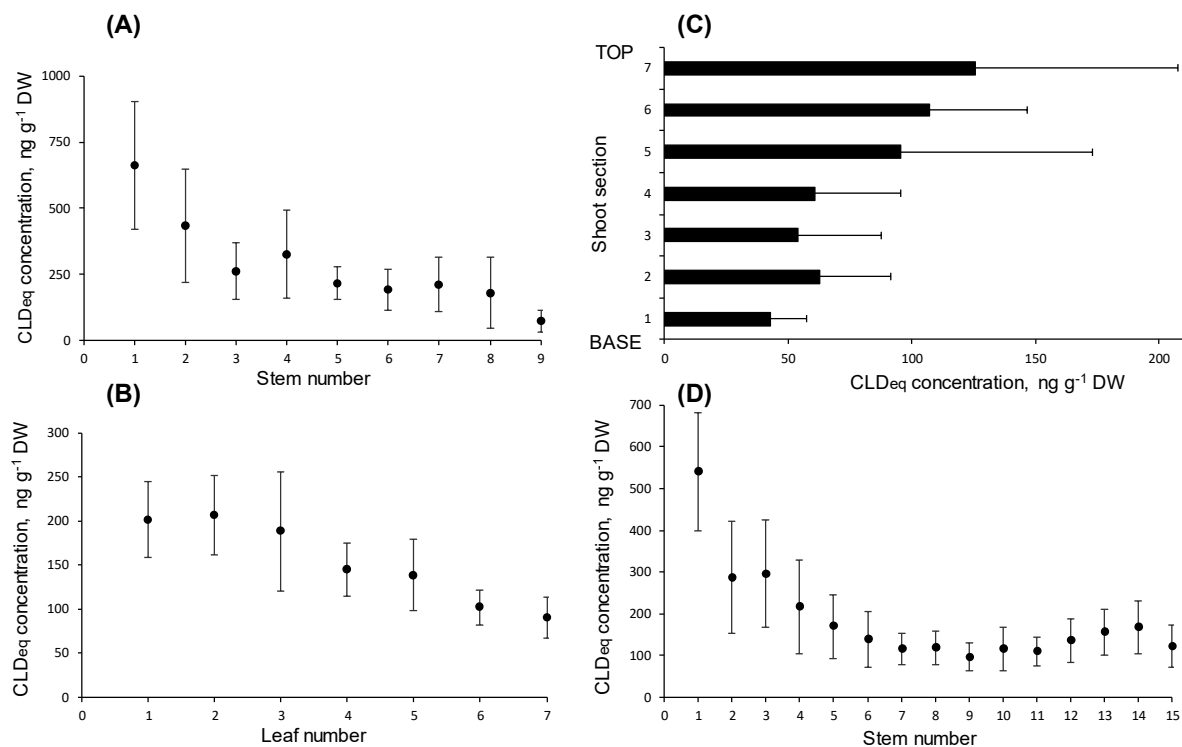


Figure 1. Concentration of CLD in aboveground parts of *Miscanthus* sp. plants. *Miscanthus sinensis* (A) Stems, and (B) Leaves, numbered from the bottom up, leaf 1 and stem node 1 being the oldest. (C) *Miscanthus x giganteus* shoots (stems and leaves) cut transversally into 7 sections. Shoot sections were numbered from the base, section 1, to the top, section 7. (D) *Miscanthus x giganteus* stems, stem node 1 being the oldest. (A), (B), (C) Plants were grown for 2 months after transplantation, (D) Plants grew for six months after the first cutting. All plants were grown in a soil contaminated with [¹⁴C]CLD (1 mg kg⁻¹). Results are expressed as ng g⁻¹ DW of CLD. Vertical bars on symbols are standard errors ($n = 3$).

3.2. Time-dependent uptake of CLD by *Miscanthus sinensis*

To investigate the efficiency of *Miscanthus* sp. in accumulating CLD during two complete growing periods, concentrations of CLD were measured during 2 cycles of 10 months in both the aboveground parts of *M. sinensis* (Figure 2A, stems and leaves) and in the underground parts (Figure 2B, roots and Figure 2C, rhizomes), after transplantation in a contaminated soil. *M. sinensis* was able to take up and transfer CLD from the soil to the aboveground parts. The concentration of CLD in stems and leaves remained relatively constant during the first growing cycle, around $3.98 \pm 2.56 \mu\text{g g}^{-1}$ DW, except in the first month. However, the concentration of CLD in leaves and stems differed significantly at four months, 3.54 ± 0.14 and 2.39 ± 0.02 and at the end of the second cycle, 1.35 ± 0.18 and $1.98 \pm 0.04 \mu\text{g g}^{-1}$ DW, respectively.

In the underground parts, the concentration of CLD decreased from month one, $31.61 \pm 5.91 \mu\text{g g}^{-1}$ DW, to month four, $6.98 \pm 2.57 \mu\text{g g}^{-1}$ DW after which the concentration increased until the end of the crop cycle to reach $19.91 \pm 3.90 \mu\text{g g}^{-1}$ DW, without matching the value in the first month. This could be due to changes in the ratio of mass to volume of roots and rhizomes during growth. At one month, rhizomes were poorly developed compared to roots, rhizome mass was thus lower relative to the total mass of underground parts. Due to the lower mass of the rhizomes, contamination was weaker at the beginning, but increased as the rhizome developed. The concentration of CLD, measured independently in roots and rhizomes, increased linearly throughout the experiment but was 6 times higher in roots than that in rhizomes (Figures 2B and 2C). It is noteworthy that concentration of CLD in the roots was higher than in the soil, whereas this was only true for rhizomes in the second year.

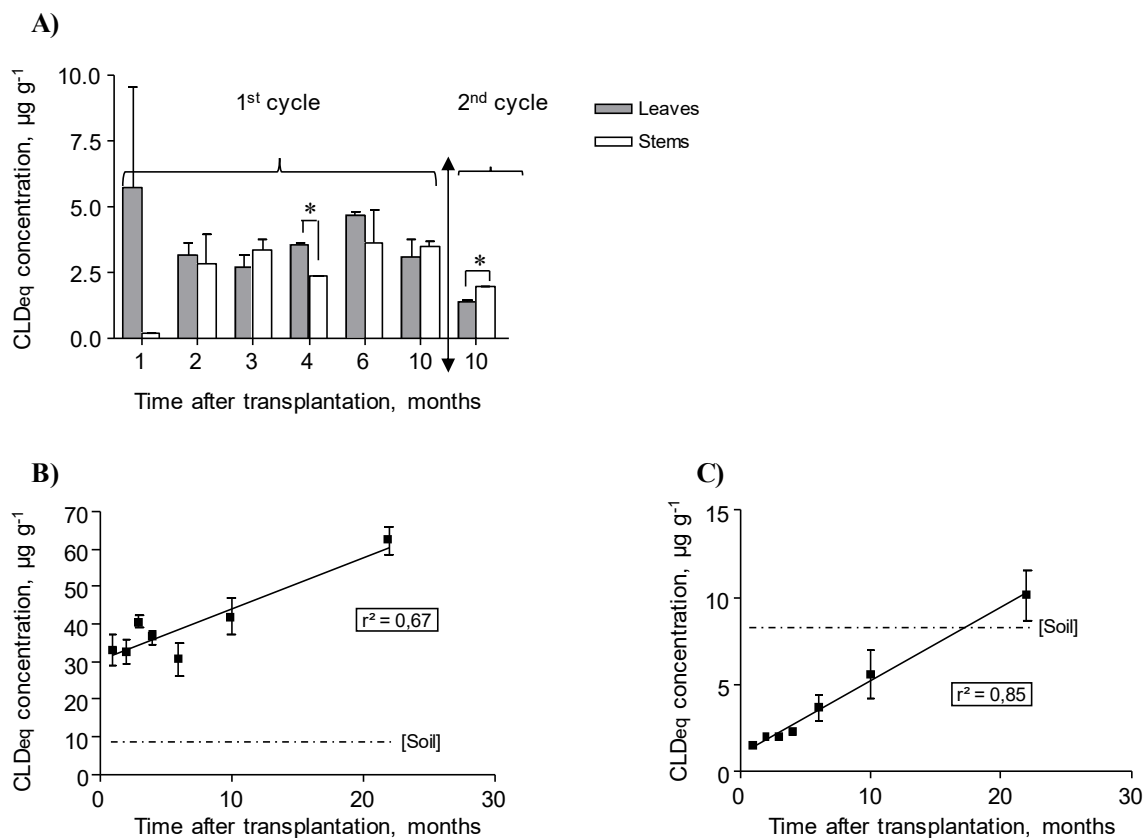


Figure 2. Concentrations of CLD in different parts of *Miscanthus sinensis* grown for two 10-month growing periods in a soil contaminated with $[^{14}\text{C}]\text{CLD}$ (8.05 mg kg^{-1}). (A) Aboveground parts, stems and leaves, (B) Roots, and (D) Rhizomes. Dotted line: soil concentration. $n = 3$. Vertical bars on symbols are standard errors. Asterisks indicate values that are significantly different ($p < 0.01$).

The role of rhizomes as a CLD tank was consequently not demonstrated as the transfer of CLD toward the aboveground parts was not higher the second year, even though the concentration of CLD in rhizomes was twice as high in the second year. Conversely, the higher concentration in the roots could be due to relocation of CLD from the rhizomes to roots. Alternatively, rhizomes could act as a CLD filter.

Translocation factors (TF) (Rocheleau *et al.*, 2008) between underground and aboveground plant parts and root concentration factors (RCF) between the rhizome and the soil were calculated (**Table 2**). As the concentration of CLD in the rhizomes increased (**Figure 2C**), the RCF of rhizome increased, reflecting accumulation of CLD in this organ. Nevertheless, the TF did not exhibit a higher accumulation in aboveground parts in the second crop cycle (**Table 2**).

Table 2. CLD allocation in plant parts, concentration factors of CLDeq in roots (RCF), in rhizomes (RhCF) and translocation factors in shoots (TF) of *Miscanthus sinensis* plants grown for 2 growing periods of 10 months on soil contaminated with [¹⁴C]CLD (8.05 mg kg⁻¹). *n* = 3.

Months after transplantation	Plant parts	Plant parts concentration (µg·g ⁻¹)	DW biomass allocation (g)	CLD amount in tissue (µg)	TF (shoots / root system)	RhCF ([rhizome] / [soil])	RCF ([root] / [soil])
1	Flowers ¹	-	-	-	0.29	0.19 ± 0.02	4.1 ± 0.41
	Leaves	5.72 ± 3.81	2.85	16.3			
	Stems	0.22 ± 0.15	0.19	0.04			
	Rhizome	1.54 ± 0.03	7.77	12.0			
	Roots	33.19 ± 3.32	1.34	44.6			
2	Flowers ¹	-	-	-	0.12	0.25 ± 0.04	4.1 ± 0.60
	Leaves	3.19 ± 0.53	3.84	12.3			
	Stems	2.83 ± 3.22	1.01	2.9			
	Rhizome	2.00 ± 0.20	7.26	14.5			
	Roots	32.96 ± 4.80	3.32	109.3			
3	Flowers ¹	-	-	-	0.12	0.25 ± 0.04	4.7 ± 0.58
	Leaves	2.71 ± 0.26	3.96	10.7			
	Stems	3.33 ± 2.92	0.43	1.4			
	Rhizome	1.86 ± 0.23	7.92	14.7			
	Roots	38.15 ± 4.64	2.25	85.8			
4	Flowers ¹	-	-	-	0.29	0.28 ± 0.02	4.3 ± 0.32
	Leaves	3.55 ± 0.23	7.76	27.6			
	Stems	2.39 ± 0.49	0.58	1.4			

	Rhizome	2.13 ± 0.14	13.27	28.2			
	Roots	34.66 ± 2.54	2.08	72.1			
6	Flowers	5.64 ± 9.08	0.53	3.0	0.55	0.45 ± 0.17	3.8 ± 0.97
	Leaves	4.67 ± 0.37	15.03	70.2			
	Stems	3.62 ± 5.42	2.08	7.5			
	Rhizome	3.66 ± 1.43	12.81	46.9			
	Roots	30.53 ± 7.80	3.30	100.6			
10	Flowers	0.36 ± 0.16	0.46	0.2	0.25	0.69 ± 0.30	5.2 ± 0.96
	Leaves	3.12 ± 0.47	15.64	48.8			
	Stems	3.51 ± 2.12	1.26	4.4			
	Rhizome	5.55 ± 2.41	11.39	63.2			
	Roots	41.55 ± 7.86	3.67	152.5			
20	Flowers	1.58 ± 1.82	1.2	1.8	0.12	1.26 ± 0.31	7.0 ± 0.72
	Leaves	1.38 ± 0.16	40.9	56.5			
	Stems	1.99 ± 0.17	2.5	4.9			
	Rhizome	9.95 ± 2.32	21.3	211.8			
	Roots	62.30 ± 5.80	4.9	277.2			
Total			203	1,535			

¹No flowering in the growing period

The amounts of CLD transferred from underground to aboveground parts increased during the first crop cycle but the transfer was weaker during the second crop cycle even though the root system of a perennial plant like *Miscanthus* grown on a soil contaminated by CLD accumulated it from one year to the next. *Miscanthus* would logically be significantly contaminated, since its tillers remain in the soil for several years. The transfer of CLD to aboveground parts does not depend on the concentration in underground parts, but it is probably more influenced by the bioavailability of the CLD remaining in the soil, and on the adsorption of CLD on the organic matter accumulated around the root system during the crop cycle decrease the latter.

As CLD was very little metabolized by microorganisms, rhizoremediation was not a possible option and phytoextraction is the only phytoremediation option. The amount of CLD that could be phytoextracted by *Miscanthus* species was estimated based on the concentrations measured in our experiments. The results are listed in **Table 3** and are similar in the two *Miscanthus* species. Under field conditions, plants would have developed more and take up larger amounts of CLD. However, phytoextraction could also be reduced by the effect of contamination ageing, mostly correlated with the bioavailability of the pollutant.

Table 3. Estimation of CLD amount that could be extracted by 1 hectare of *Miscanthus sp* from soil contaminated by 1 mg/kg of CLD.

	<i>Miscanthus giganteus</i>	<i>Miscanthus sinensis</i>
CLD concentration (g t ⁻¹ DW)	0.062	0.164
DW biomass (t ha ⁻¹)	20	8
Amount of CLD extracted (g ha ⁻¹ yr ⁻¹)	1.2	1.3

4. Conclusions

CLD was taken up and translocated to aboveground parts of *Miscanthus* plants grown on contaminated soils under controlled conditions. CLD was detected in all underground and aboveground plant parts analyzed. Higher concentrations of CLD in roots than in shoots led

to a decreasing gradient of contamination from the base to the top of the plants. In addition, CLD was detected in flowers, and was accumulated at leaf extremities of *Miscanthus x giganteus*. CLD uptake in *Miscanthus sp.* was controlled by root morphology, and CLD transfer within leaves occurred via the transpiration stream and accumulated according to the age of leaf tissues. The role of rhizomes as a possible CLD tank for the contamination of further stalks that developed after a cutting was not evidenced in our experiments. We showed that parameters like biomass, perennial rhizome and vegetative regeneration affected concentrations of CLD measured in aboveground parts during growth.

Despite the smaller amount of biomass produced, the extraction yield of *M. sinensis* could be as effective as that of *M. x giganteus* due to its better extraction efficiency. *M. x giganteus* develops 2 to 3 times more biomass than *M. sinensis* and has an average field yield around of 20 tons DW/ha/yr. Thus, one wonders if plants that accumulate large amounts of CLD despite low production of biomass would be not as effective as *Mr. x giganteus*. This would mean there would be less contaminated biomass to reprocess. Further research is needed to increase the effectiveness of phytoextraction. In addition, the phytoextraction process could be stimulated by several harvests in the same farm year. The transfer of CLD remained limited compared to the amounts measured in contaminated soils in the French West Indies. Associating different bioremediation processes and particularly combining phytoextraction and rhizoremediation could be considered for CLD remediation.

Abbreviations

CLD, chlordecone; DDT, dichlorodiphenyltrichloroethane; PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons; PBDEs, polybrominated diphenyl ethers; PCBs, polychlorinated biphenyls; RCF, Root Concentration Factor; TF, Translocation Factor

Acknowledgements

This work was supported by the French National Research Agency (ANR-CESA-CHLORDEXCO, 2009-2010) and by grants from the French National Institute for Agronomic Research (INRA), the French Environmental and Energy Management Agency (ADEME) and the French Ministry for an Ecological and Solidary Transition (MTES).

References

- Aloni, R., Langhans, M., Aloni, E., Dreieicher, E., Ullrich, C.I., 2005. Root-synthesized cytokinin in *Arabidopsis* is distributed in the shoot by the transpiration stream. *J. Exp. Bot.* 416, 1535-1544.
- Baxter, I., Hosmani, P.S., Rus, A., Lahner, B., Borevitz, J.O., Muthukumar, B. and 4 others, 2009. Root suberin forms an extracellular barrier that affects water relations and mineral nutrition in *Arabidopsis*. *PLoS Genet.* 5, e1000492.
- Briggs, G.G., Bromilow, R.H., Evans, A.A., 1982. Relationship between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pestic. Sci.* 13, 495-504.
- 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., Clermont-Dauphin, C., Lafont, A., Sansoulet, J., Cattan, P., Achard, R., Caron, A., Chabrier, C. Stockage dans les sols à charges variables et dissipation dans les eaux de zoocides organochlorés autrefois appliqués en bananeraies aux Antilles : relation avec les systèmes de culture. Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, 2006, p. 100.
- Chou, C.H., 2009. *Miscanthus* plants used as an alternative biofuel material: the basic studies on ecology and molecular evolution. *Renew. Energ.* 34, 1908-1912.
- 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.
- Coic, Y., Lesaint, C. Problems relating to NO_3^- and NH_4^+ nutrition in soilless culture. In Proceedings, Third International Congress on Soilless Culture. Sassari, 1973, pp. 13-19.
- Epstein S., 1978. Kepone - Hazard Evaluation. *The Science of the Total Environment* 9:1-62.
- Ficko, S.A., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2011. Phytoextraction and uptake patterns of weathered polychlorinated biphenyl-contaminated soils using three perennial weed species. *J. Environ. Qual.* 40, 1870-1877.

- Fismes, J., Perrin-Garnier, C., Empereur-Bissonnet, P., Morel, J.-L., 2002. Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 31, 1649-1656.
- Guittouy-Philippe, A., Petit, M.-E., Masotti, V., Monnier, Y., Malleret, L., Coulomb, B., Combroux, I., Baumberger, T., Viglione, J., Laffont-Schwob, I., 2015. Selection of wild macrophytes for use in constructed wetlands for phytoremediation of contaminant mixtures. *J. Environ. Manage.* 147, 108-123.
- Howard, P.H. In Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Lewis Publishers: Chelsea, MI, 1991, vol. III: Pesticides.
- Kang, J.W., 2014. Removing environmental organic pollutants with bioremediation and phytoremediation. *Biotechnol. Lett.* 36, 1129-1139.
- Laurent, F.M., Rathahao, E., 2003. Distribution of [C-14]imidacloprid in sunflowers (*Helianthus annuus* L.) following seed treatment. *J. Agric. Food Chem.* 51, 8005-8010.
- Létondor, C., Pascal-Lorber, S., Laurent, F., 2015. Uptake and distribution of chlordecone in radish: different contamination routes in edible roots. *Chemosphere* 118, 20-28.
- Levillain, J., Cattan, P., Colin, F., Voltz, M., Cabidoche, Y.-M., 2012. Analysis of environmental and farming factors on soil contamination by a persistent organic pollutant, chlordecone, in a banana production area of French West Indies. *Agric. Ecosyst. Environ.* 159, 123-132.
- Lorber-Pascal, S., Létondor, C., Liber, Y., Jamin, E. L., Laurent, F., 2016. Chlordecone transfer and distribution in maize shoots. *J. Agric. Food Chem.* 64, 409-415.
- Li, P., Ponnala, L., Gandotra, N., Wang, L., Si, Y., Tausta, S.L., Kebrom, T.H., Provart, N., Patel, R., Myers, C.R., Reidel, E.J., Turgeon, R., Liu, P., Sun, Q., Nelson, T., Brutnell, T.P., 2010. The developmental dynamics of the maize leaf transcriptome. *Nat. Genet.* 42, 1060-1067.
- Lunney, A.I., Zeeb, B.A., Reimer, K.J., 2004. Uptake of weathered DDT in vascular plants: Potential for phytoremediation. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6147-6154.
- Mattina, M.J.I., Iannucci-Berger, W., Dykas, L., 2000. Chlordane uptake and its translocation in food crops. *J. Agric. Food Chem.* 48, 1909-1915.

- Meggo, R.E., Schnoor, J.L., 2013. Rhizosphere redox cycling and implications for rhizosphere biotransformation of selected polychlorinated biphenyl (PCB) congeners. *Ecol. Engineer.* 57, 285-292.
- Merlin, C., Devers, M., Crouzet, O., Heraud, C., Steinberg, C., Mougin, C., Martin-Laurent, F., 2014. Characterization of chlordecone-tolerant fungal populations isolated from long-term polluted tropical volcanic soil in the French West Indies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 4914-4927.
- Multigner, L., Ndong, J.R., Giusti, A., Romana, M., Delacroix-Maillard, H., Cordier, S., Jégou, B., Thomé, J.-P., Blanchet, P., 2010. Chlordecone exposure and risk of prostate cancer. *J. Clin. Oncol.* 28, 3457-3462.
- Pidlisnyuk, V., Stefanovska, T., Lewis, E.E., Erickson, L.E., Davis, L.C., 2014. Miscanthus as a productive biofuel crop for phytoremediation. *Crit. Rev. Plant Sci.* 33, 1-19.
- Pilon-Smits, E.A.H., Freeman, J.L., 2006. Environmental cleanup using plants: biotechnological advances and ecological considerations. *Front. Ecol. Environ.* 4, 203-210.
- Piouceau, J., Panfili, F., Bois, G., Anastase, M., Dufosse, L., Arfi, V., 2014. Actual evapotranspiration and crop coefficients for five species of three-year-old bamboo plants under a tropical climate. *Agric. Water Manage.* 137, 15-22.
- Rocheleau, S., Lachance, B., Kuperman, R.G., Hawari, J., Thiboutot, S., Ampleman, G., Sunahara, G.I., 2008. Toxicity and uptake of cyclic nitramine explosives in ryegrass *Lolium perenne*. *Environ. Pollut.* 156, 199-206.
- Sharman, B. C., 1942. Developmental anatomy of the shoot of *Zea mays* L. *Ann. Bot.* 6, 245–284.
- Schwitzguébel, J.P., 2017. Phytoremediation of soils contaminated by organic compounds: hype, hope and facts. *J. Soils Sediments* 17, 1492-1502.
- Técher, D., D’Innocenzo, M., Laval-Gilly, P., Henry, S., Bennisroune, A., Martinez-Chois, C., Falla, J., 2012a. Assessment of *Miscanthus x giganteus* secondary root metabolites for the biostimulation of PAH-utilizing soil bacteria. *Appl. Soil Ecol.* 62, 142-146.

- Técher, D., Laval-Gilly, P., Bennasroune, A., Henry, S., Martinez-Chois, C., D'Innocenzo, M., Falla, J., 2012c. An appraisal of *Miscanthus x giganteus* cultivation for fly ash revegetation and soil restoration. *Ind. Crop. Prod.* 36, 427-433.
- Técher, D., Laval-Gilly, P., Henry, S., Bennasroune, A., Formanek, P., Martinez-Chois, C., D'Innocenzo, M., Muanda, F., Dicko, A., Rejsek, K., Falla, J., 2011. Contribution of *Miscanthus x giganteus* root exudates to the biostimulation of PAH degradation: an *in vitro* study. *Sci. Total Environ.* 409, 4489-4495.
- Técher, D., Martinez-Chois, C., Laval-Gilly, P., Henry, S., Bennasroune, A., D'Innocenzo, M., Falla, J., 2012b. Assessment of *Miscanthus x giganteus* for rhizoremediation of long term PAH contaminated soils. *Appl. Soil Ecol.* 62, 42-49.
- UNEP. Rapport du comité d'étude des polluants organiques persistants sur les travaux de sa deuxième réunion : descriptif des risques liés au chlordécone. Programme des Nations Unies pour l'Environnement. UNEP/POPS/POPRX.2/17/Add.2, Genève, 2006, p. 32.
- Vila, M., Lorber-Pascal, S., Laurent, F., 2007. Fate of RDX and TNT in agronomic plants. *Environ. Pollut.* 148, 148-154.
- Wanat, N., Austruy, A., Joussein, E., Soubrand, M., Hitmi, A., Gauthier-Moussard, C., Lenain, J.-F., Vernay, P., Munch, J.-C., Pichon, M., 2013. Potentials of *Miscanthus x giganteus* grown on highly contaminated Technosols. *J. Geochem. Explor.* 126-127, 78-84.
- Zhan, X., Liang X., Xu, G., Zhou, L. 2013. Influence of plant root morphology and tissue composition on phenanthrene uptake: stepwise multiple linear regression analysis. *Environ. Pollut.* 179, 294-300.
- Zhao, M., Zhang, S., Wang, S., Huang, H., 2012. Uptake, translocation, and debromination of polybrominated diphenyl ethers in maize. *J. Environ. Sci.-China* 24, 402-409.

L'article 1 en quelques points

- Pour un même sol, pour une même durée de culture fixée à 6 mois et pour des conditions expérimentales équivalentes, une différence de concentration d'un facteur 8 dans le sol augmente au plus les concentrations mesurées dans les parties aériennes d'un facteur 17 contre un facteur 2 dans les racines.
- Les facteurs de translocation mesurés pendant la culture du *Miscanthus* sont élevés à l'issue du premier mois (TF=0,29), puis déclinent continuellement jusqu'au 3e mois (TF=0,12) avant de s'intensifier jusqu'au 6e mois ^a (TF=0,55) pour diminuer à nouveau jusqu'au 20e mois de culture (TF=0,12).
- Les transferts vers les parties aériennes augmentent entre deux récoltes successives lorsque la durée de la culture est inférieure à 6 mois. En revanche, ces mêmes facteurs de transfert diminuent entre deux récoltes successives lorsque la durée de culture est supérieure à 10 mois.
- Dans la plante, les tiges et les feuilles les plus basales sont les plus concentrées en chlordécone. Ce gradient décroît le long de la tige, mais pas le long des feuilles. En effet, l'extrémité du limbe des feuilles concentre le même ordre de grandeur de chlordécone que la base.
- La concentration en chlordécone dans le rhizome est du même ordre de grandeur que celle retrouvée dans les parties aériennes. Le rhizome ne joue donc pas de rôle de réservoir de la contamination.
- La concentration xylémienne (dans la sève) de la chlordécone est 2,6 fois plus élevée chez *Miscanthus sinensis* que chez son parent à plus fort développement de biomasse (*Miscanthus giganteus*).

^a. correspondant au stade de la floraison

2.2 Contribution des traits biologiques de la plante dans l'accumulation de la chlordécone (modèle blé)

Précédemment, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres de croissance sur l'absorption de la chlordécone en étudiant deux espèces de *Miscanthus*. Les conclusions de cette étude montrent que l'accumulation de la chlordécone dans les parties aériennes de la plante dépend de l'âge des tissus (les plus âgés étant les plus contaminés) mais également du flux d'évapotranspiration qui permet la mobilité du contaminant jusqu'aux extrémités des feuilles. L'autre résultat important concerne le taux de translocation de la chlordécone depuis les racines vers les parties aériennes, qui croît pendant le stade juvénile de la plante, puis décroît continuellement à partir de la floraison jusqu'à la récolte. La diminution du facteur de translocation vers les organes aériens entraîne alors une "dilution" des teneurs en chlordécone par la prise de biomasse de ces mêmes organes.

Nous savons qu'il se produit au cours du temps un ensemble de changements physiologiques et hormonaux dans la plante qui explique que deux individus identiques à la récolte seront toujours très différents au regard de leur parcours (Figure 11).

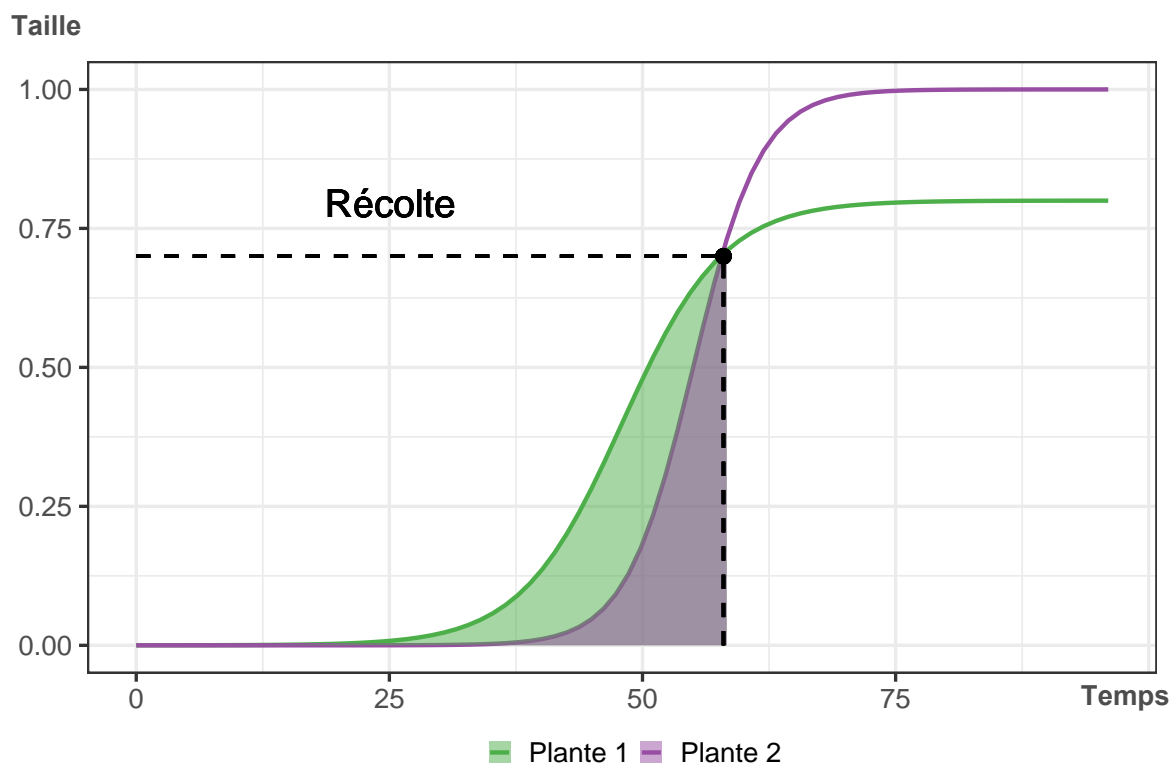


FIGURE 11: Exemple illustrant la différence de parcours entre deux plantes pourtant identique au moment de la récolte

Selon toute vraisemblance, les processus d'accumulation de la chlordécone dans la plante pourraient être affectés par ces changements. En conséquence, des observations réalisées à partir de mesures ponctuelles sur la plante, au moment de la récolte par exemple, peuvent ne pas être représentatives de la réalité.

La prise en compte des parcours individuels, c'est à dire de l'historique de croissance de la plante, est alors davantage susceptible de nous renseigner sur d'éventuels déterminants de l'accumulation de la chlordécone. Pour caractériser ces parcours, nous proposons d'utiliser l'aire sous la courbe ou *Area Under the Curve* (AUC). Cette mesure correspond à l'aire sous la courbe de croissance de la plante, représentée en couleur dans l'exemple précédent (Figure 11). Cette donnée intégrative journalière est exprimée en « *variable.jour⁻¹* ».

Ainsi dans la suite, nous avons modélisé la croissance journalière d'une graminée modèle, le blé, pour ensuite tester une hypothèse d'absorption et de répartition de chlordécone radiomarkée en condition d'exposition continue. Le blé a été choisi car il offre un large choix de sélection variétale et présente un cycle court de croissance. Les déterminants envisagés sont physiologiques et peuvent être regroupés en trois catégories : (i) ceux liés à l'architecture de la plante (les coefficients de répartition de la biomasse, les surfaces assimilatrices), (ii) ceux liés aux flux de ressources dans la plante (*i.e.* le taux de transpiration et le taux de croissance) et ceux liés à l'efficacité d'utilisation de ces ressources (*i.e.* l'efficacité d'utilisation de l'eau et/ou l'efficacité d'utilisation de la transpiration).

2.2.1 Mises au point méthodologiques

2.2.1.1 Choix du substrat de culture

Dans le sol, l'équilibre entre la phase dissoute et la phase adsorbée de chlordécone dépend beaucoup de la nature des matériaux présents. Deux échantillons de sols n'étant jamais strictement identiques du point de vue de leur composition et réactivité chimique, la concentration disponible pour la plante est susceptible de beaucoup varier d'un pot à l'autre lors de l'expérience. Pour être sûr que les transferts observés soient dus à la plante et non à un biais pédologique, il nous a fallu développer une méthode originale de « substrat neutre » vis-à-vis de la molécule. Lors d'expériences préliminaires, plusieurs matériaux ont été ainsi testés et des paramètres essentiels à l'optimisation du transfert de la chlordécone dans la plante ont été mesurés : les cinétiques d'adsorption du pesticide, les capacités de rétention en eau, les taux d'évaporation et la qualité de la croissance des

plantes sur ce substrat. Les résultats relatifs à cette phase de mise au point sont consultables en annexe A.2.

2.2.1.2 Acquisition des traits

Un premier cycle de culture sans chlordécone radiomarquée a été nécessaire pour nous permettre de développer et de valider des méthodes d'acquisition des traits surfaciques qui permettent de s'affranchir du matériel commun au laboratoire (planimètre, scanner laser etc.). En effet, la manipulation de ressources végétales radioactives est soumise à des règles strictes qui imposent le recours à du matériel spécifique dont nous ne disposons pas ici.

Un total de 60 pots contenant chacun cinq graines ont été préparés. Quatre géotypes différents ont été sélectionnés et mis en culture : Apache, Arlequin, Barok et Courteau (Limagrain, France). Le substrat minéral retenu permet une biodisponibilité maximum de la chlordécone mais présente l'inconvénient d'être rapidement asphyxiant pour les racines lorsque la teneur en eau augmente. Pour atténuer cet effet, une irrigation croissante par récolte a été mise en place : 13% w/w (eau/sable) jusqu'à la première récolte, 17% (eau/sable) à partir de la seconde, et 20% w/w (eau/sable) en fin de cycle. Une solution de Coïc et Lessaint, complète et équilibrée en oligoéléments, a été utilisée pour l'irrigation (Coïc et Lessaint, 1975). Pendant toute la durée du cycle de culture, des pesées ont été réalisées à pas de temps fixe (toutes les 48h jusqu'à la première récolte, puis toutes les 24h au delà) sur l'ensemble des pots afin de mesurer la quantité d'eau évapotranspirée.

Cinq récoltes ont été réalisées, respectivement 21, 32, 40, 62 et 109 jours après semis. Pour chacune des quatre variétés, trois pots ont été sacrifiés à chacune de ces dates. À chaque récolte, les organes de chaque plantes étaient individualisés : d'abord le limbe des feuilles, sectionné au niveau de la ligule, puis les tiges, séparés des racines par une section au niveau du collet. Une fois les parties aériennes dégagées, les racines restant dans les pots étaient extraites, démêlées puis nettoyées avant d'être pesées. À l'issue de cette étape, chaque brin de racine était individualisé avant d'être étalé sur la plaque de lecture d'un scanner laser haute résolution (Epson Perfection V37 J232C, Tokyo, Japon). De la même manière, après la pesée, l'ensemble des limbes d'un individu était regroupé sur la plaque de lecture d'un planimètre (Li-COR Biosciences, Lincoln, Nebraska) pour procéder à la mesure de la surface foliaire.

Simultanément, des photographies à prise de vue fixe des plaques de lectures ont été

prises. A partir de ces photographies, nous avons cherché à développer une méthode d'analyse d'image automatisée à partir du logiciel R, indépendante du matériel de laboratoire. Le recours aux images pour extraire les caractéristiques quantitatives des plantes, telles que la surface foliaire ou la longueur des racines est une pratique courante. Des logiciels permettent le traitement de ces images, en indiquant généralement le nombre de pixels compris entre deux extrémités de l'objet mesuré. En apparence simple, ce travail devient fastidieux lorsqu'il s'agit de traiter des centaines d'images. La librairie « EImage » de R permet d'automatiser ces acquisitions à partir d'une banque d'images. L'image est d'abord chargée dans R via la fonction « readImage », puis les différentes intensités de pixels (couleurs) sont extraites en utilisant la fonction « imageData ». Le fond de l'image (bruit) contenant les petites valeurs d'intensité est supprimé via la fonction « computeFeatures », jusqu'à s'ajuster aux formes morphologiques de l'objet à mesurer. Pour faciliter cette étape, il est indispensable de choisir un fond de photographie suffisamment contrasté de l'objet dont on cherche à automatiser l'acquisition de la mesure. Une fois l'ajustement terminé, les caractéristiques morphologiques d'intérêt (surfaces, longueurs) sont extraites et agrégées dans un tableau. La validation de la méthode s'est ensuite faite par comparaison des mesures obtenues avec celles issues du scanner et du planimètre. Une fois les traits surfaciques acquis, l'ensemble des échantillons a été placé à l'étuve pendant 48h à 70°C. Pour les poids frais comme pour les poids secs, les pesées des racines, tiges et feuilles ont été effectuées à l'aide d'une balance haute précision (Balance XT 120 A Precisa, Precisa Gravimetrics AG, Dietikon, Suisse). Les données ainsi acquises nous ont permis de constituer un jeu de données de calibration permettant d'alimenter un premier modèle de croissance pour chacune des quatre variétés de blé. Le modèle ainsi créé nous donne accès, pour chaque variété, aux données journalières de croissance des organes, des surfaces foliaires, des surfaces racinaires et de la transpiration.

Un second cycle de culture a été réalisé avec les deux variétés dont les courbes de croissance étaient ressorties les plus contrastées lors de l'essai de calibration (Arlequin et Barok). Dans les mêmes conditions que précédemment, deux séries de 12 pots contenant chacun cinq graines ont été mis en culture pour réaliser l'essai en exposition continue à la chlordécone radiomarquée. Quatre pots de chaque génotype ont été récoltés successivement au cours de trois récoltes destructrices : la première 40 jours après semis, la seconde après 54 jours et la dernière au bout de 68 jours de culture. Les données relatives aux surfaces des différents organes radioactifs ont été acquises à partir de photogra-

phies, en ayant recours à la méthodologie de traitement de l'image développée pendant le cycle précédent. Le jeu de donnée ainsi constitué nous a permis de valider un modèle de croissance des variétés Arlequin et Barok en présence de chlordécone. Pour augmenter la robustesse des prédictions de ce modèle, nous avons étudié la possibilité d'intégrer au jeu de données de validation les données acquises pendant la phase de calibration. Les conditions expérimentales étant les mêmes d'un essai à l'autre, cette approche nous a semblé pertinente, et a été validée graphiquement par l'observation de l'ajustement des données (Figure 12).

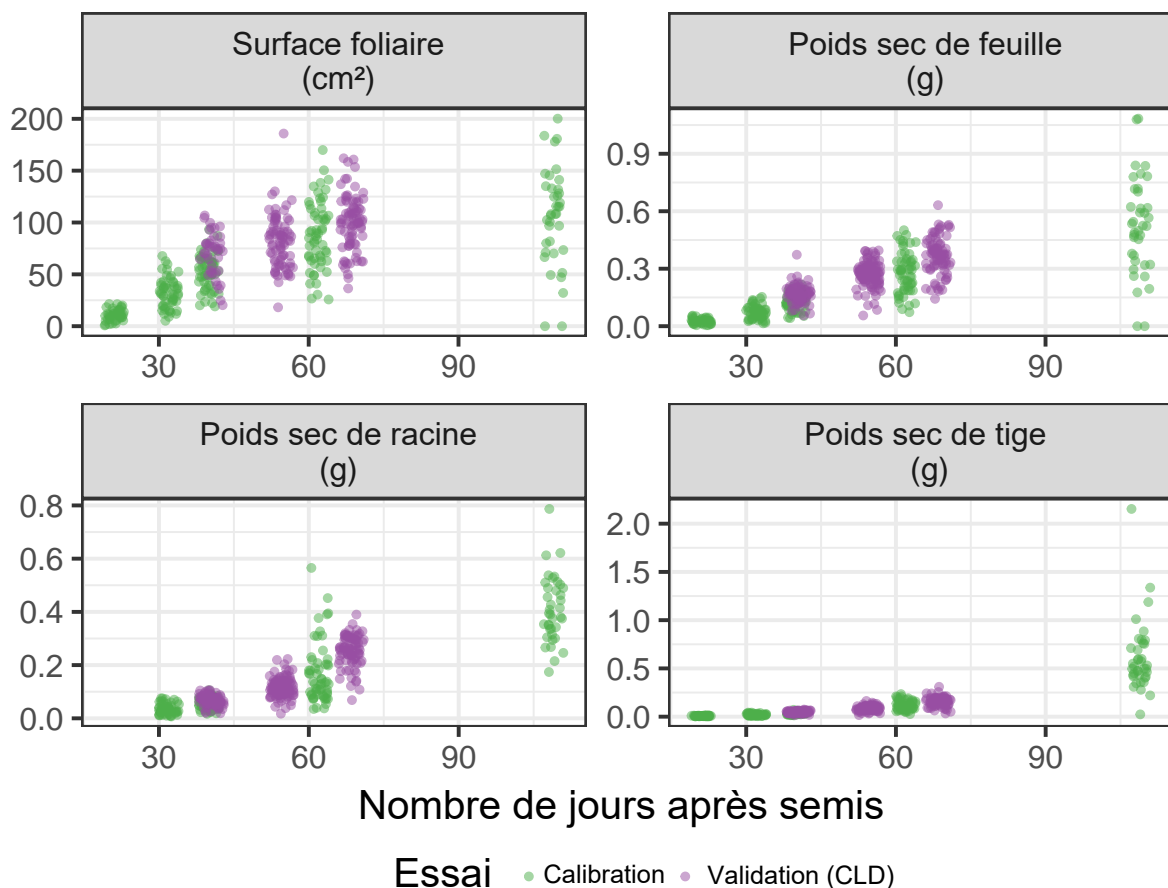


FIGURE 12: Ajustement des données issues des essais de calibration et de validation

Les modèles qui seront présentés dans la suite sont donc issus du jeu de données complet, regroupant les mesures des traits acquis sur les variétés Arlequin et Barok pendant l'essai de calibration (1er cycle) et pendant l'essai de validation (2e cycle).

2.2.1.3 Radioactivité

Pendant toute la durée du cycle de culture, de la solution nutritive contaminée avec la chlordécone radiomarquée a été préparée. La solution nutritive en elle même était d'abord préparée selon la méthode développée par [Coïc et Lesaint \(1975\)](#). À l'issue de

chaque préparation, une quantité de chlordécone radiomarquée était ajoutée de façon à porter la concentration finale de la solution à $0,31 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. La concentration biodisponible de chlordécone dans les pots a été suivie de manière hebdomadaire (et réajustée si besoin) jusqu'à la première récolte. Au-delà, la hauteur d'eau résiduelle dans les pots ne permettait plus de faire de prélèvements sans abîmer les racines.

Une fois la récolte terminée et les échantillons séchés, la radioactivité des parties de plantes était mesurée par combustion complète d'aliquotes à l'aide d'un oxydiser Packard 307 (PerkinElmer LAS). À la fin de la combustion, le CO_2 radioactif produit, dissous dans un cocktail à scintillation (PerkinElmer LAS : Permafluor et Carbosorb, 9 :8, v/v) contenu dans une fiole, était placé dans un compteur à scintillation pour quantifier la radioactivité. Le rendement d'efficacité de l'oxydiser a été mesuré par combustion de standards au carbone 14 et la radioactivité des échantillons ajustée pour tenir compte de l'efficacité de l'instrument. Le poids sec de l'aliquote brûlée était compris entre 5 et 150 mg, en fonction de la partie de la plante brûlée. Les quantités de chlordécone dans les échantillons ont été calculées à partir de l'activité spécifique de la chlordécone, établie dans le cadre de ce travail à $59\,677 \text{ dpm} \cdot \mu\text{g}^{-1}$.

2.2.2 Estimation journalière des paramètres de croissance de la plante

2.2.2.1 Croissance des organes

Le modèle que nous avons utilisé pour estimer les incréments journaliers de biomasse pour la plante et les différents organes est obtenu en utilisant une loi log-logistique généralisée. Cette loi est généralement utilisée dans l'étude de phénomènes dont l'intensité augmente d'abord pour ensuite décroître (Ritz *et al.*, 2015) (annexe A.3.0.1). Afin de vérifier la validité de ces modèles, nous avons comparé les valeurs prédites et observées. Les erreurs moyennes sont représentées dans la figure 13 ci-dessous.

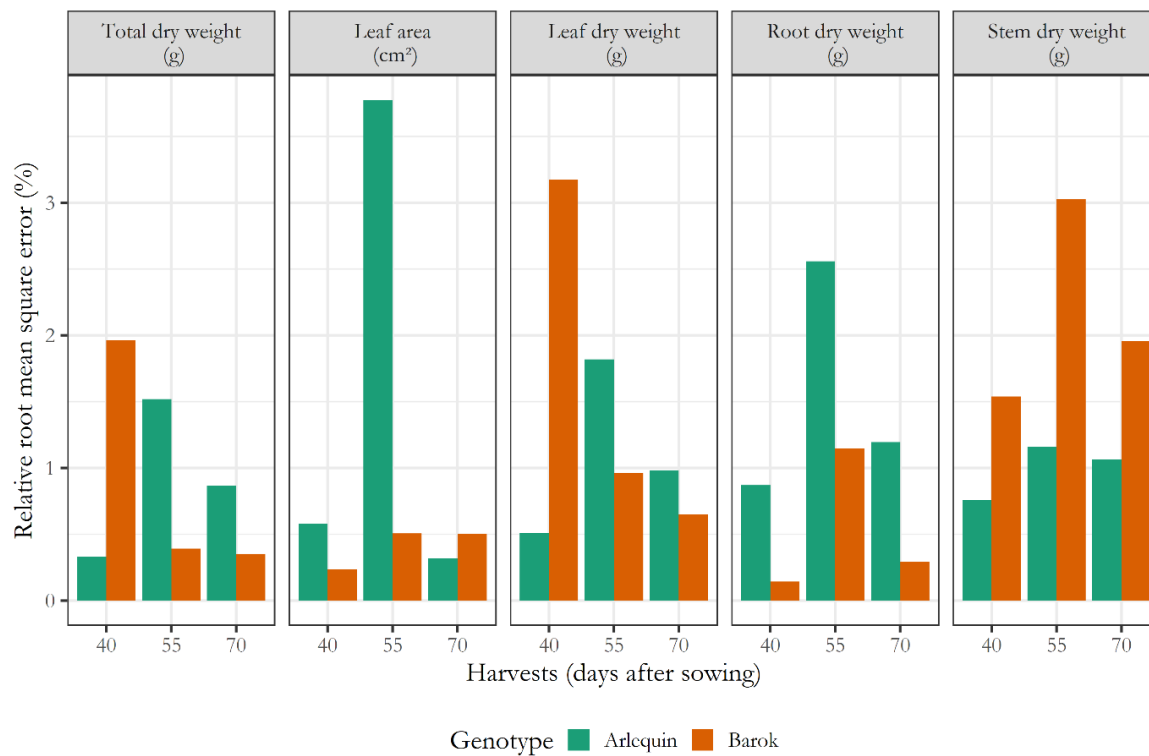


FIGURE 13: Erreurs moyennes constatées entre les données journalières simulées par les modèles et la réalité aux 3 dates de récolte

Les erreurs moyennes liées aux simulations de la croissance journalière des différents organes par les différents modèles sont inférieures à 4%. Cela signifie que les modèles réalisés pour simuler la croissance sont plutôt représentatifs de la réalité.

2.2.2.2 Transpiration

La mesure de la transpiration faite par pesées successives des pots est biaisée par la biomasse prise par la plante au cours du laps de temps séparant deux mesures et par l'évaporation. Afin de déterminer la transpiration journalière nette à l'échelle de chaque pot, nous avons corrigé les mesures successives de pesées des pots en fonction de deux paramètres :

- L'évaporation mesurée sur des pots nus (sans plantes) placés dans des conditions similaires;
- Le gain de biomasse fraîche des plantes du pot.

Les modèles produits pour estimer les biomasses fraîches journalières figurent en annexe A.3.0.1. Ils reposent sur la prédiction des teneurs en eau par organe en fonction de la variété et du stade de croissance. Ces modèles ont été calibrés à partir des données de

l'expérimentation sans chlordécone. L'évolution de la transpiration nette au cours de la culture apparaît en annexe A.3.0.4.

2.2.2.3 Surface foliaire

Une fois l'image acquise, celle-ci est transformée numériquement selon une succession d'étapes qui permettent de déterminer, par contraste, le nombre de pixels constituant les feuilles à analyser. Un étalon dont la surface est connue (ici une pièce de 9,15 cm²) permet ensuite de convertir les pixels en surfaces correspondantes (Figure 14).



FIGURE 14: Traitement des photographies de feuilles par analyse automatisée sous R

Au contraire des biomasses qui suivent des courbes de croissance sigmoïdes, les surfaces foliaires individuelles suivent une courbe sigmoïde suivie d'une décroissance liée à la sénescence. Pour simuler ce comportement nous avons utilisé la fonction « Beta Growth » proposée par [Yin *et al.* \(2003\)](#) (annexe A.3.0.2). A noter qu'une feuille était considérée comme sénescente dès lors que 40% de sa surface était jaunie, et par conséquent non prise en compte dans l'estimation de la surface. Afin de valider la méthode par traitement d'image, nous avons réalisé des mesures de surfaces foliaires de feuilles non marquées avec un planimètre (Li-3100, Licor, NE, USA) et comparé les résultats. Les mesures fournies par l'analyse automatisée correspondent à plus de 99,4% à celles fournies par le planimètre. Les modèles produits figurent en annexe A.3.0.2.

2.2.2.4 Surface racinaire

Comme pour la surface foliaire, nous avons cherché à estimer par analyse d'image les surfaces racinaires des échantillons exposés à la chlordécone (Figure 15).

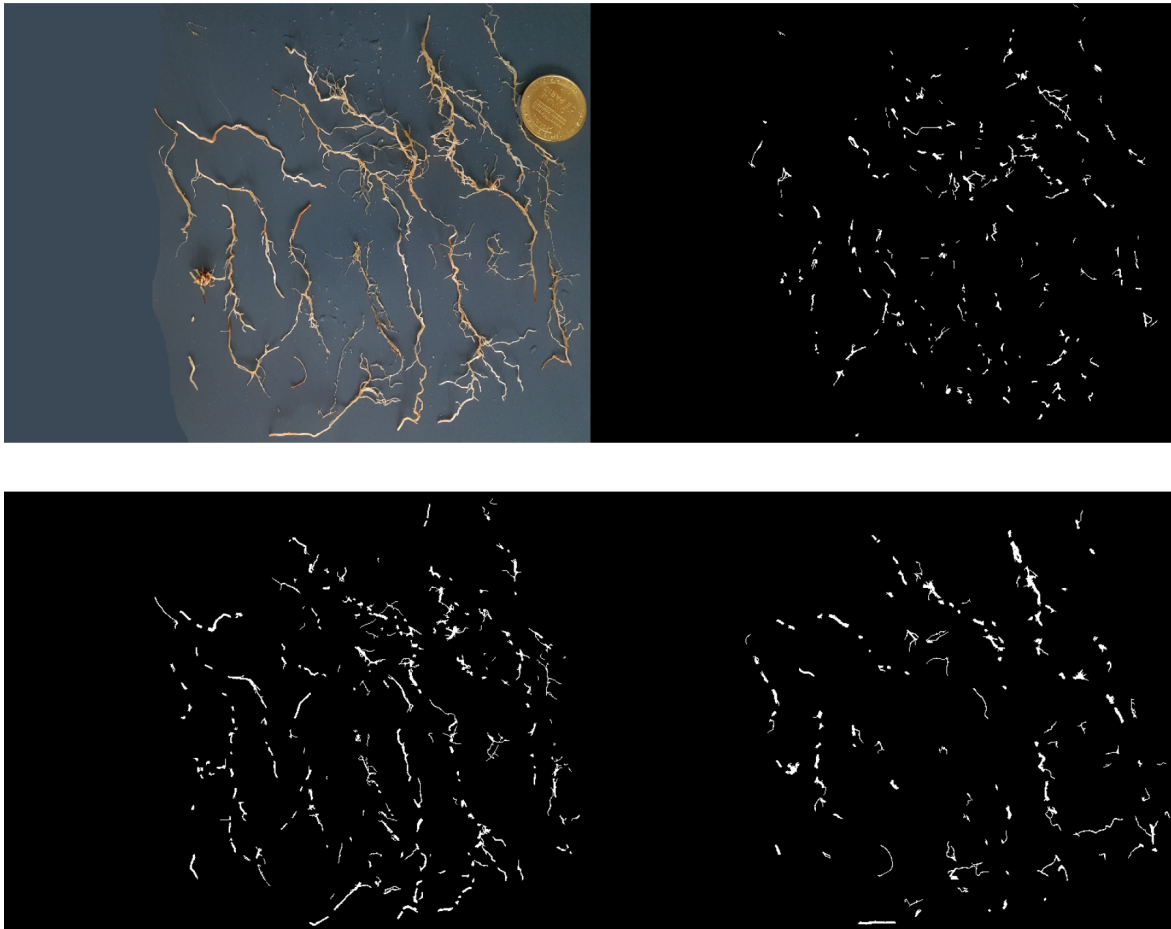


FIGURE 15: Traitement des photographies de racines et répartition par classes de diamètre

Contrairement aux feuilles où la mesure de surface était individualisée (pour chacun des plants de chaque pot), elle est ici calculée par pot. En effet, aux stades les plus avancés de la culture, il n'était plus possible de différencier dans les pots les racines des différents individus. La relation qui décrit le mieux l'évolution journalière de la surface racinaire est ici une relation allométrique avec la biomasse racinaire calibrée dans le cadre de l'expérimentation sans chlordécone. Le modèle décrit avec la fonction log-logistique modifiée de Brain-Cousens (Yin *et al.*, 2003) est dans ce cas le plus performant (*i.e.* BIC le plus faible. Voir annexe A.3.0.5).

2.2.3 Imputation des concentrations manquantes

Certains échantillons manquants n'ont pas pu être analysés en chlordécone. Les données qui sont manquantes sont des données manquantes de façon non aléatoire ou *Missing Not At Random* (MNAR) car la probabilité d'absence dépend de la variable en question (*e.g.* concentration dans les racines). Les données MNAR induisent une perte de pré-

cision (inhérente à tout cas de données manquantes) mais aussi un biais qui nécessite le recours à une analyse de sensibilité. C'est pourquoi nous avons utilisé la fonction missForest qui permet ce type d'analyse de sensibilité et fournit une estimation de l'erreur par une procédure appelée « out of bag ». Le Tableau 1 reprend le carré moyen des erreurs et l'erreur quadratique moyenne relative qui permettent de se faire une idée de l'incertitude liée à l'imputation variable par variable à travers l'étude des coefficients de variation (C.V).

Essai	Variable	Imputation	Quantité moyenne de CLD (μg)	Ecart Type	C.V.	MSE	RRMSE
Continu	Feuille	0%	0,04	0,03	67,7%	0	0%
Continu	Racine	2,08%	24,8	17,0	68,5%	159,06	50,9%
Continu	Feuille sénescence	16,7%	0,01	0,01	251%	0,0002	247%
Continu	Gaine	16,7%	0,03	0,05	166%	0,0016	133%
Continu	Tige	7,50%	0,19	0,14	71,7%	0,0119	57,5%

TABLEAU 1: Estimation de l'erreur « out of bag » sur l'imputation des données manquantes (MSE : carré moyen des erreurs « out of bag », RRMSE : erreur « out of bag » quadratique moyenne relative)

L'incertitude reste très élevée, particulièrement pour les quantités de chlordécone dans les feuilles sénescences. Cela semble logique car en plus d'avoir des données manquantes, cette variable présente aussi de nombreuses données nulles (pour les premières et secondes récoltes). La colonne Imputation indique en % les données manquantes par organes. En dépit de l'incertitude sur les valeurs prédites, l'imputation nous permet de conserver l'information des individus pour lesquels il manquait la teneur en chlordécone pour un organe tout en minimisant l'erreur induite. Afin de réduire l'influence possible des valeurs imputées, les analyses qui vont suivre se feront en utilisant les teneurs en chlordécone dans la plante entière. En effet à l'échelle de la plante, les contributions principales proviennent des racines et des feuilles pour lesquelles l'erreur reste modérée.

2.2.4 Recherche d'un modèle multivarié explicatif

2.2.4.1 Cadre conceptuel et choix des variables

De nombreux modèles ont été produits dans les paragraphes précédents pour nous permettre d'estimer les variables journalières d'intérêt susceptibles d'expliquer les transferts de la chlordécone dans la plante. L'objectif maintenant est d'utiliser ces résultats sur la croissance pour alimenter un modèle multivarié qui soit explicatif. Ce modèle a pour but de nous renseigner sur la contribution respective des variables étudiées dans

l'absorption de la chlordécone par la plante. Les principales variables identifiées et leurs relations connues ou supposées sont décrites ci dessous (Figure16)

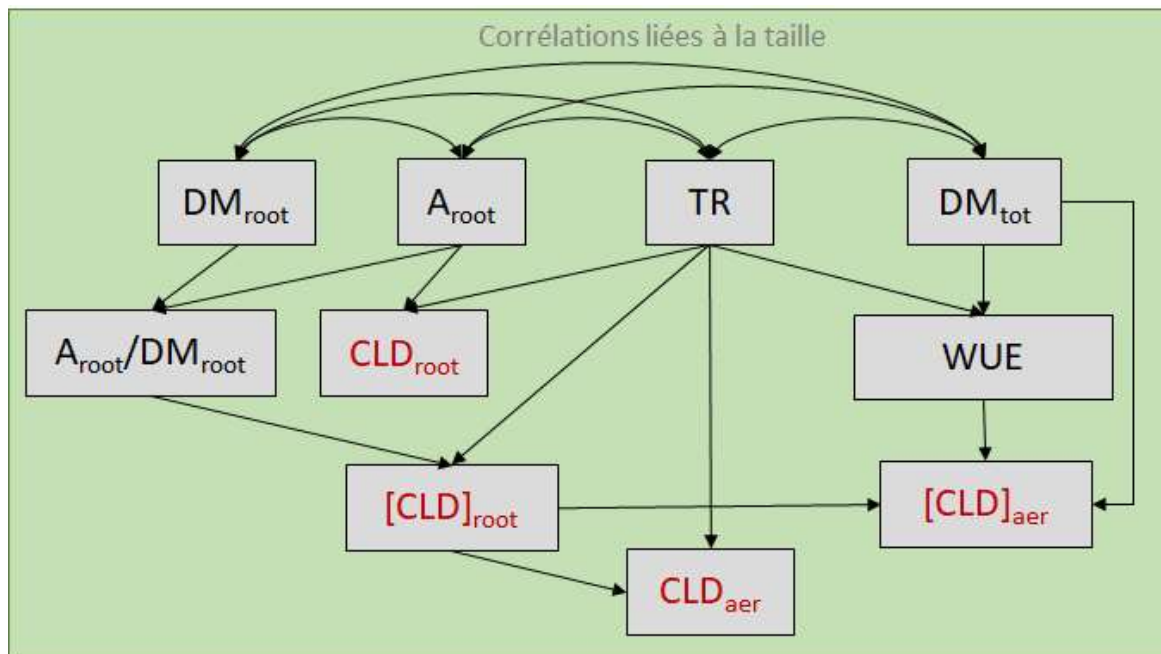


FIGURE 16: Modèle conceptuel et représentation des variables étudiées. DM_{root} = biomasse sèche racinaire; A_{root} = surface racinaire; Tr = flux de transpiration; DM_{tot} = biomasse sèche totale de la plante; WUE = Water Use Efficiency, $[CLD]_{aer}$ = concentration en chlordécone dans les parties aériennes; CLD_{aer} = quantité de chlordécone dans les parties aériennes; $[CLD]_{root}$ = concentration en chlordécone dans les racines; CLD_{root} = quantité de chlordécone dans les racines; A_{root}/DM_{root} = surface racinaire spécifique

Les variables d'entrée des modèles se situent sur la première ligne. Les doubles flèches les reliant symbolisent les corrélations entre ces variables dont les modèles sensibles à la multicollinéarité devront tenir compte afin de ne pas être biaisés. Les flèches représentent les relations à confirmer ou à tester. La plupart des modèles multivariés sont sensibles au nombre de variables retenues dans l'analyse : plus elles sont nombreuses et plus le modèle converge difficilement, avec un risque de surparamétrage augmenté. Autre difficulté, les variables de ce modèle généraliste conceptuel sont hautement corrélées entre elles puisque la plupart croissent avec l'âge de la plante (i.e. surfaces, biomasses, transpiration). Pour atténuer ces effets, nous avons décidé de décomposer le modèle selon trois hypothèses directrices fondées sur les connaissances acquises au cours des précédentes expérimentations ou alors sur des connaissances à priori.

Tout d'abord, nous avons observé que l'accumulation de la chlordécone dans les parties de la plante était lente et proportionnelle à la biomasse. Malgré l'accumulation régulière, on observe toutefois une dilution de la concentration en chlordécone dans les

organes avec le temps. Cette dilution découle d'une vitesse de croissance de la biomasse ($V_c, g \cdot jour^{-1}$) plus élevée que la vitesse d'accumulation de la chlordécone dans la plante ($V_a, \mu g \cdot jour^{-1}$). La concentration en chlordécone dans la plante est directement liée au rapport entre ces deux vitesses. Or, la variabilité de la concentration de la chlordécone dans les parties aériennes prouve que certains déterminants influencent le rapport entre la vitesse d'accumulation de la chlordécone et la vitesse d'accumulation de la biomasse. Ce sont ces déterminants qui nous intéressent, tant pour comprendre les problèmes de contamination des plantes consommées que pour identifier les potentielles espèces dépolluantes. La vitesse d'accumulation de la chlordécone dans la plante varie potentiellement en fonction de trois processus :

- La concentration de chlordécone biodisponible dans la solution du sol;
- L'importance du flux de sève brute entraîné par le gradient de potentiel hydrique entre le sol et les feuilles, autrement dit la transpiration;
- Des surfaces en contact avec le sol ou la solution d'irrigation (surface racinaire et collet¹, par projection de goutte de pluie ou de particule de sol lors des arrosages).

A contrario, la vitesse de croissance de la plante dépend d'une multitude de facteurs en lien avec l'environnement (*e.g.* l'azote, la lumière ou l'eau). Toutefois la plupart de ces facteurs, lorsqu'ils augmentent ou diminuent la croissance, augmentent ou diminuent également la transpiration et donc la vitesse d'accumulation de la chlordécone. Ils n'auront donc que potentiellement peu d'effet sur le rapport de vitesse V_a/V_c et donc la concentration en chlordécone dans la plante. En revanche, l'efficacité d'utilisation de l'eau –ou *Water Use Efficiency* (WUE)² est un processus qui touche directement l'accumulation de biomasse par unité d'eau transpirée. Cette efficacité modifie donc directement le rapport des vitesses d'accumulation de la chlordécone et de croissance de la plante.

Les modèles mathématiques qui vont suivre ont donc pour objectif de tester et de valider ces hypothèses. Pour chacune de ces hypothèses, la contrainte est d'arriver à trouver un modèle qui tienne compte des corrélations fortes entre les variables d'entrée. Tous les modèles que nous avons utilisés dans la suite convergent et tiennent compte de ces relations de dépendance. Les résultats sont présentés sous forme de graphiques probabilistes qui indiquent le degré de dépendance entre les variables ainsi que la significativité de ces relations (p-value).

1. point de jonction entre les racines et la tige
2. exprimé en $g \cdot L^{-1}$

2.2.4.2 Hypothèse 1 : la vitesse d'accumulation de la chlordécone dépend principalement de la transpiration et dans une moindre mesure des surfaces en contact

Afin de tenir compte de la corrélation forte entre la surface racinaire et la transpiration ($r=0.76$), nous avons utilisé une forme particulière de régression multiple appelée *analyses des pistes causales* (path analysis).

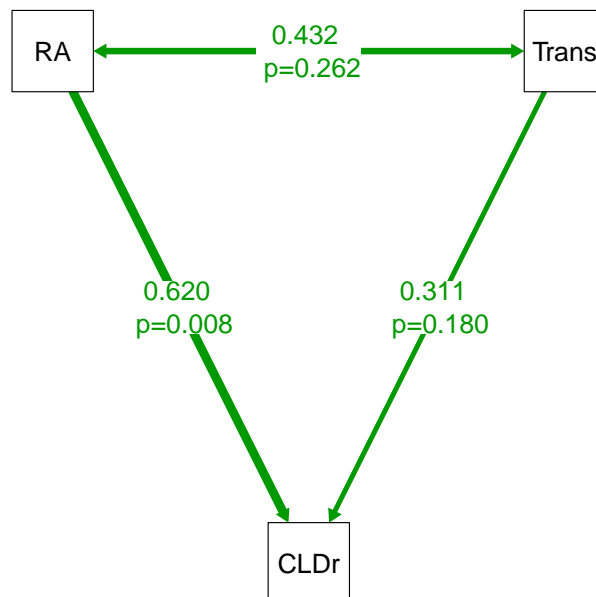
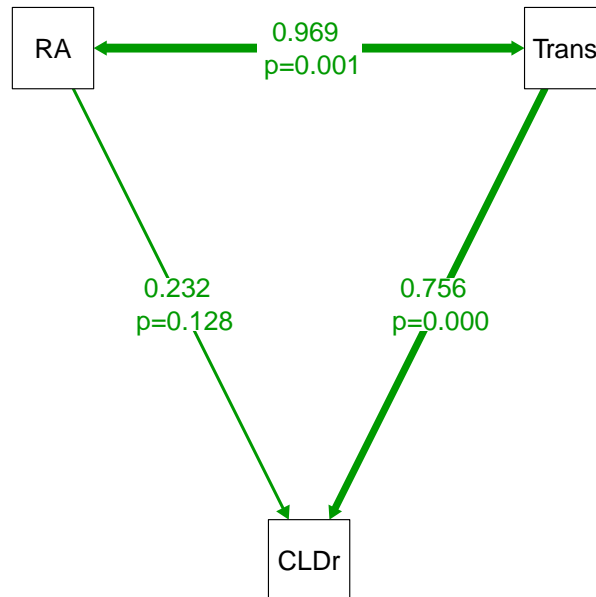


FIGURE 17: Influence relative de la surface racinaire (RA) et de la transpiration (Trans) sur l'accumulation de la chlordécone dans les racines (CLDr) à différents stades de développement. Tout stades confondus (image du haut) et premiers stades (image du bas)

La figure 17 présente les résultats de cette analyse pour l'ensemble des trois récoltes, ainsi que pour la première récolte. Les valeurs sur les arcs représentent les coefficients de pistes (path coefficient) ainsi que leur significativité. Ces coefficients sont standardisés et représentent la taille d'effet direct d'une variable sur l'autre en tenant compte des autres relations présentes sur le diagramme. Lorsque l'ensemble des récoltes est retenu, il existe un lien de causalité entre la transpiration (Trans) et la quantité de chlordécone dans les racines (CLDr)³. La surface racinaire ne présente pas d'effet direct significatif sur l'accumulation de chlordécone dans les racines ($p > 0.01$). En revanche, à la première récolte, lorsque la plante n'a pas encore beaucoup transpirée mais que les racines sont déjà développées, on observe l'inverse (Figure 17, image du bas). Il semble donc qu'il y ait bien un effet de contact mais que celui-ci soit limité par rapport à celui de la transpiration dès lors que l'observation dépasse les premiers stades de la croissance.

Afin d'évaluer l'importance relative de chaque variable, une analyse de sensibilité (incluant à la fois l'étude de la variance propre et l'étude de la variance conjointe) a été conduite sur chaque variables. L'effet de la transpiration sur l'accumulation de la chlordécone dans la plante est confirmé par cette analyse (Figure 18). Alors que le modèle incluant les trois dates de récoltes explique 89% de la variabilité ($R^2_{\text{ajusté}} = 0,89$), la transpiration en explique 86,4%.

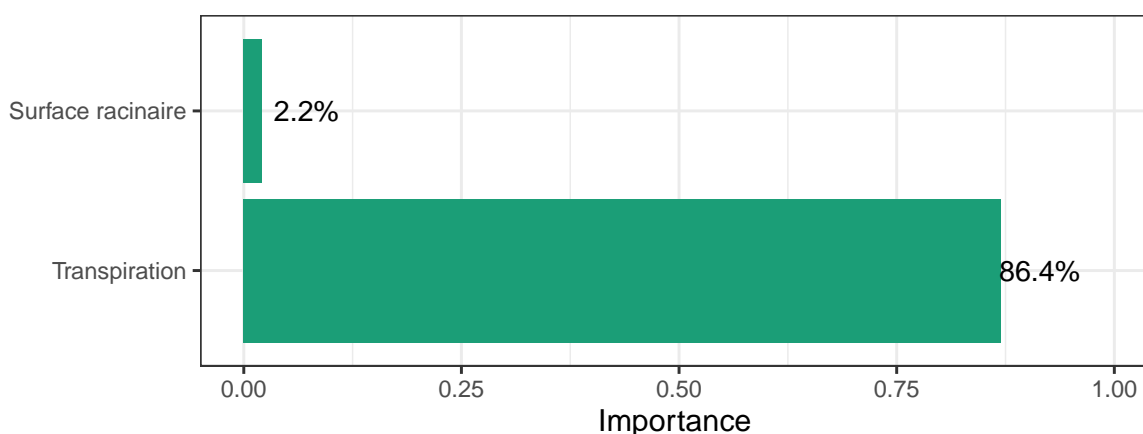


FIGURE 18: Analyse de l'importance relative des variables testées dans le cadre de l'hypothèse 1

3. une augmentation de 100% de la transpiration entraîne une augmentation de 76% des quantités de chlordécone dans la plante

2.2.4.3 Hypothèse 2 : la variabilité de l'efficacité d'utilisation de la transpiration explique les variations de concentration de la chlordécone dans la plante

L'objectif est ici de démontrer que la relation décroissante précédemment observée entre la concentration de chlordécone dans la plante et la biomasse (voir conclusions de l'article 1) n'est pas un lien de causalité mais plus une relation indirecte modérée par les déterminants qui modifient le rapport entre la vitesse d'accumulation de la chlordécone et la vitesse de croissance de la plante. En effet, la concentration de la chlordécone dans les tissus dépend directement du rapport entre la quantité d'eau qui transite dans la plante (transpiration) et la quantité de biomasse accumulée. Pour une concentration biodisponible constante de chlordécone dans l'environnement racinaire⁴, l'accumulation dans les tissus est directement proportionnelle à la transpiration. Cette relation a été mise en évidence dans le paragraphe précédent (2.2.4.2). Comme la majorité des processus qui font varier l'accumulation de la biomasse (stress hydrique, lumière, etc.) font aussi varier la transpiration, les deux variables semblent être reliées.

Dans ce contexte, l'efficacité d'utilisation de la transpiration –ou *Transpiration Use Efficiency* (TUE)⁵ est une variable d'intérêt parce qu'elle permet de décorrélérer la transpiration et l'accumulation de biomasse. En effet, deux plantes avec des TUE différentes présenteront des quantités de transpiration différentes pour une même quantité de biomasse produite.

La figure 19 présente l'analyse des pistes causales entre la concentration de la chlordécone dans les racines (CCLDr) et trois variables explicatives : le poids total par pot (TDW), le rapport entre la surface et la biomasse racinaire appelé surface racinaire spécifique –ou *Specific Root Area* (SRA), et la TUE.

Afin de mieux quantifier et tester l'effet de la TUE sur la relation entre la biomasse et la concentration en chlordécone, nous avons de nouveau eu recours à l'analyse des pistes causales qui est un cas particulier de la modélisation par équations structurales –ou *Structural Equation Modeling* (SEM). Il s'agit d'une approche globale qui consiste à étudier, au sein d'un modèle théorique, les relations directes et indirectes entre variables du modèle (Gana et Broc, 2018).

4. au cours de l'expérimentation, le suivi de la concentration en chlordécone dissoute dans la solution des pots nous a permis d'observer des variations de concentration jusqu'à 30% d'un pot à l'autre. Nous avons considéré qu'une telle approximation ne remettait pas en cause la validité de nos résultats, principalement à cause du caractère aléatoire de cette variabilité d'un arrosage à l'autre

5. notion identique au WUE mais qui correspond ici au paramètre réellement mesuré à savoir la transpiration et non la quantité d'eau absorbée; la TUE est exprimée en $g \cdot L^{-1}$

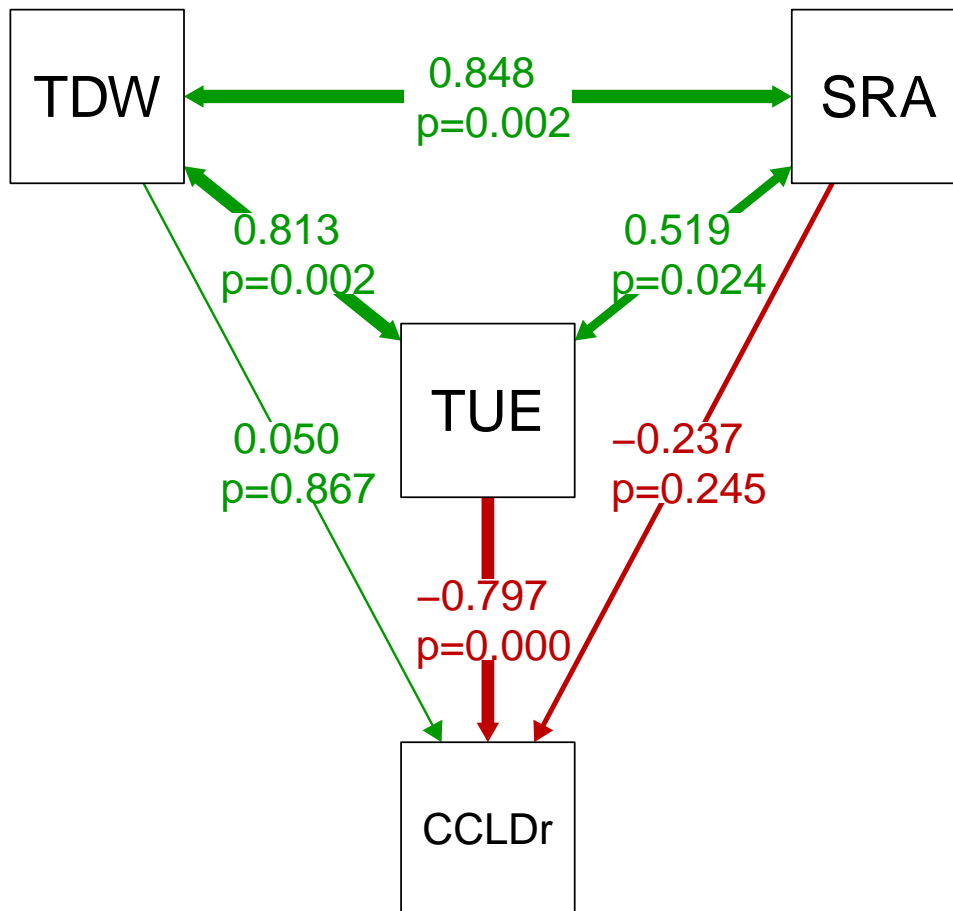


FIGURE 19: Influence relative de la TUE sur l'accumulation de la chlordécone dans la plante

On peut constater que lorsque la TUE est incluse dans l'analyse des pistes causales, le lien entre la biomasse et la concentration en chlordécone apparaît faible et non significatif⁶. Plus la plante présente une TUE élevée, plus la concentration en chlordécone est faible⁷. On parle alors *d'effet modérateur* de la TUE. Cet effet s'explique simplement par le fait que pour une même biomasse, une TUE plus élevée fera la plante mobiliser moins d'eau et donc transporter moins de chlordécone dans ses tissus. L'analyse des pistes causales permet en outre de tester spécifiquement l'effet modérateur d'une variable sur la relation entre deux autres. Dans notre cas, il s'agit de tester l'effet modérateur de la TUE sur la relation entre la concentration en chlordécone dans la plante et la biomasse totale. Cette

6. la probabilité de se tromper en considérant la relation de causalité est de 87%

7. pour une augmentation de la TUE de 100%, on observe une diminution des concentrations dans la plante de 79,7%

dernière relation, que l'on peut assimiler à un "effet de dilution" de la concentration en chlordécone dans la biomasse, est également qualifié "d'effet conditionnel" dans les modélisations par équations structurales. La figure 20 permet de visualiser l'effet modérateur de la TUE sur l'effet conditionnel de TDW sur CCLD.

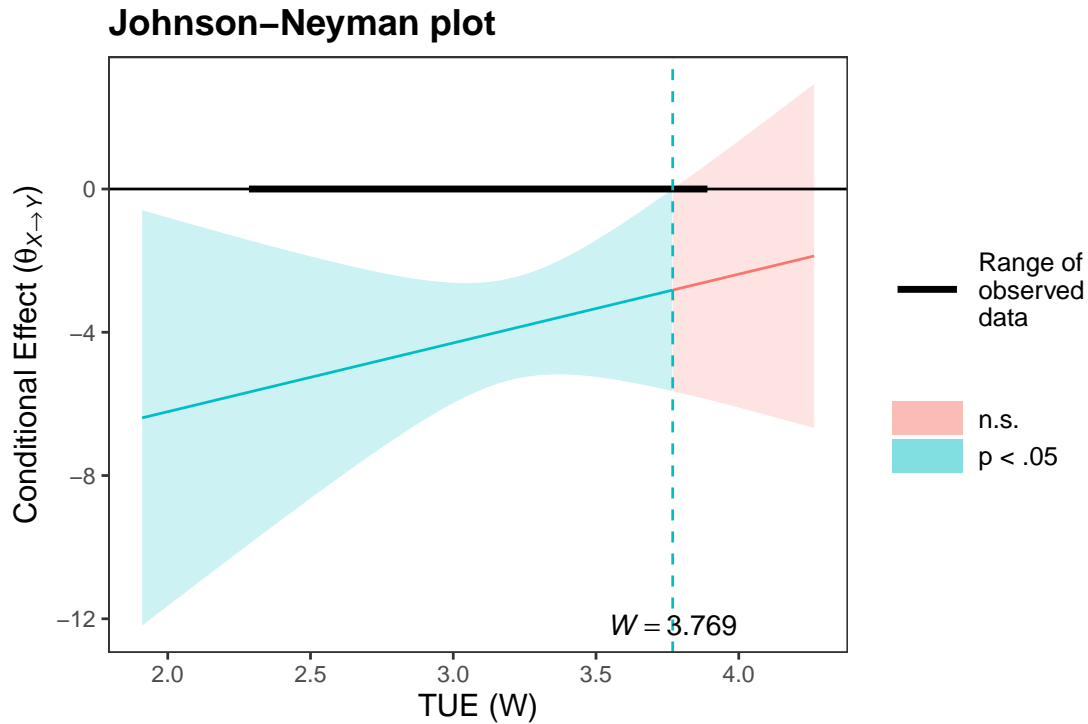


FIGURE 20: Visualisation de l'effet modérateur de la TUE sur l'effet conditionnel de la biomasse sur la concentration en chlordécone dans la plante

Ainsi, sur presque l'ensemble de la gamme des observations, on constate un effet modérateur W (TUE) significatif pour des valeurs de TUE allant jusqu'à $3,77 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Quand la TUE augmente, l'effet conditionnel (Conditional Effect $\theta_{X \rightarrow Y}$) augmente également. On en déduit alors que l'effet de dilution sur la concentration est plus fort lorsque la TUE est élevée.

2.2.4.4 Hypothèse 3 : l'accumulation de la chlordécone dans les différents organes dépend de la distance parcourue et de la composition des différents tissus

L'étude de la répartition de la concentration en chlordécone dans les différents organes montre qu'il s'établit un gradient de concentration décroissant des racines vers les feuilles (figure 21).

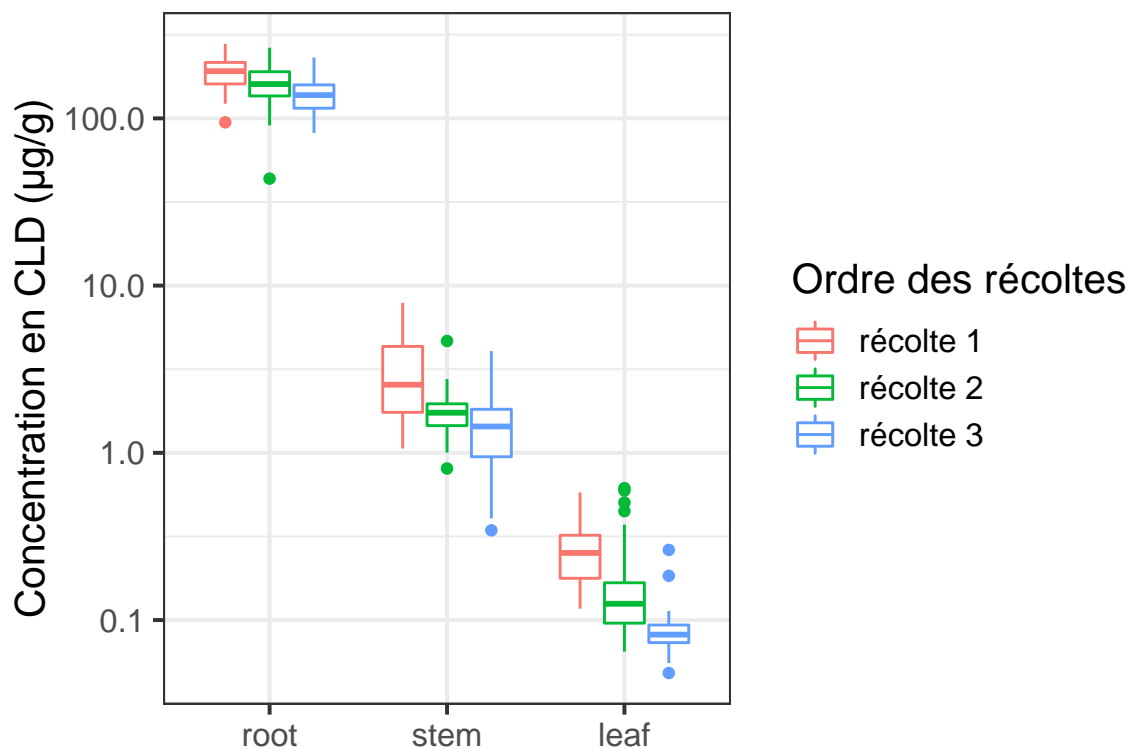


FIGURE 21: Boxplots de la répartition de la concentration en chlordécone par organes et par récolte

Ce gradient est vérifié aux trois dates de récolte, suggérant que l'accumulation de la chlordécone dans les différents organes dépend bien de la distance parcourue. L'existence de ce gradient pourrait s'expliquer par la différence de composition chimique entre les différents tissus de la plante (phénotype cellulaire). Une façon de confirmer cette hypothèse est de mettre en évidence le fait qu'aucun des traits biologiques mesurés à l'échelle de la plante (phénotype macroscopique) n'explique la distribution observée dans les parties aériennes. Pour y parvenir, nous avons réalisé une Analyse en Composante Principale (ACP) à partir de nos données (figure 22).

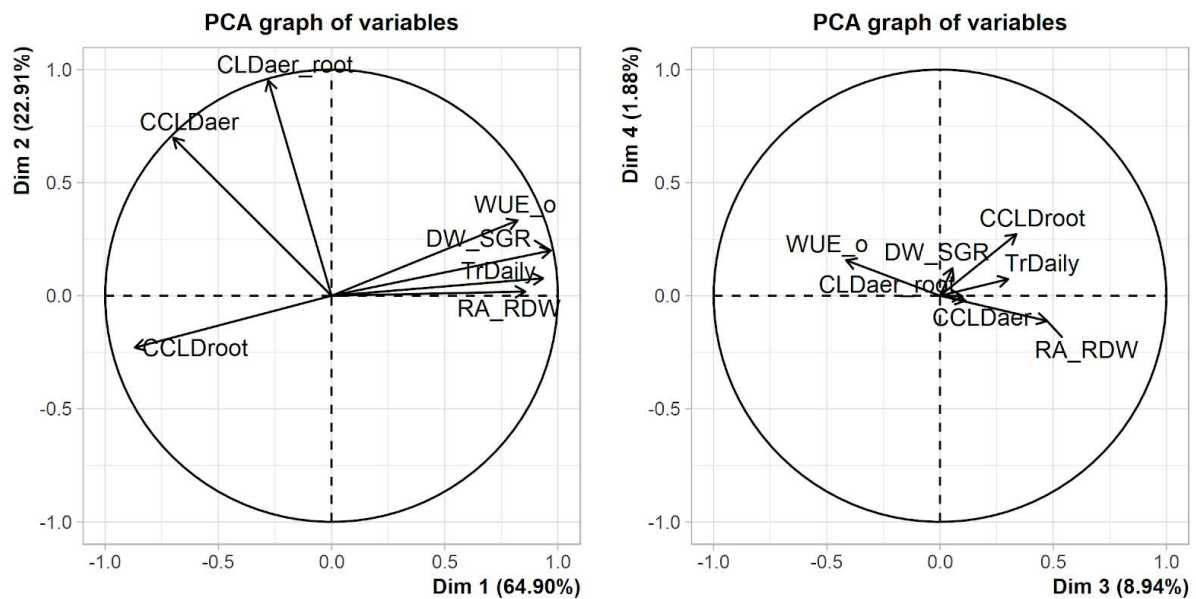


FIGURE 22: Graphique des variables de l'ACP projetées sur les deux premiers plans factoriels du jeu de données log-transformé

L'ACP montre que la répartition entre la quantité de chlordécone dans les parties aériennes et racinaires (CLDaer_root) est corrélée avec la seconde composante, tout comme la concentration en chlordécone dans les parties aériennes. Cependant, aucune autre variable n'est corrélée à cette composante. De plus, la variable de concentration de la chlordécone dans les parties aériennes est complètement indépendante⁸ des variables acquises sur la plante au cours de l'étude (biomasses, surfaces, transpiration, etc.). Cela tend à confirmer que les déterminants de l'accumulation de la chlordécone dans l'aérien ne se situent pas à l'échelle de la plante mais plutôt à l'échelle des tissus.

Pour étudier l'influence de la composition des tissus, nous avons décidé d'analyser les racines en réalisant des coupes transversales le long des zones distales et proximales⁹ de l'apex racinaire des deux variétés de blé étudiées. Ces coupes ont été réalisées sur des plantes distinctes de celles cultivées dans le cadre des expériences de transfert de la chlordécone radiomarquée, mais cultivées dans des conditions expérimentales similaires. Cette démarche n'a donc pas vocation à mettre directement en relation les traits anatomiques racinaires observés avec les quantités de chlordécone transférées dans l'aérien. L'objectif est plutôt d'identifier des déterminants potentiels du transfert issus de l'architecture racinaire des deux variétés de blé.

8. sur le cercle de corrélation de l'ACP, l'indépendance d'une variable à une autre s'observe géométriquement par le produit scalaire de leurs vecteurs qui est égal à 0 (angles perpendiculaires)

9. les notions de distale ("*qui est éloigné*") et proximale ("*qui est proche*") renseignent sur la distance de coupe par rapport à l'extrémité de la racine, l'apex

Les coupes ont été réalisées au sein de la plateforme d'imagerie FR AIB (Fédération de Recherche Agrobiosciences, Interactions et Biodiversité) implantée sur le campus INRA d'Auzerville-Tolosane à Toulouse. Une centaine de coupes a été réalisée dans les régions distales et proximales de l'apex racinaire de deux individus Barok et Arlequin. La préparation des échantillons et l'obtention des images sont décrites dans (Al Fadil *et al.*, 2009). Un panel d'images représentatif des coupes observées est présenté en figure23 pour les zones distales et en figure24 pour les zones proximales.

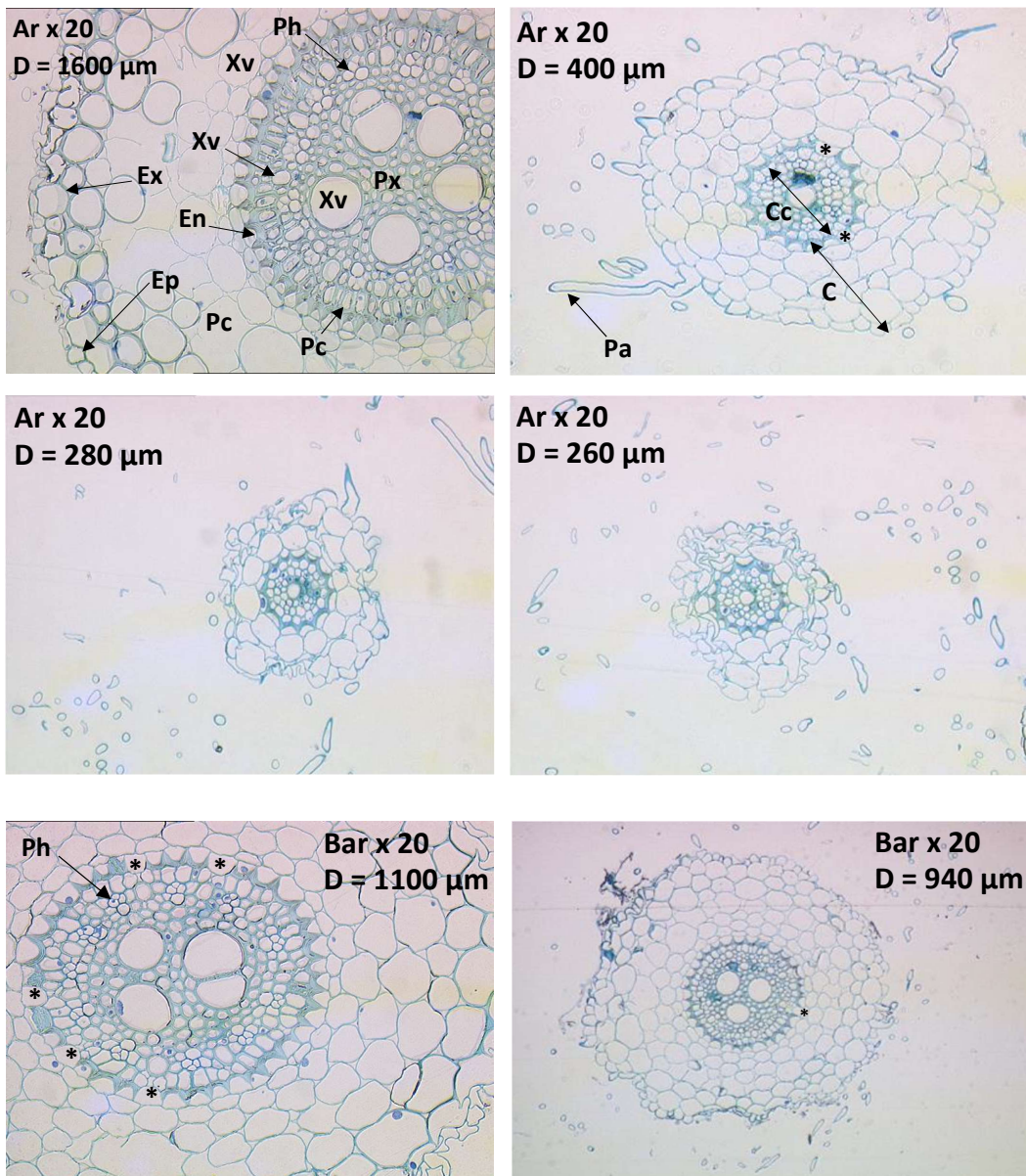


FIGURE 23: Coupe transversale de la partie distale de l'apex des racines de blé (variété Barok et Arlequin) observée au microscope confocal x20. Ar : Arlequin, Bar : Barok, D : diamètre, Ph : Ilot de phloème, Xv : Vaisseau de xylème, En : endoderme, * : Cadre en "U" interrompu, Pc : Parenchyme cortical, Px : Parenchyme xylémien, Ep : Épiderme, Ex : Exoderme, Cc : Cylindre central, C : Cortex, Pa : Poil absorbant

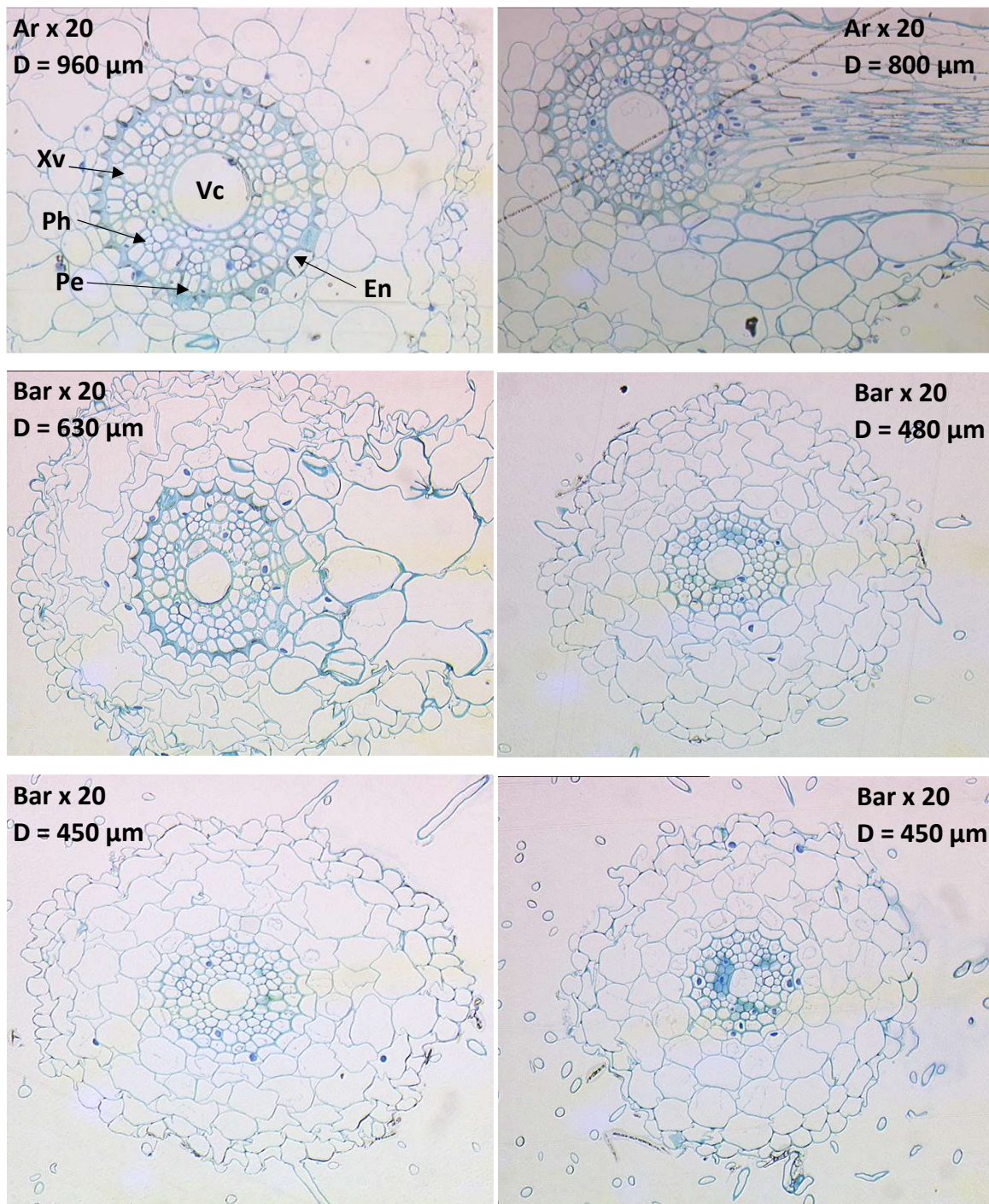


FIGURE 24: Coupe transversale de la partie proximale de l'apex des racines de blé (variété Barok et Arlequin) observée au microscope confocal x 20. Ar : Arlequin, Bar : Barok, D : diamètre, Ph : Ilot de phloème, Xv : Vaisseau de xylème, Vc : Vaisseau central, Pe : Péricycle, En : endoderme

L'analyse des différents tissus révèle des différences entre les deux variétés (Tableau 2). Chez Arlequin, le cylindre central est limité par un endoderme présentant des parois radiales et tangentielles internes renforcées par des dépôts subéro-ligneux : les cellules en « U ». Cette assise est continue et peut constituer une barrière aux échanges de flux par voie apoplastique.

		Tissus corticaux				Cylindre central			
		Épiderme "Rhyzoderme"	Exoderme	Parenchyme cortical	Endoderme	Péricycle	Fibres xylème (parenchyme)	Vaisseaux	Vaisseau central
Ar	Zone distale	1 à 2 assises de cellules	1 assise cellulaire bien nette avec des parois épaissies sur les racines « principales »	3 à 4 assises de cellules. Organisation hétérogène en « Grosses cellules » et colonnes de parenchyme avec des parois épaissies	Cellules de type endoderme continu « en U ». Parois épaissies mais cadre en U avec quelques « interruptions »	Cellules à parois épaissies. Assise continue	Visibles	4 à 6 plus les vaisseaux de petit diamètre	Non
	Zone proximale	1 à 2 assises de cellules	Idem qu'en zone distale mais avec des parois fines	Idem qu'en zone distale mais avec des parois fines	Endoderme bien visible même sur les racines de faible diamètre	Idem qu'en zone distale mais parois moins épaissies	Visibles	Petit diamètre	Oui

		Tissus corticaux				Cylindre central			
		Épiderme "Rhyzoderme"	Exoderme	Parenchyme cortical	Endoderme	Péricycle	Fibres xylème (parenchyme)	Vaisseaux	Vaisseau central
Bar	Zone distale	1 à 2 assises de cellules	Pas d'épaississement net des parois	4 assises de cellules dans le parenchyme. Méats bien visibles	Cellules de type endoderme « en U » mais complètement discontinu	Cellules à parois épaissies, assise continue	Visibles	3 à 5 plus les vaisseaux de petit diamètre	Non
	Zone proximale	1 à 2 assises de cellules	Parois fines	3 à 4 assises de cellules. Parois fines, méats et lacunes importants	Présent mais parois de faible épaisseur	Présent mais épaisseur réduite	« Parois fines »	Faibles diamètres et noyés dans les fibres	Oui

TABLEAU 2: Analyse des caractéristiques anatomiques des racines de deux variétés de blés, Barok et Arlequin

Chez Barok, l'endoderme en « U » est bien présent, mais présente de nombreuses discontinuités. D'autre part, l'endoderme situé dans la zone pilifère¹⁰ est également continu et épaissi chez Arlequin alors qu'il est de faible épaisseur chez Barok. Ce résultat est important car la zone pilifère est la zone la plus active dans les processus de nutrition de la plante. On ne note pas en revanche de différences significatives dans le nombre de couches cellulaires composant les différents tissus, excepté l'exoderme de la variété Arlequin qui semble plus épais en zone distale. Une fois adsorbé, l'épaisseur des tissus corticaux joue sur la capacité du polluant organique à atteindre le cylindre central. Riches en lipides, ces cellules ont un rôle dans la rétention des molécules hydrophobes.

On observe sur certaines coupes que l'imperméabilité de la barrière endodermique est atténuée au niveau des cellules dites "de passage" (représentées par un *) situées au dessus de certains pôles du xylème. Ce phénomène se produit naturellement chez certaines espèces herbacées et peut être induit par la sécheresse (Peterson et Enstone, 1996). Le protocole d'irrigation mis place pour faire pousser le blé au cours des différentes expérimentations (avec ou sans chlordécone) ne permettait pas d'assurer une nutrition hydrique optimale sur tout le cycle, notamment pour les derniers stades où les épisodes de sécheresse ont été plus importants (voir figures 46 et 47, annexe A.3.0.4). Ce stress environnemental peut alors expliquer l'apparition des discontinuités observées au niveau de l'endoderme de certaines racines.

La partie 2.2.4 en quelques points :

- Au cours des premiers stades de croissance, l'accumulation de la chlordécone dans la plante dépend des surfaces en contact avec le sol ou la solution du sol.
- Sur l'ensemble du cycle, l'accumulation dépend principalement de la quantité d'eau transpirée (flux de transpiration).
- La concentration en chlordécone dans la plante est modérée par la TUE.
- Le transfert de la chlordécone vers l'aérien et plus généralement entre organes dépend de l'affinité des tissus traversés et plus particulièrement de l'affinité avec les racines qui jouent un effet de filtre.

10. autre nom donné à la zone proximale, on y trouve notamment une forte densité de poils absorbants

2.3 Synthèse

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier l'influence de quelques traits biologiques de la plante sur l'absorption de la chlordécone.

Concernant les parties aériennes, l'étude des facteurs de translocation de la chlordécone chez *Miscanthus* a montré une évolution bimodale des transferts vers l'aérien, avec deux pics de translocation observés : l'un à l'issue du premier mois de culture (TF=0,29), l'autre au moment de la floraison (TF=0,55). Le maximum de transfert observé au moment de la floraison pourrait s'expliquer par une modification du rapport entre les vitesses de transpiration et d'accumulation de la biomasse. En effet, en fin de croissance et au moment de la floraison, la plante continue de transpirer alors qu'il n'y a presque plus d'accumulation de la biomasse. La continuité du processus de translocation pendant cette phase de ralentissement expliquerait l'augmentation des concentrations dans les parties aériennes.

Les modèles que nous avons développés nous ont aussi permis de préciser la part relative de la contamination due aux phénomènes de contact (surfaces) de celle liée aux flux de transpiration. Lors des premiers stades (1er mois de culture), les modèles estiment que 62% de la contamination de la plante sont dus aux surfaces de contact (essentiellement de l'adsorption sur la surface racinaire). Au cours du développement, cette tendance s'inverse et tout stade confondu, la transpiration explique un peu plus de 86% des concentrations retrouvées dans la plante.

D'autre part, chez les plantes qui se régénèrent à partir d'un plateau de tallage ou d'un rhizome comme le *Miscanthus*, les transferts vers les parties aériennes augmentent entre deux récoltes successives lorsque la durée de la culture est inférieure à six mois. En revanche, ces mêmes transferts diminuent entre deux récoltes successives lorsque la durée de culture est supérieure à dix mois. Plus la durée du cycle est longue et moins la chlordécone est transférée vers les parties aériennes. Ce résultat s'expliquerait par la variabilité de l'efficacité d'utilisation de la transpiration (TUE, $g \cdot L^{-1}$) au cours de la croissance. La TUE est à l'origine de l'effet de dilution de la chlordécone dans la biomasse observée au cours de la croissance. Elle joue un effet modérateur sur les concentrations de chlordécone retrouvée dans la plante, en modifiant le rapport des vitesses d'accumulation de la chlordécone et de croissance de la biomasse (V_a/V_c). Quand la TUE est élevée, la vitesse de croissance de la biomasse V_c augmente plus vite que la vitesse d'accumulation de la chlordécone V_a .

En Guadeloupe, la canne à sucre est récoltée annuellement mais le plateau de tallage reste en place au moins cinq ans¹¹, ce qui compte tenu des résultats précédents, est une durée suffisamment longue pour limiter les risques de transfert de la chlordécone vers les tiges consommées.

Un autre résultat important concerne les gradients de répartition de la chlordécone dans la biomasse aérienne. Nous avons montré ici qu'il s'établit dans la plante un gradient acropétal de contamination à la chlordécone, fonction de la distance des organes au sol. Cela signifie que dans la plante, les tiges et les feuilles les plus basales sont les plus concentrées en chlordécone, essentiellement du fait de l'âge des tissus qui ont eu plus de temps pour accumuler le pesticide. Ce gradient décroît le long de la tige, mais pas le long des feuilles. En effet, l'extrémité du limbe des feuilles concentre le même ordre de grandeur de chlordécone que la base. Ce phénomène est caractéristique des polluants organiques non volatils transportés par le flux d'évapotranspiration. Ne pouvant s'évaporer, ils s'accumulent à l'extrémité des feuilles.

Concernant les parties souterraines, les travaux sur les deux espèces de *Miscanthus* ont révélé que la contamination du rhizome était du même ordre de grandeur que celle des parties aériennes. Contrairement à l'hypothèse que nous avançons au début de l'étude, le rhizome ne joue donc pas de rôle de réservoir de la contamination. L'étude a également mis en évidence une concentration en chlordécone plus élevée du système racinaire de la plus petite des deux espèces. La concentration racinaire de *Miscanthus sinensis* est en effet 2,6 fois plus élevée que celle de son parent plus grand. Nous avons supposé qu'un système à racines de petit diamètre développait une plus grande surface d'absorption spécifique qu'un système à grosses racines et qu'en conséquence il absorbait plus de chlordécone. Cette hypothèse n'a pas été confirmée dans la modélisation par équation structurale développée sur le blé, la relation entre la surface racinaire spécifique et la concentration dans la plante n'étant pas significative. En revanche, ces mêmes travaux ont montré qu'un facteur d'origine tissulaire pourrait être à l'origine des différences observées dans la translocation de la chlordécone vers l'aérien. La recherche de ce facteur dans l'anatomie racinaire du blé a mis en évidence l'existence de discontinuités dans l'endoderme du cylindre central des racines, pouvant favoriser le transfert de la chlordécone vers les vaisseaux conducteurs.

11. les subventions permettant de replanter la canne-à-sucre sont renouvelées tous les cinq ans

En définitive, certains déterminants testés ont montré un réel effet sur la concentration de la chlordécone dans la plante. La TUE par exemple présente un potentiel d'indicateur intéressant permettant de cribler dans l'environnement des plantes accumulatrices de la chlordécone. D'autres variables étudiées ont montré un intérêt mais mériteraient d'être confortées. C'est le cas notamment de la surface spécifique racinaire qui n'est pas ressortie de manière significative des modèles. D'autres variables, apparues lors de l'étude, ont aussi présenté un intérêt qu'il conviendrait d'approfondir par la suite. La phénologie de la plante, qui était associée à des facteurs de translocations élevés lors de l'étude sur le *Miscanthus* a par exemple éveillé notre intérêt. De même, la distance de croissance des plantes vis-à-vis du sol est apparue pertinente au regard de la plus forte concentration des tissus basaux.

Chapitre 3

Potentiel de transfert de la chlordécone dans la flore spontanée des sols contaminés de Guadeloupe

« Une mauvaise herbe est une plante dont on a pas encore trouvé les vertus »

R.W. Emerson

Sommaire

3.1	Inventaire floristique des parcelles contaminées	95
3.1.1	Présentation de l'étude	95
3.1.2	Relevés floristiques	97
3.2	Observations	105
3.3	Critères de sélection des échantillons à analyser	106
3.3.1	Déterminants potentiels de l'absorption	106
3.3.2	Autres hypothèses	108
3.4	Description et analyse multivariée du jeu de données	110
3.4.1	Teneurs en chlordécone dans les biomasses des plantes échantillonnées	110
3.4.2	Analyse des paramètres environnementaux pouvant influencer sur l'absorption de la chlordécone	114
3.5	Une approche bayésienne en réseau pour identifier sur le terrain les relations entre les facteurs de bioaccumulation de la chlordécone dans la plante	125
3.5.1	Enjeu et contexte	125
3.5.2	Article 2 : A Bayesian network approach for the identification of relationships between drivers of chlordecone bioaccumulation in plants	126
3.6	Impact de la consommation de fourrage contaminés sur les animaux d'élevage	140
3.7	Synthèse	143

3.1 Inventaire floristique des parcelles contaminées

Précédemment, des expérimentations en laboratoire nous ont permis d'étudier l'influence de certains traits biologiques sur l'accumulation de la chlordécone dans la plante. Lorsque ces variables biologiques avaient une influence significative sur la concentration de la chlordécone dans la plante, nous les qualifions de déterminants de l'absorption. Plusieurs déterminants ont ainsi été mis en évidence. Toutefois, les conditions idéalisées des expérimentations en laboratoire peuvent parfois conduire à une sur-interprétation de certains phénomènes. D'autre part, la contribution de certaines variables n'a pas pu être formellement démontrée à cette occasion. C'est pourquoi nous avons décidé de compléter cette approche laboratoire par une approche terrain dite « In vivo ». A travers un échantillonnage stratifié de la flore des sols contaminés de Guadeloupe, l'objectif est de poursuivre la caractérisation des déterminants impliqués dans le transfert de la chlordécone dans la plante. Cette étude fournit une liste floristique des espèces végétales trouvées sur les bassins versants contaminés des rivières Pères et Pérou, au sud de l'île de Basse-Terre en Guadeloupe.

3.1.1 Présentation de l'étude

Les bassins versants des rivières Pères et Pérou ont été instrumentés entre 2012 et 2014 dans le cadre de l'observatoire OPALE (Observatoire de la Pollution Agricole aux antilles). L'objectif de cet observatoire est de prédire le devenir des pesticides, particulièrement la chlordécone, dans l'environnement. A cette occasion, de nombreuses parcelles ont été analysées en chlordécone, constituant ainsi une base de données solide avec différents niveaux de contamination des sites. Notre préoccupation première était de sélectionner des sites réellement contaminés pour être sûr d'observer des transferts de la chlordécone dans la plante. En première approche, nous avons décidé de nous intéresser aux parcelles pour lesquelles au moins une mesure de sol avait détecté des concentrations supérieures à 5 mg/kg. A l'issue de ce premier criblage, toutes les parcelles identifiées ont été recherchées puis parcourues. Un premier état des lieux visuel de la diversité floristique a été dressé et sur cette base, des typologies de sites à prospecter ont été définies. Trois types de sites ont été retenus. Tout d'abord, les parcelles encore exploitées regroupant les bananeraies et les champs de canne à sucre. Pour ces sites, l'échantillonnage s'est concentré sur les adventices et les arbustes présents entre les rangs des cultures. Deuxièmement, les jar-

dins familiaux de type jardin créole. Ce sont des systèmes de production horticole traditionnels où sont cultivées des plantes maraîchères, des plantes ornementales, des plantes aromatiques ainsi que des plantes médicinales. Troisièmement, les jachères d'anciennes plantations de bananiers, abandonnées et recouvertes par une végétation spontanée. En tout, un total de sept parcelles reprenant ces trois différentes catégories d'usage ont été parcourues : quatre en exploitation bananière, une en exploitation cannière, une en jardin créole et une en friche d'ancienne bananeraie, pour une surface explorée d'environ 5 hectares (Figure 25).

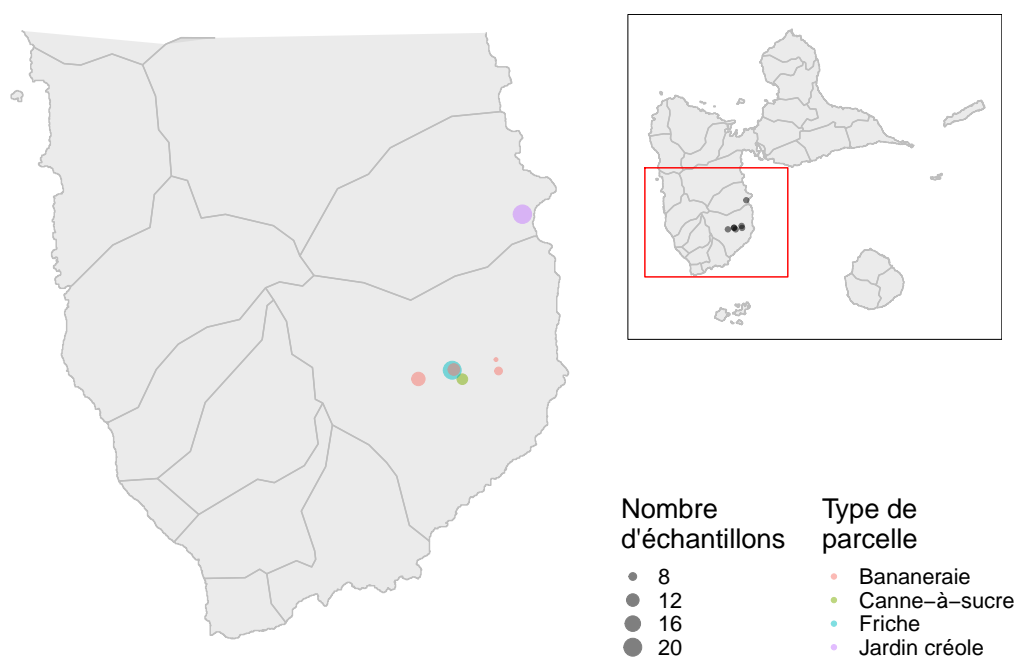


FIGURE 25: Localisation des sites d'échantillonnage

L'échantillonnage a été réalisé selon la méthode des quadrats (Neldner *et al.*, 2004). Un quadrat représente un carré de $1m^2$ placé aléatoirement sur le site à prospecter. Le recensement des espèces débute alors dans l'aire délimitée par le quadrat. Quand toutes les espèces ont été identifiées, un second quadrat est formé de manière adjacente au premier, mais avec une aire doublée. Le recensement reprend alors et la procédure est répliquée jusqu'à ce que plus aucune nouvelle espèce ne soit identifiée. Le protocole mis en place lors du prélèvement des échantillons est décrit dans la partie 3.5.2. La description des communautés végétales se limite ici aux informations nécessaires à l'étude des déterminants du transfert de la chlordécone. L'objectif n'est pas de réaliser une étude phytosociologique des communautés végétales présentes sur le territoire du sud Basse-Terre, mais seulement de caractériser les espèces en interaction avec le biotope contaminé.

3.1.2 Relevés floristiques

Au total, 56 espèces végétales appartenant à 32 familles différentes ont été identifiées dans la zone d'étude (Table 3, Figure 26). Cela représente un peu moins de 2% de la flore de Guadeloupe (Fournet, 2002).

N°	Espèces	Famille	Nom local	Port	Classe	Cycle de vie	$\delta^{13}C$ (% VPDB)	Voie métabolique
1.	<i>Abelmoschus esculentus</i>	Malvaceae	Gombo	arbustif	d	annuelle	-27,84	C3
2.	<i>Aeschynomene sensitiva</i>	Fabaceae	Hontèz mal	arbustif	d	annuelle	Non mesuré	C3*
3.	<i>Aleurites moluccana</i>	Euphorbiaceae	Mistékliyé	arborescent	d	pérenne	-27,15	C3
4.	<i>Alocasia macrorrhizos</i>	Araceae	Malanga mawon	herbacée rhizomateuse	m	annuelle	-27,24	C3
5.	<i>Artocarpus altilis</i>	Moraceae	Fouyapen	arborescent	d	pérenne	-23,94	C3
6.	<i>Begonia guaduensis</i>	Begoniaceae	Lozèy bwa	herbacée rhizomateuse	d	pérenne	-28,37	C3
7.	<i>Bidens pilosa</i>	Asteraceae	Zégwij	herbacée	d	annuelle	-28,48	C3
8.	<i>Calopogonium mucunoides</i>	Fabaceae	Pwa savann	herbacée lianescente	d	annuelle	-28,01	C3
9.	<i>Cissus verticillata</i>	Vitaceae	Lyann mol	herbacée lianescente	d	pérenne	-24,37	C3
10.	<i>Citrus aurantifolia</i>	Rutaceae	Lime	arborescent	d	pérenne	-24,65	C3
11.	<i>Clidemia hirta</i>	Melastomataceae	Bonbon blé	arbustif	d	pérenne	-27,17	C3
12.	<i>Coix lacrymajob</i>	Poaceae	Grenn Job	herbacée	m	annuelle	-8,49	C4
13.	<i>Colocasia esculenta</i> (cultivé)	Araceae	Madè	herbacée	m	pérenne	-24,12	C3
14.	<i>Colocasia esculenta</i> (sauvage)	Araceae	Madè	herbacée	m	pérenne	-27,33	C3
15.	<i>Commelina benghalensis</i>	Commelinaceae	Zèb gra	herbacée rhizomateuse	m	pérenne	-26,44	C3

**CHAPITRE 3. POTENTIEL DE TRANSFERT DE LA CHLORDÉCONE DANS LA FLORE
SPONTANÉE DES SOLS CONTAMINÉS DE GUADELOUPE**

16.	<i>Commelina diffusa</i>	Commelinaceae	Kiraj	herbacée	m	pérenne	-25,03	C3
17.	<i>Cucurbita moschata</i>	Cucurbitaceae	Jiwomon	herbacée lianescente	d	annuelle	-26,16	C3
18.	<i>Cyathula prostrata</i>	Amaranthaceae	-	herbacée	d	annuelle	Non mesuré	C3*
19.	<i>Cyperus esculentus</i>	Cyperaceae	-	herbacée rhizomateuse	m	pérenne	-8,16	C4
20.	<i>Cyperus rotundus</i>	Cyperaceae	Venson	herbacée rhizomateuse	m	pérenne	-25,06	C3
21.	<i>Dichantium annulatum</i>	Poaceae	Ti fwen	herbacée stolonifère	m	pérenne	-8,69	C4
22.	<i>Dieffenbachia impérialis</i>	Araceae	Kann dlo	herbacée stolonifère	m	pérenne	-26,15	C3
23.	<i>Dracaena fragans</i>	Asparagaceae	Sandragon	arborescent	d	pérenne	-26,79	C3
24.	<i>Drymaria cordata</i>	Caryophyllaceae	Ti mouwon	herbacée	d	annuelle	-28,21	C3
25.	<i>Emilia fosbergii</i>	Asteraceae	Goutte de sang rouge	herbacée	d	annuelle	-26,37	C3
26.	<i>Euphorbia heterophylla</i>	Euphorbiaceae	Gwo malonmé	herbacée	d	annuelle	-26,78	C3
27.	<i>Hyptis</i>	Lamiaceae	Zèb a miyèl	herbacée stolonifère	d	annuelle	-27,39	C3
28.	<i>Ipomea grandifolia</i>	Convolvulaceae	Ti patat mawon	herbacée rhizomateuse	d	annuelle	-26,53	C3
29.	<i>Kyllinga erecta</i>	Cyperaceae	-	herbacée rhizomateuse	m	pérenne	-7,05	C4
30.	<i>Laportea aestuans</i>	Urticaceae	Zouti	herbacée	d	annuelle	-26,14	C3
31.	<i>Ludwigia octovalvis</i>	Onagraceae	Jiwof dlo	herbacée	d	pérenne	-26,78	C3
32.	<i>Mikania micrantha</i>	Asteraceae	Wap	herbacée lianescente	d	pérenne	-26,22	C3

CHAPITRE 3. POTENTIEL DE TRANSFERT DE LA CHLORDÉCONE DANS LA FLORE SPONTANÉE DES SOLS CONTAMINÉS DE GUADELOUPE

33.	<i>Mimosa pigra</i>	Mimosaceae	Banglen	arbustif	d	pérenne	-27,33	C3
34.	<i>Montrichardia arborescens</i>	Araceae	Malanga bata	arbustif	m	pérenne	-25,18	C3
35.	<i>Musa acuminata</i>	Musaceae	Bannann	herbacée	m	pérenne	-21,97	C3
36.	<i>Panicum maximum</i>	Poaceae	Zèb giné	herbacée	m	pérenne	-9,30	C4
37.	<i>Panicum trichoïdes</i>	Poaceae	Zèb fin	herbacée	m	annuelle	-27,59	C3
38.	<i>Paspalum paniculatum</i>	Poaceae	Zèb a chouval	herbacée	m	pérenne	-9,09	C4
39.	<i>Passiflora foetida</i>	Passifloraceae	Marigouja	herbacée lianescente	d	pérenne	-26,65	C3
40.	<i>Peperomia pellucida</i>	Piperaceae	Koklaya	herbacée	d	annuelle	-20,71	C3
41.	<i>Phenax sonneratii</i>	Urticaceae	Zouti bata	herbacée	d	annuelle	-27,19	C3
42.	<i>Phyllanthus amarus</i>	Phyllanthaceae	Grenn anba fèy blan	herbacée	d	annuelle	-27,40	C3
43.	<i>Piper dilatatum</i>	Piperaceae	Malenbé	arbustif	d	pérenne	-27,12	C3
44.	<i>Non identifié</i>	Polypodiaceae	-	herbacée	gymn.	pérenne	-26,85	C3
45.	<i>Polypodium</i>	Polypodiaceae	-	herbacée	gymn.	pérenne	-25,87	C3
46.	<i>Ricinus communis</i>	Euphorbiaceae	Karapat	arborescent	d	pérenne	-24,82	C3
47.	<i>Rottboellia cochinchinensis</i>	Poaceae	Zèb a diri	herbacée	m	pérenne	-8,11	C4
48.	<i>Saccharum officinarum</i>	Poaceae	Kann	herbacée	m	pérenne	-8,30	C4
49.	<i>Senna alata</i>	Caesalpiniaceae	Datyé	arbustif	d	pérenne	-26,62	C3

CHAPITRE 3. POTENTIEL DE TRANSFERT DE LA CHLORDÉCONE DANS LA FLORE SPONTANÉE DES SOLS CONTAMINÉS DE GUADELOUPE

50.	<i>Solanum americanum</i>	Solanaceae	Agouman	herbacée	d	annuelle	-29,40	C3
51.	<i>Spermacoce latifolia</i>	Rubiaceae	Zèb konèt	herbacée	d	annuelle	-27,94	C3
52.	<i>Heliconia</i>	Strelitziaceae	Oiseau du paradis	herbacée rhizomateuse	d	pérenne	-27,90	C3
53.	<i>Synedrella nodiflora</i>	Asteraceae	Kochon gra	herbacée	d	annuelle	-28,23	C3
54.	<i>Thelypteris dentata</i>	Thelypteridaceae	-	herbacée	d	pérenne	-26,71	C3
55.	<i>Urena lobata</i>	Malvaceae	Grand Maho kouzen	arbustif	d	pérenne	-26,89	C3
56.	<i>Wedelia trilobata</i>	Asteraceae	Pat a Kanna	herbacée stolonifère	d	pérenne	-26,79	C3

TABLEAU 3: Description des espèces inventoriées sur le territoire d'étude; m=monocotylédone; d=dicotylédone

Pour comprendre l'organisation du tableau 3, un petit rappel théorique est nécessaire. Trois voies de réalisation de la photosynthèse existent parmi les plantes terrestres : C3, C4, et CAM¹ (Bassham et Calvin, 1960). La photosynthèse C3 est la voie ancestrale de fixation du carbone et se produit dans tous les groupes taxonomiques de plantes. Le terme photosynthèse « C3 » signifie que le premier produit de la photosynthèse est une molécule à trois carbones. En photosynthèse C4, le produit photosynthétique initial est une molécule à quatre atomes de carbone. La photosynthèse C4 se produit dans les taxons végétaux apparus les plus récemment et est particulièrement fréquente chez les monocotylédones (6000 des 15 000 plantes monocotylédones sont des C4), comme les graminées et les carex, mais moins fréquente chez les dicotylédones (environ 1600 sur 300 000 plantes dicotylédones) à savoir la plupart des arbres et des arbustes. La photosynthèse CAM se produit dans de nombreux épiphytes et succulents des régions très arides, ce qui limite sa distribution à quelques zones bien spécifiques de la planète (déserts).

Les rapports isotopiques du carbone dans la plante diffèrent selon que l'on considère la voie en C3 ou en C4. Si l'on divise le rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ d'un échantillon de plante par un rapport isotopique de référence², la résultante, notée $\delta^{13}\text{C}$ et exprimée en

1. métabolisme des acides crassulacéens

2. en paléoclimatologie, le rapport isotopique de référence est celui d'un rostre de bélémnite recueilli sur le site fossilifère de "Pee Dee" en Caroline du Sud, aux États-Unis

‰, permet d'identifier le type de photosynthèse pratiquée par la plante. On considère que les plantes en C3 possèdent un $\delta^{13}\text{C}$ compris entre -25 et -30‰ tandis que les plantes en C4 se situent autour de -8‰.

La classification C3/C4 est très utile car elle permet d'identifier rapidement les plantes qui sont efficaces pour la transpiration de celles qui le sont moins. En effet, le type de photosynthèse en C4 est une adaptation métabolique au climat tropical. En outre, ces plantes ont la capacité d'optimiser leur taux de transpiration pour s'épanouir dans les environnements chauds et secs. Au contraire, les plantes en C3 qui ne sont pas adaptées aux latitudes tropicales transpirent plus que leurs homologues en C4 ([Anderegg et Lichtenstein, 1981](#)).

Les plantes en C3 représentent 86% des espèces identifiées sur le territoire d'étude contre 14% pour les plantes en C4 (Table 3). Les ratios C4/C3 sont respectivement de 0,14 (6/43) pour les parcelles exploitées en canne et banane, 0,17 (3/18) pour la parcelle de jardin créole et 0,25 (4/16) pour la friche. Les plantes en C4 sont généralement mieux adaptées que les plantes en C3 aux conditions de lumière et de température élevées ainsi qu'aux faibles concentrations de CO_2 ([Huemmrich et al., 2018](#)). Si nous n'avons pas pris la peine de mesurer la concentration en CO_2 dans l'air, il est a priori peu probable que des différences significatives puissent exister sur une aire géographique aussi restreinte que celle comprise entre les bassins versants des rivières Pères et Pérou. Concernant la température, le gradient thermique diminue en effet avec l'altitude mais celui-ci varie peu entre les différents sites, de 8 à 237 mètres entre le point d'échantillonnage le plus bas de la zone d'étude et le point le plus haut. Le paramètre le plus susceptible d'influencer la répartition des plantes en C3 et en C4 est le niveau de luminosité dans l'habitat. Fonction de la densité du couvert végétal, la luminosité est en effet beaucoup plus faible dans les parcelles exploitées en canne et en banane. Ces typologies sont donc davantage susceptibles de correspondre aux plantes en C3 alors que les prairies et autres milieux ouverts comme les friches sont plus susceptibles de convenir aux C4.

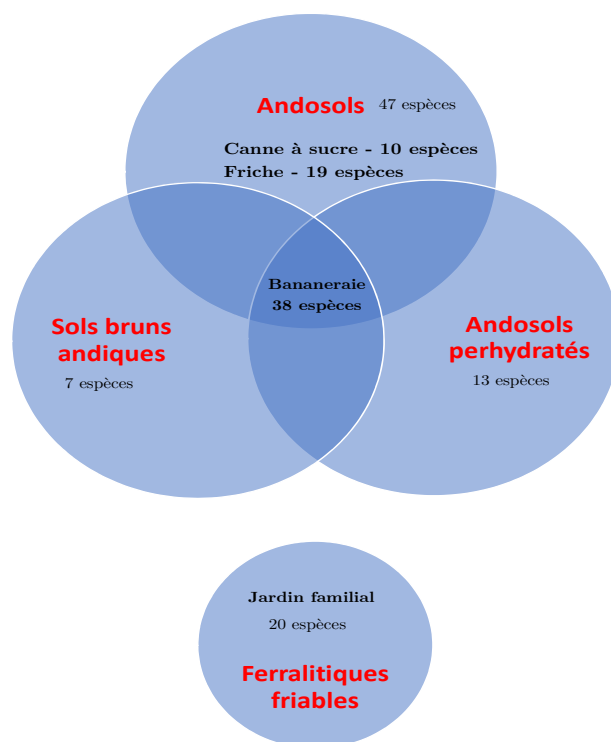
[Fournet \(2002\)](#) introduit dans sa flore illustrée des Phanérogames de Guadeloupe et de la Martinique une clé de répartition des groupes taxonomiques selon cinq classes (identifiées de A à E), dont la troisième répertorie les taxons « cultivés et échappés de culture, subspontanés; parfois en voie de naturalisation ou au contraire adventices ». Sur les 3200 espèces que compte l'île, 180 sont donc attribuées à cette classe, que l'on pourrait assimiler à de la végétation spontanée poussant en marge des cultures. Pour évaluer la repré-

sentativité de notre échantillonnage, nous avons comparé notre clé de répartition à celle établie par Fournet (2002). Outre les espèces de grandes cultures échantillonnées comme *Saccharum officinans* (canne à sucre) ou *Musa acuminata* (bananier) et les espèces cultivées du jardin créole comme *Abelmoschus esculentus* (Gombo), *Artocarpus altilis* (Fruit-à-pain), *Colocasia esculenta* (madère) et les plantes ornementales comme *Strelitzia* (Oiseau du paradis), on estime à une cinquantaine le nombre d'espèces différentes recensées sur le territoire d'étude et assimilables à la classe des taxons subspontanés. Cela représente donc un peu moins de 30% de ce qu'il est théoriquement possible de trouver. Il apparaît que 16% des familles identifiées au cours de l'étude sont des monocotylédones. Les monocotylédones représentent une classe de plantes où l'embryon ne possède qu'un seul cotylédon, au contraire des dicotylédones qui en possèdent deux. Selon Fournet (2002), 28% de la flore de Guadeloupe appartient à la classe des monocotylédones (également 28% à l'échelle de la classe des taxons subspontanés), ce qui signifie que le groupe des monocotylédones est légèrement sous représenté sur le territoire de l'étude. En étudiant la proportion d'espèces annuelles recensées, on observe que les monocotylédones n'en comportent que 17% contre 50% pour le groupe des dicotylédones. Les proportions sont plus équilibrées chez les espèces pérennes que l'on retrouve à 45% chez les monocotylédones et à 55% chez les dicotylédones (Table 3). En revanche, les cinq familles de monocotylédones retrouvées sur le territoire concentrent plus de 32% des espèces identifiées, les 68% restant se répartissant sur les 26 autres familles de dicotylédones (Table 4). Dans ce classement, les Poacées sont les plus collectées avec sept espèces différentes identifiées (12,5%). Si on y ajoute les Cyperacées, on reconstitue le groupe taxonomique des Cyperales pour lesquelles on retrouve 10 des 16 espèces identifiées par Fournet dans la classe des taxons subspontanés. Les Asteraceae et les Araceae viennent ensuite avec 8,9% des espèces, suivi des Fabaceae (7,75%), des Amaranthaceae et des Euphorbiaceae (6,15% chacun). Ce classement des familles est cohérent avec d'autres classements établis en milieu tropical (Ramírez *et al.*, 2007).

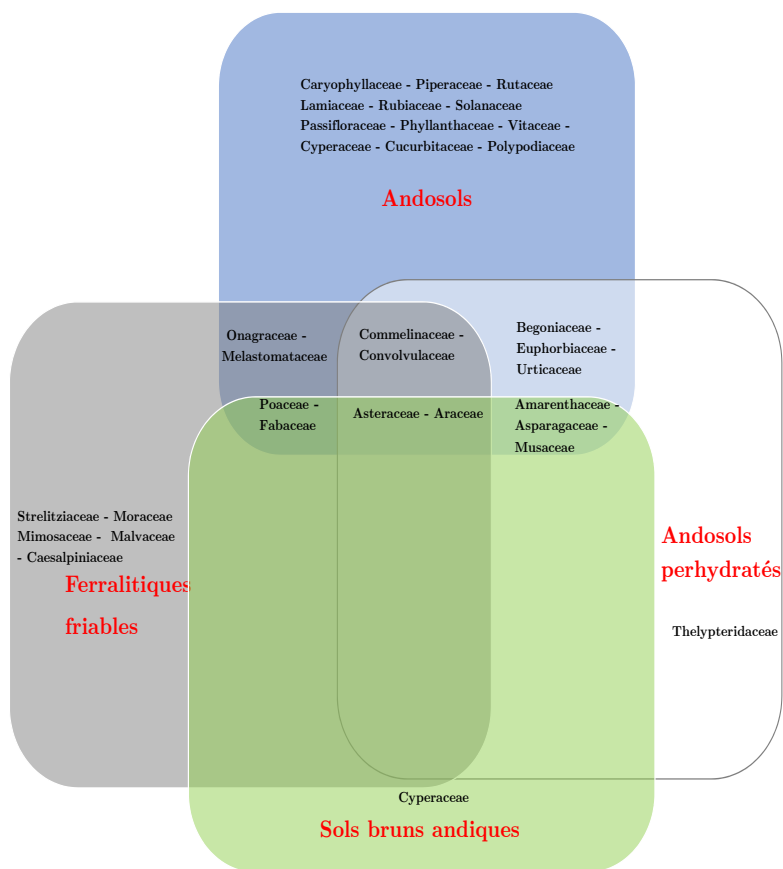
N°	Famille	Nb d'espèces	Poids dans l'échantillonnage (%)
1.	Poaceae	7	12,5
2.	Araceae	5	8,9
3.	Asteraceae	5	8,9
4.	Cyperaceae	3	5,4
5.	Euphorbiaceae	3	5,4
6.	Commelinaceae	2	3,6
7.	Fabaceae	2	3,6
8.	Malvaceae	2	3,6
9.	Piperaceae	2	3,6
10.	Polypodiaceae	2	3,6
11.	Urticaceae	2	3,6
12.	Amaranthaceae	1	1,8
13.	Asparagaceae	1	1,8
14.	Begoniaceae	1	1,8
15.	Caesalpinaceae	1	1,8
16.	Caryophyllaceae	1	1,8
17.	Convolvulaceae	1	1,8
18.	Cucurbitaceae	1	1,8
19.	Lamiaceae	1	1,8
20.	Melastomataceae	1	1,8
21.	Mimosaceae	1	1,8
22.	Moraceae	1	1,8
23.	Musaceae	1	1,8
24.	Onagraceae	1	1,8
25.	Passifloraceae	1	1,8
26.	Phyllanthaceae	1	1,8
27.	Rubiaceae	1	1,8
28.	Rutaceae	1	1,8
29.	Solanaceae	1	1,8
30.	Strelitziaceae	1	1,8
31.	Thelypteridaceae	1	1,8
32.	Vitaceae	1	1,8

TABEAU 4: Index d'importance des familles retrouvées sur le territoire d'étude

La distribution des espèces en fonction du type de sol est représentée en figure 26a. Certaines familles comme les Asteraceae et les Araceae sont retrouvées sur toutes les typologies de sols et d'exploitation, attestant ainsi d'une forte capacité d'adaptation (Figure 26b). Ce caractère ubiquiste est en grande partie partagé avec d'autres familles comme les Poaceae, les Fabaceae, les Commelinaceae, les Convolvulaceae, les Asparagaceae et les Musaceae que l'on retrouve sur presque toutes les parcelles.



(a)



(b)

FIGURE 26: Diagramme de Venn des espèces (a) et des familles (b) identifiées selon le type de sol

3.2 Observations

Les caractéristiques des plantes échantillonnées ont été classées selon sept variables discrètes et quatre variables continues. Parmi les variables discrètes on retrouve :

- La voie métabolique. Il s'agit du type de photosynthèse pratiquée par la plante, en C3 ou en C4;
- L'organisation du système racinaire. Il peut s'agir soit d'un réseau fasciculé, soit d'un rhizome, soit d'un stolon ou soit d'un pivot. Le réseau fasciculé caractérise un système racinaire qui développe de nombreuses racines adventives organisées en faisceau. Le rhizome est une tige souterraine qui sert d'organe de stockage à la plante. Le stolon n'est pas à proprement parler un type racinaire, mais plutôt une tige aérienne rampante autour de laquelle s'organise des nœuds de racines fasciculées. Enfin, le pivot est un type racinaire principalement composé d'une racine principale qui s'enfonce verticalement dans la terre;
- Le stade phénologique. Il caractérise un état de la plante à un moment donné. La plupart du temps, la plante se trouve dans un état végétatif. Mais certaines variations saisonnières du climat entraînent des épisodes de floraison. Ces deux états, floraison et végétatif ont été relevés chez les échantillons prélevés;

Une autre variable discrète a été dérivée d'observations directes faites sur le terrain :

- Le mode de croissance de la plante, renseigné selon deux modalités : prostré pour les plantes lianescentes à croissance horizontale ou pour les espèces poussant à ras du sol; érigé pour les plantes à croissance verticale.

D'autre part, la connaissance des pratiques culturales mises en place sur la parcelle a permis de déduire une variable décrivant :

- Le niveau d'intensification des pratiques culturales, selon deux modalités : intensif pour les sites où sont cultivées les grandes cultures comme la banane et la canne à sucre; extensif pour les jachères et les jardins créoles, qui sont assimilés à des systèmes au repos.

Chaque parcelle a été géolocalisée et superposée sur une carte détaillée des sols (Debuiche *et al.*, 1981) pour identifier leur classification spécifique. A partir de cette classification et de la littérature (Dorel *et al.*, 2000), trois autres variables dérivées ont été construites :

- Le type de sol, c'est-à-dire (i) les Nitisols regroupant les sols ferrallitiques avec halloysite et faible teneur en matière organique, (ii) les Andosols comprenant les andosols avec allophane, les sols bruns andiques et les andosols perhydratés;
- La teneur en matière organique (%) et en allophane (%) du sol pour chacun des trois types d'andosols et le nitisol.

Les teneurs en matière organique et en allophane n'ont donc pas été mesurées dans le cadre de cette campagne, mais sont déduites d'une étude conduite sur le bassin versant de la rivière Pérou à Capesterre quelques années auparavant (Dorel *et al.*, 2000). Cette étude analyse la séquence topo-climatique locale, typique des sols issus de projections volcaniques récentes : d'abord les andosols perhydratés, puis les andosols, suivi des sols bruns andiques et des sols brun-rouille à halloysite (Lazrak, 2005). Les variables continues regroupent :

- La mesure de la concentration de chlordécone dans les échantillons de sol ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ MS);
- La concentration de chlordécone dans la biomasse aérienne ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ MS);
- La biomasse totale fraîche récoltée (g);
- La biomasse sèche obtenue après 72 h à l'étuve à 70°C (g MS).

3.3 Critères de sélection des échantillons à analyser

Plusieurs déterminants de l'accumulation de la chlordécone intrinsèque à la plante ont été identifiés dans le chapitre 2. Parmi les plus explicatifs, nous avons mis en avant l'âge des tissus, la surface foliaire spécifique, le flux de transpiration et le taux de production de biomasse par rapport au taux de translocation de la chlordécone vers les parties aériennes. D'autres, comme le Water Use Efficiency, la surface spécifique racinaire, le stade phénologique ou le port de la plante (distance au sol) devaient encore être étudiés. Pour y parvenir, nous avons cherché à sélectionner dans notre collection de plantes les échantillons les plus représentatifs de chacune de ces strates.

3.3.1 Déterminants potentiels de l'absorption

L'efficacité de l'utilisation de l'eau ou « Water Use Efficiency » est définie comme la production de biomasse par unité de surface et par unité d'eau évapotranspirée. Ce critère d'efficacité est influencé par le métabolisme de la plante (Kirkham, 2005). Une ana-

lyse de fractionnement isotopique a été conduite sur chaque espèce recensée afin de déterminer le type de photosynthèse pratiquée (fixation du carbone en C3 ou en C4) et donc l'identité métabolique de l'échantillon (paragraphe 3.1.2, Table 3). La connaissance des voies métaboliques des différentes espèces nous a permis d'équilibrer le panel d'échantillons en C3 et en C4 à analyser.

Certaines espèces à fort développement de surface foliaire (mais également à fort développement de biomasse) ont aussi été identifiées lors de la collecte. On peut citer entre autres *Colocasia esculenta* (madère), retrouvée sous sa forme cultivée (échantillons n° 50, 78) et sous sa forme sauvage (échantillons n° 68, 87). A noter que lors de l'échantillonnage, nous ne disposions pas d'appareil portatif de mesure de la surface foliaire pour acquérir cette donnée sur place.

Plus curieux, un jeune plant d'une espèce arborescente à pivot, *Aleurites moluccana* (échantillon n°28), a été identifié au milieu d'une bananeraie. Nous savons que la géométrie racinaire a une influence sur les surfaces de racines qui sont exposées à la solution du sol : à volumes égaux, les formes convexes (qui forment un arrondi) développeront plus de surfaces que les formes concaves (qui forment un creux) (Cabidoche *et al.*, 2006). Grâce à son pivot, la plante peut explorer plusieurs horizons de sol différents. De plus, l'ancrage racinaire, également centré sur le pivot, permet au moment de la récolte une excavation complète du système racinaire à l'inverse d'un réseau de racines fasciculé qui a tendance à rester dans le sol. Nous avons pris le parti d'analyser l'échantillon dans son intégralité en broyant le pivot avec les parties aériennes. En effet, nous souhaitons nous préserver d'un biais éventuel lié à la distinction de la limite entre la tige ligneuse et le début du pivot.

Les échantillons à croissance prostrée ont également été ciblés, par rapport à leur caractéristique de croissance à proximité directe du sol.

Enfin, d'une manière générale, lors de la sélection des espèces nous avons veillé à bien répartir nos choix de manière à équilibrer les échantillons par rapport au type de sol d'où ils ont été extraits (nitisol ou andosols) ou encore par rapport à leur stade phénologique (végétatif ou floraison). Ces deux variables étant binaires (deux choix possibles), il n'était pas possible de sélectionner spécifiquement des individus pour tenter de mettre en évidence un déterminant pédologique ou phénologique.

3.3.2 Autres hypothèses

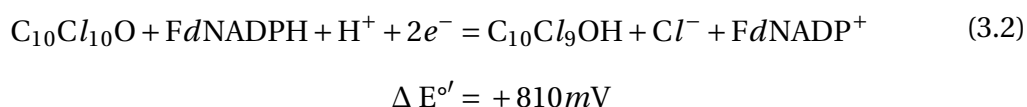
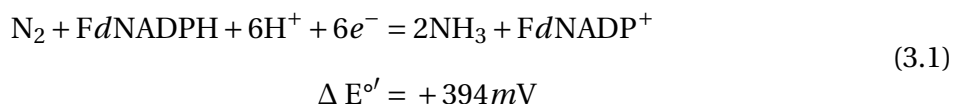
Les espèces à analyser ont été sélectionnées sur la base de plusieurs mécanismes discriminants, présentés ci-dessus. D'autres facteurs, comme l'appétence de ces plantes pour les animaux herbivores, nous ont semblés pertinents au regard du risque encourus par les animaux d'élevage, friands des typologies de parcelles étudiées (friche, abords de parcelles etc.) (MacLachlan, 2011). En effet, les animaux d'élevage, habitués à pâturer sur les jachères contaminées, sont sensiblement exposés à la chlordécone via la consommation d'adventices contaminées. Ce point fera l'objet d'un développement plus important au paragraphe 3.6. Le degré d'appétence des adventices fourragères apparaît alors comme un facteur de risque important à considérer. Nous avons alors classé les espèces échantillonnées selon leur potentiel fourrager. Les graminées telles que *Panicum maximum* - n°16, 44, 64, 73bis, *Panicum trichoides* - n°86), *Saccharum officinalis* - n°82, *Dichanthium annulatum* - n°60, ou encore les plantes lianescentes comme *Mikania micrantha* - n°2, n°26, n°33, n°34 - sont majoritairement ressorties de cette analyse.

Une autre hypothèse suggère que certaines plantes pourraient induire un environnement favorable à la déchloration de la chlordécone dans le sol. Or on sait que la solubilité des produits déchlorés de la chlordécone dans la solution du sol est supérieure à celle de la chlordécone. Par conséquent, la transférabilité de ces produits vers la plante augmente (Mouvet et Bristeau, 2016).

Parmi les plantes terrestres, les fougères possèdent un appareil enzymatique permettant la méthylation des chlorures présents dans les sols. Le mécanisme enzymatique établi pour la biosynthèse des métabolites halogénés implique l'oxydation d'un halogène par une peroxydase pour former des espèces électrophiles halogénées (Jaeger *et al.*, 2018; Wuosmaa et Hager, 1990). On estime à 15% la part de chlorure de méthyle retrouvé dans l'atmosphère provenant de fougères (Yokouchi *et al.*, 2002). Partant de ce constat, on pourrait penser que pour des milieux qui viendraient à être carencés en chlorures, la plante soit capable d'activer sa machinerie enzymatique pour oxyder certaines molécules organiques halogénés à proximité. Dans ces conditions il serait possible d'imaginer la chlordécone dans le sol en donneur potentiel de chlorures pour la synthèse de ces métabolites halogénés. A cet effet, l'un des deux exemplaires de *Polypodium* (5) à notre disposition a été analysé.

Dans la même idée, les légumineuses sont des plantes qui ont la capacité de réduire

l'azote atmosphérique (N_2) en azote ammoniacal (NH_3 / NH_4^+) directement assimilable par la plante (Blanquet *et al.*, 2015). Cette conversion est assurée par un assemblage d'enzymes composé d'une nitrogénase et d'une ferredoxine NADPH réductase ($E^{\circ'} FdNADPH / FdNADP_+ = -400 \text{ mV}$) (Morot-Gaudry, 1997). Elle a lieu dans les racines au sein de nodosités formées par des bactéries symbiotiques, les rhizobia. Le nodule possède un cortex extrêmement hermétique, ainsi que des protéines fixatrices du dioxygène, ce qui permet à la réaction de se dérouler dans un milieu anaérobie et par conséquent fortement réducteur (Masson-Boivin et Sachs, 2018). Si le complexe bactérien dispose d'un tel arsenal pour neutraliser le dioxygène, c'est parce que ce gaz est un oxydant puissant qui serait réduit à la place du diazote par les réductases associées à la nitrogénase. Ainsi, si le dioxygène est neutralisé par les protéines présentes dans le nodule, notamment les leghémoglobines, la chlordécone n'a à priori pas d'affinité avec cette protéine et ne serait donc pas prise en charge. Par rapport au dioxygène ($E^{\circ'} O_2/H_2O = +820 \text{ mV}$), la chlordécone est un oxydant modéré ($E^{\circ'} C_{10}Cl_{10}O/C_{10}Cl_9OH = +410 \text{ mV}$) (Dolfing *et al.*, 2012) mais elle reste un oxydant plus fort que le diazote ($E^{\circ'} N_2/NH_3 = -6 \text{ mV}$). Ainsi, d'un point de vue purement thermodynamique, la réduction de la chlordécone serait une réaction plus favorable que la réduction du diazote :



A noter que ces équations, simplifiées, ne tiennent pas compte de l'énergie apportée par l'hydrolyse de l'ATP en ADP + P_i . Ainsi, d'un point de vue thermodynamique, si la chlordécone arrive à pénétrer à l'intérieur du nodule sa réduction aura lieu. Les composés pariétaux des racines étant riches en lipides, les molécules organiques diffusent facilement à travers les membranes. La probabilité de voir arriver la chlordécone au sein des nodosités est donc réelle. Si nous avons quelques preuves théoriques d'une possible altération de la chlordécone au sein de ces nodosités, rien n'indique qu'elle sera rapide. Si elles ne sont pas catalysées par un catalyseur, les réactions thermodynamiquement favorables peuvent être infiniment longues! Pour l'instant, peu d'études cherchent à caractériser le

degré d'affinité de la chlordécone avec les enzymes du vivant, donc sur ce dernier point nous ne pouvons qu'émettre des hypothèses.

Deux légumineuses, *Aeschynomene sensitiva* (12) et *Senna alata* (45), ont été recensées durant l'étude et donc analysées. A noter que peu de nodosités ont été observées sur la première au moment du prélèvement. Les parcelles étant encore exploitées, les sols sont amendés et la teneur élevée en azote inhibe le développement des nodules.

3.4 Description et analyse multivariée du jeu de données

3.4.1 Teneurs en chlordécone dans les biomasses des plantes échantillonnées

Les plantes et sols analysés dans le cadre de cette campagne sont listés dans le tableau 5. Au total, 72 analyses de sols et de tissus végétaux ont été conduites (Tableau 5 et Tableau 6). La chlordécone a été détectée et quantifiée dans tous les échantillons analysés. Les concentrations mesurées dans la biomasse aérienne des plantes varient de 1,5 à 259 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de MS avec une médiane à 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS. Les concentrations mesurées dans les nitisols varient de 74 à 5738 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS avec une médiane à 641 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS tandis que les concentrations mesurées dans les andosols varient de 22 à 6767 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS avec une médiane 1361 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS (Table 5). Au total, 22 espèces différentes ont été analysées pour 11 familles représentées. Parmi ces échantillons, quatre possèdent un rhizome, un possède un pivot et les 25 autres un réseau de racines fasciculé dont six organisés en stolons. Vis-à-vis du métabolisme, 20 échantillons sont des plantes C3 contre 10 en C4. Nous avons également échantillonné 14 espèces en fleurs et 16 dans un état végétatif. Enfin, 22 échantillons sont issus d'un andosol et huit d'un nitisol. Les produits de dégradation de la chlordécone ont été recherchés.

Le chlordécol ($\text{C}_{10}\text{Cl}_{10}\text{H}_2\text{O}$, notée également CLDOH) a été quantifié dans 93% des échantillons de sols à une concentration médiane de 104,15 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS. La chlordécone-5b-hydro ($\text{C}_{10}\text{Cl}_9\text{HO}$, notée également 5bCLDH) a quant à elle été quantifié dans 77% des échantillons de sols à une concentration médiane de 16,3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS. La chlordécone-5b-hydro a été quantifiée dans 17% des échantillons de plante (5/30) à une concentration moyenne de $5,82 \pm 3,80$ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS. La limite de détection était fixée à 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS. Le chlordécol n'a pas été détecté dans les échantillons végétaux, avec un seuil de détection fixé à 2,6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS. Notons que le chlordécol, qui est six fois plus concentré dans le

sol que la chlordécone-5b-hydro n'est pas détecté dans la biomasse aérienne des plantes, alors que la chlordécone-5b-hydro l'est. Pourtant, le chlordécol est légèrement plus polaire que la chlordécone-5b-hydro, avec une surface polaire topologique –ou *Topological Polar Surface Area* (TPSA) de $20,2\text{\AA}^2$ contre $17,1\text{\AA}^2$ pour la chlordécone-5b-hydro³. Une plus grande concentration et une plus grande polarité auraient dû aboutir à un transfert plus important dans la plante. L'hypothèse d'un biais analytique pour ces produits de dégradation est envisageable.

Nos échantillons de plantes et de sols ont été analysés par le laboratoire départemental de la Drome (LDA 26) entre 2017 et 2018. Pour analyser les matrices végétales en chlordécone, le LDA 26 a eu recours à une technique de chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS) selon la méthode ANSES LSA-INS-0161⁴. La CLD-5b-hydro a elle aussi été analysée par LC-MS/MS mais selon la méthode CMO_MT20. Pour les sols, c'est la méthode CMO_MT35 qui a été utilisée pour les trois composés. La question de l'existence d'un étalon interne pour le chlordécol et pour la CLD-5b-hydro peut se poser. Nous savons que les dosages issus d'une méthode normalisée avec étalon interne spécifique diffèrent de ceux obtenus en utilisant le rendement d'extraction tiré de l'utilisation du standard interne de la chlordécone. En effet, chlordécol et CLD-5b-hydro ont des propriétés légèrement différentes de la chlordécone, et on peut imaginer que le rendement varie de manière différente, d'où une fiabilité toute relative des valeurs quantitatives pour ces deux métabolites.

3. données PubMed

4. https://tools.cofrac.fr/annexes/pdet0/1-5755_pde.pdf

N° Echant.	Espèce	Famille	Système racinaire	Habitat	Voie métabolique	Phénologie	Type de sol	Biomasse (g MS)	[CLD] _{plante} (µg/kg MS)	[CLD] _{sol} (µg/kg MS)	CLD BCF	[CLDOH] _{sol} (µg/kg MS)	[5bCLDH] _{sol} (µg/kg MS)
12	<i>Aeschynomene sensitiva</i>	Fabaceae	Fasciculé	Bananeraie	C3	Floraison	Sol brun andique	130	11	100	0,11	15,1	<5,0
28	<i>Aleurites moluccana</i>	Euphorbiaceae	Pivot	Bananeraie	C3	Végétatif	Andosol perhydraté	20	220*	2524	0,087	59,6	15
3	<i>Bidens pilosa</i>	Asteraceae	Fasciculé	Bananeraie	C3	Floraison	Andosol	19	59	959	0,061	61,1	16,3
32	<i>Cyperus esculentus</i>	Cyperaceae	Fasciculé	Jardin c.	C4	Floraison	Nitisol	44	20	160	0,125	<6,5	<5,0
14	<i>Cyperus esculentus</i>	Cyperaceae	Fasciculé	Bananeraie	C4	Floraison	Sol brun andique	23	15	22	0,682	13,0	<5,0
38	<i>Coix lacryma-job</i>	Poaceae	Fasciculé	Jardin c.	C4	Floraison	Nitisol	53	46	1958	0,023	116	17,8
50	<i>Colocasia esculenta c.</i>	Araceae	Rhizome	Canne-à-s.	C3	Végétatif	Nitisol	24	17	5738	0,002	313	12,1
78	<i>Colocasia esculenta c.</i>	Araceae	Rhizome	Jardin c.	C3	Végétatif	Andosol	59	11	2309	0,005	181,2	13,3
68	<i>Colocasia esculenta s.</i>	Araceae	Rhizome	Friche	C3	Végétatif	Andosol	14	12	2314	0,005	151,5	17,7
87	<i>Colocasia esculenta s.</i>	Araceae	Rhizome	Bananeraie	C3	Végétatif	Andosol	15	76	6132	0,012	482	70,1
60	<i>Dichantium annulatum</i>	Poaceae	Fasciculé	Friche	C4	Végétatif	Andosol	27	259	797	0,325	70,2	1,4
17	<i>Dracaena fragans</i>	Asparagaceae	Fasciculé	Bananeraie	C3	Végétatif	Sol brun andique	25	14	59	0,237	22,7	<5,0
27	<i>Dracaena fragans</i>	Asparagaceae	Fasciculé	Bananeraie	C3	Végétatif	Andosol perhydraté	45	33	2605	0,012	134,2	44,3
24	<i>Ipomea grandifolia</i>	Convolvulaceae	Stolon	Bananeraie	C3	Végétatif	Andosol perhydraté	28	120	1361	0,088	50,2	17
70	<i>Kilinga erecta</i>	Cyperaceae	Fasciculé	Friche	C4	Floraison	Andosol	12	43	935	0,046	114,7	10,7
2	<i>Mikania micrantha</i>	Asteraceae	Stolon	Bananeraie	C3	Floraison	Andosol	21	82	1040	0,079	75,7	9,4
26	<i>Mikania micrantha</i>	Asteraceae	Stolon	Bananeraie	C3	Floraison	Andosol perhydraté	13	100	4708	0,021	183,4	23,7
33	<i>Mikania micrantha</i>	Asteraceae	Stolon	Jardin c.	C3	Végétatif	Nitisol	17	16	696	0,023	240,5	7,9
34	<i>Mikania micrantha</i>	Asteraceae	Stolon	Jardin c.	C3	Floraison	Nitisol	9	4	586	0,007	162,2	<5,0
51	<i>Mimosa pigra</i>	Mimosaceae	Fasciculé	Jardin c.	C3	Végétatif	Nitisol	65	2	424	0,005	21,9	1,6
15	<i>Musa acuminata</i>	Musaceae	Fasciculé	Bananeraie	C3	Végétatif	Sol brun andique	18	11	38	0,289	19,2	<5,0
16	<i>Panicum maximum</i>	Poaceae	Fasciculé	Bananeraie	C4	Floraison	Sol brun andique	22	16	107	0,149	17,5	3,1
44	<i>Panicum maximum</i>	Poaceae	Fasciculé	Jardin c.	C4	Végétatif	Nitisol	80	12	1530	0,008	80	6,8
64	<i>Panicum maximum</i>	Poaceae	Fasciculé	Friche	C4	Végétatif	Andosol	69	37	6767	0,005	479,2	45,6
73bis	<i>Panicum maximum</i>	Poaceae	Fasciculé	Canne-à-s.	C4	Floraison	Andosol	180	208	3428	0,061	240	35,6
86	<i>Panicum trichoides</i>	Poaceae	Fasciculé	Bananeraie	C3	Floraison	Andosol	19	245	3048	0,080	316	31
5	<i>Polypodium</i>	Polypodiaceae	Fasciculé	Bananeraie	C3	Végétatif	Andosol	43	32	985	0,032	102,8	2,1
82	<i>Saccharum officinais</i>	Poaceae	Fasciculé	Canne-à-s.	C4	Végétatif	Andosol	160	22	2150	0,010	105,5	38,4
45	<i>Senna alata</i>	Fabaceae	Fasciculé	Jardin c.	C3	Floraison	Nitisol	48	14	74	0,189	<6,5	<5,0
20	<i>Synedrella nodiflora</i>	Asteraceae	Stolon	Bananeraie	C3	Floraison	Andosol perhydraté	14	25	1707	0,015	101,8	38,3

TABLEAU 5: Caractéristiques de quelques espèces contaminées et concentration de la chlordécone et de ses produits de dégradation dans les sols associés

Pour rappel, le facteur de bioconcentration (BCF) s'établit comme le rapport de la concentration en chlordécone dans la plante (ou une partie de la plante) sur la concentration en chlordécone dans la solution du sol. Ici, le BCF est approché par un ratio entre les concentrations mesurées dans les parties aériennes de la plante et les concentrations mesurées dans le sol non rhizosphérique. La plupart des BCF élevés (> 0,1) est observé chez les plantes provenant d'un sol à faible concentration en chlordécone. Cela signifie que même pour des faibles concentrations dans le sol, les plantes absorbent de la chlordécone. Rapidement, on observe un plafonnement des concentrations dans la plante quand la concentration dans le sol augmente (à l'exception de quelques stolonifères et de quelques graminées). On peut supposer qu'au-delà d'une certaine concentration dans le sol, la biodisponibilité de la chlordécone n'augmente plus. Cela pourrait être lié à la solubilité de la chlordécone dans l'eau qui demeure faible (1 à 2 mg / L) ou à l'augmentation de la teneur en matière organique dans les sols les plus contaminés qui aurait pour effet un piégeage de la molécule (Samsøe-Petersen *et al.*, 2002; Clostre *et al.*, 2014b).

Le tableau 6 présente les résultats des analyses de trois échantillons de *Panicum maximum* prélevés sur le même site à quelques mètres de distance. La chlordécone et ses produits de dégradations ont été recherchés spécifiquement dans les différents organes. Les BCF sont ici calculés par organe.

	Compartiment	Biomasse fraîche (g)	Biomasse sèche (g)	[CLD] (µg/kg MS)	[5bCLDH] (µg/kg MS)	[CLDOH] (µg/kg MS)	CLD BCF
<i>Panicum maximum</i>	1						
	Feuille	214	76	3	<0,5	<2,6	0,003
	Tige	372	62	9	<0,5	<2,6	0,009
	Racine	111	24	2270	<0,5	<2,6	2,347
	Sol	-	-	967	2,05	94,4	-
<i>Panicum maximum</i>	2						
	Feuille	199	60	1	<0,5	<2,6	0,001
	Tige	430	84	8	<0,5	<2,6	0,007
	Racine	150	32	1719	5,46	51,6	1,462
	Sol	-	-	1176	4,8	142,8	-
<i>Panicum maximum</i>	3						
	Feuille	281	99	1	<0,5	<2,6	0,001
	Tige	711	198	15	<0,5	<2,6	0,009
	Racine	247	63	1149	1,85	34,2	0,686
	Sol	-	-	1674	6,3	198,1	-

TABLEAU 6: Concentration en chlordécone et ses produits de dégradation dans les différents compartiments d'une graminée commune, *Panicum maximum*

Ainsi, on constate que la proportion de chlordécone concentrée par les racines diminue lorsque leur biomasse augmente. Ce résultat va dans le sens de la littérature. En effet, Cabidoche *et al.* (2006) et Cabidoche et Lesueur-jannoyer (2012) ont mis en évidence qu'un facteur géométrique jouait un rôle dans la contamination des tubercules : plus ceux-ci

sont volumineux, moins leur périderme adsorbe la chlordécone. En cause, le rapport surface latérale / volume qui diminue lorsque le calibre du tubercule augmente. Ce résultat vient alimenter les questionnements posés à la fin du chapitre 2 au sujet de la surface spécifique racinaire, qui apparaît finalement comme un déterminant crédible à l'accumulation de la chlordécone dans le système racinaire de la plante. Cependant, le facteur de bioconcentration dans les racines ne semble pas impacter les transferts vers les parties aériennes. Les biomasses récoltées pour chacun de ces trois individus (entre 0,7 et 1 kg par plant) indiquent qu'ils étaient en croissance depuis un long moment. Or nous savons que dans ces conditions, la translocation de la chlordécone vers les parties aériennes est limitée (voir chapitre 2, paragraphe 2.3).

D'autre part, les produits de dégradation de la chlordécone ont été recherchés dans les sols et dans les plantes. Les deux produits ont systématiquement été détectés dans les sols et dans les racines de deux échantillons sur trois. Le chlordécol qui n'était pas détecté précédemment dans la biomasse aérienne est détecté dans les racines, dans des proportions dix à vingt fois supérieures à la chlordécone-5b-hydro.

3.4.2 Analyse des paramètres environnementaux pouvant influencer sur l'absorption de la chlordécone

La particularité de notre tableau de données est qu'il regroupe à la fois des données quantitatives et des données qualitatives. L'Analyse Factorielle Multiple (AFM) est la méthode factorielle adaptée à l'étude de ce type de tableaux. Elle combine une ACP pour traiter les données quantitatives et une Analyse des Correspondances Multiples (ACM) pour traiter les données qualitatives. L'AFM fait intervenir trois types d'objets : les individus, les variables et les groupes de variables. Les règles d'interprétation concernant les individus et les variables sont globalement les mêmes qu'en ACP et ACM. À ce niveau et par rapport à ces méthodes, le fait d'avoir pris en compte la structure en groupes infléchit les résultats mais ne modifie pas leur nature fondamentale (Escofier et Pagès, 2008). En revanche, l'AFM fournit des résultats spécifiques de la structure en groupes qui possèdent leurs règles d'interprétation propres.

Le principe de l'analyse factorielle consiste à exploiter le jeu de données non pas à travers l'interprétation de toutes les variables, mais à travers l'interprétation de variables composites qui regroupent une partie de l'information de chaque variables prises individuelle-

ment (Escofier et Pagès, 2008). D'un point de vue géométrique, ces variables composites que l'on appelle les « composantes » sont assimilables à un axe autour duquel se répartissent les valeurs mesurées pour chaque individu. Afin de pouvoir intégrer le plus possible de points, l'axe est tracé de tel sorte à ce qu'il maximise l'inertie du nuage de points, autrement dit la somme pondérée des carrés des distances des individus au centre de gravité de l'axe. Les axes principaux sont ceux qui possèdent la plus grande inertie, que l'on appelle aussi variance. Ils sont déterminés par les composantes qui expliquent la plus grande variance, autrement dit les composantes principales. Les deux premières composantes principales permettent d'obtenir la meilleure projection possible des individus sur un plan, que l'on appelle le plan factoriel.

Le recours aux composantes principales induit une réduction de la dimensionnalité qui s'accompagne fatalement d'une perte d'information. En revanche, elles rendent possible l'observation de données qui ne l'étaient pas lorsqu'elles étaient décrites par l'ensemble de leurs variables dans un tableau. Sur une représentation plane, il est en effet possible d'étudier les regroupements entre les individus et d'identifier les variables qui expliquent ces regroupements.

L'AFM réalisée sur les données collectées en Guadeloupe explique 50,9% de la variance observée. Ce chiffre souffre de la proximité entre certaines variables mesurées et de la grande variabilité biologique des mesures prises sur les plantes échantillonnées. Des regroupements au sein des variables les plus corrélées entre elles ont dû être réalisés pour relever la variance observée. Ainsi, les variables « teneurs en allophane » et « matière organique du sol » ($cor=0,57$, $p\text{-value}<0,05$) (Figure 28) sont devenues la variable « teneur en agrégats », en référence au complexe argilo-humique formé par les argiles et les acides humiques du sol. De même, les variables « intensité des pratiques culturales » et « type de sol » sont devenues la variable « système cultural », en faisant l'hypothèse que les andosols soient majoritairement alloués aux grandes cultures et donc aux systèmes les plus intensifs.

Ainsi, huit variables ont été utilisées pour réaliser l'AFM : la teneur en agrégats, le système cultural, le mode de croissance (érigée ou prostrée), le métabolisme (C3 ou C4), la phénologie (floraison ou végétatif), la biomasse sèche, la concentration en chlordécone dans la plante et la concentration en chlordécone dans le sol.

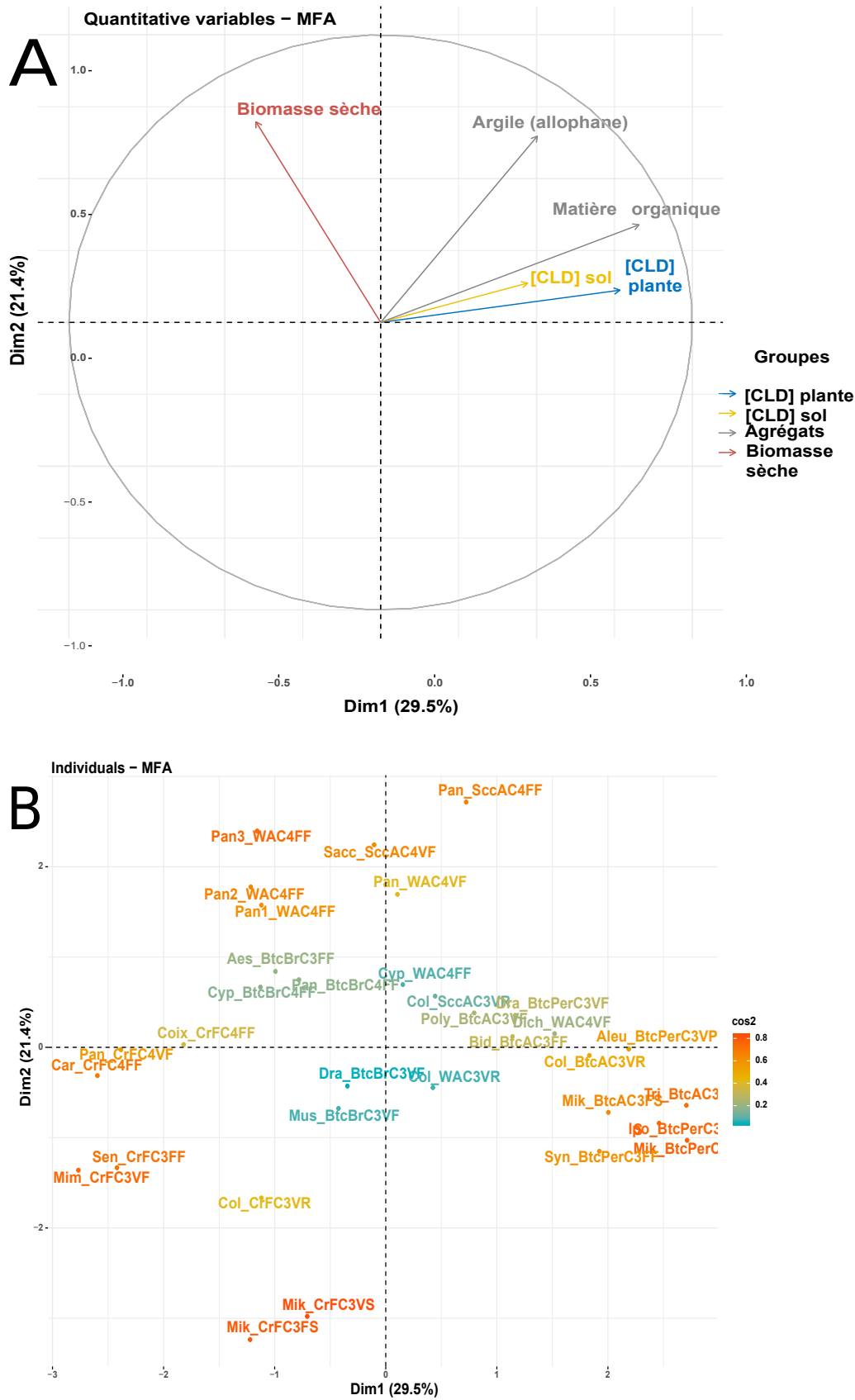


FIGURE 27: (A) Représentation des "facteurs loadings" d'une ACP réalisée à partir des données log-transformées. (B) Représentation des scores factoriels des différents individus.

La figure 27A présente le cercle de corrélation des variables issues de l'ACP. Deux variables seront corrélées si leurs vecteurs sont proches, indépendantes si les vecteurs sont orthogonaux et anti-corrélées si leurs vecteurs sont de direction opposée. De même, plus un vecteur sera proche du bord du cercle, plus sa variable sera bien représentée. La figure 27B est une projection des individus sur le plan factoriel formé par les composantes principales 1 (horizontale) et 2 (verticale). Les individus projetés sur le plan sont identifiés avec un code regroupant les principales informations liées à l'échantillon : les trois premières lettres de l'espèce, l'habitat (W= friche, Btc= bananeraie, Scc= canne à sucre, Cr= jardin créole), le type de sol (A= andosol, Per= andosol perhydratés, F= nitisol, Br= sols bruns andiques), le métabolisme (C4 ou C3), la phénologie (V= végétatif, F= floraison) et le système racinaire (F= fasciculé, S= stolon, P= pivot, R= rhizome). Comme le cercle des corrélations pour les variables, le \cos^2 permet de quantifier la qualité de la projection au niveau de chaque individu. En pratique, seuls les individus bien projetés peuvent être interprétés. Mis à part la variable $[chlordécone]_{sol}$ et les quelques individus du centre de la carte factorielle, les projections sont de bonne facture. Les interprétations de l'AFM qui vont suivre ne tiendront pas compte des données mal projetées si elles venaient à être explicatives.

L'axe 1 de l'AFM explique 29,5% de la variance observée (Figure 27A). Les contributions les plus importantes proviennent respectivement de la teneur en agrégats des sols (23,88%), de la concentration en chlordécone dans la plante (23,46%) et du système cultural (20,72%). Ces trois variables comptent pour 68,06% de l'inertie totale de l'axe 1 ce qui justifie de centrer l'interprétation sur elles. Ainsi, on peut raisonnablement déduire de cette observation que l'axe 1 est un axe de concentration : les variables de teneurs et de concentration décrivent bien une quantité par unité de mesure et de la même manière, l'intensification des cultures décrit bien une concentration des pratiques (mécanisation, fertilisation, phytotraitements) pour augmenter la production. Par conséquent, les individus situés les plus à droite du plan factoriel (coordonnées positives) auront de fortes valeurs pour ces variables et les individus situés à l'opposé (coordonnées négatives) de faibles valeurs.

L'axe 2 de l'AFM explique 21,4% de la variance observée (Figure 27A). Les contributions les plus importantes sont dues aux variables biomasse sèche (26,66%), voie métabolique (23,72%), teneur en agrégats (18,71%) et au mode de croissance de la plante (16,39%) pour une inertie totale expliquée de 85,48%.

Mise à part la variable de la teneur en agrégats qui décrit une partie importante des données aussi bien pour l'axe 1 que pour l'axe 2, toutes les autres renvoient vers la notion de production de biomasse : l'assimilation du carbone par la photosynthèse (C3 ou C4), les allocations de biomasses différentes selon que la croissance de la plante soit érigée ou prostrée (la plante érigée développe de la biomasse pour aller chercher la lumière en hauteur) et bien entendu la quantité de biomasse sèche qui dérive directement de la biomasse produite par la plante au cours de sa vie.

Les individus situés en haut du plan factoriel (coordonnées positives) auront donc tendance à accumuler beaucoup de biomasse et à l'inverse, ceux du bas (coordonnées négatives) peu. La composante 1 caractérise donc une « évolution de la concentration » alors que la composante 2 caractérise une « production de biomasse ». Plus un individu est situé à proximité d'un axe, plus il aura tendance à avoir une valeur moyenne des variables structurant cet axe.

Ainsi, on remarque que les individus ayant les plus fortes valeurs pour la composante concentration (à droite) font partie de la moyenne basse en termes de biomasse. De la même manière, aucun des échantillons à forte biomasse ne fait partie des individus à forte concentration (coin supérieur droit de la carte). Ces résultats font écho aux conclusions du chapitre 2, où nous avons montré qu'un fort développement en biomasse avait tendance à diluer les concentrations mesurées en chlordécone dans l'individu. Le coefficient de corrélation entre la concentration en chlordécone dans la plante et la biomasse sèche est à -0,2 (p-value <0,05) (Figure 28). La tendance est à l'anti-corrélation, mais la valeur, non significative ne nous permet pas ici de l'affirmer.

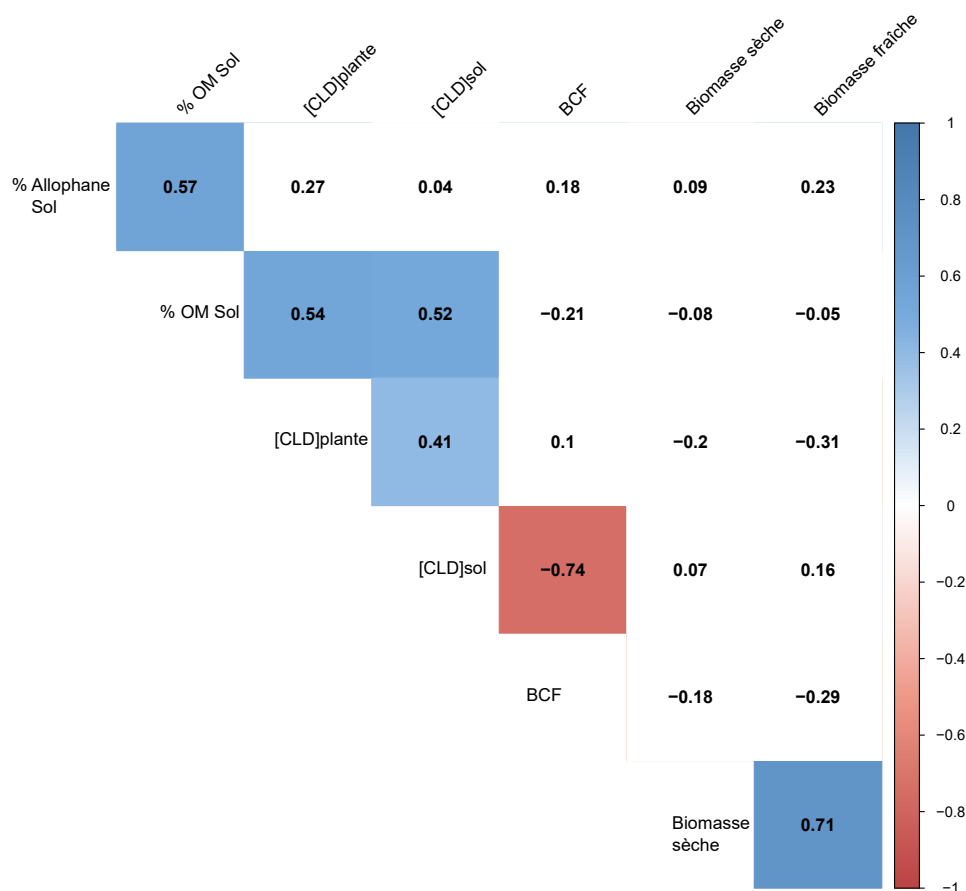
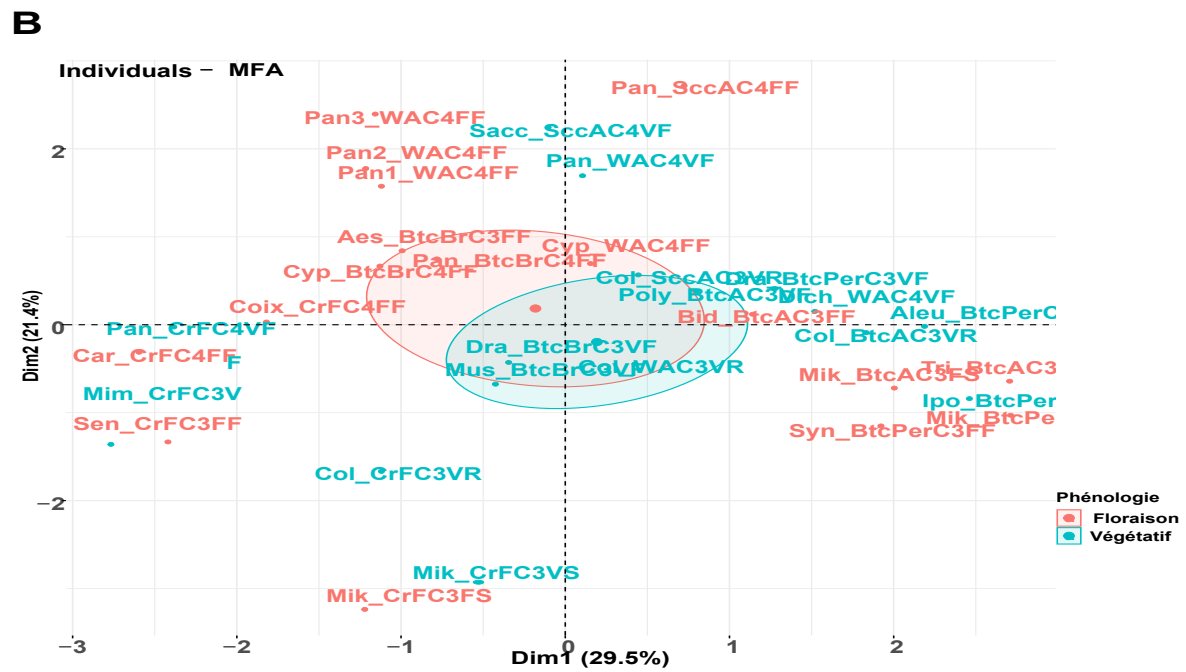
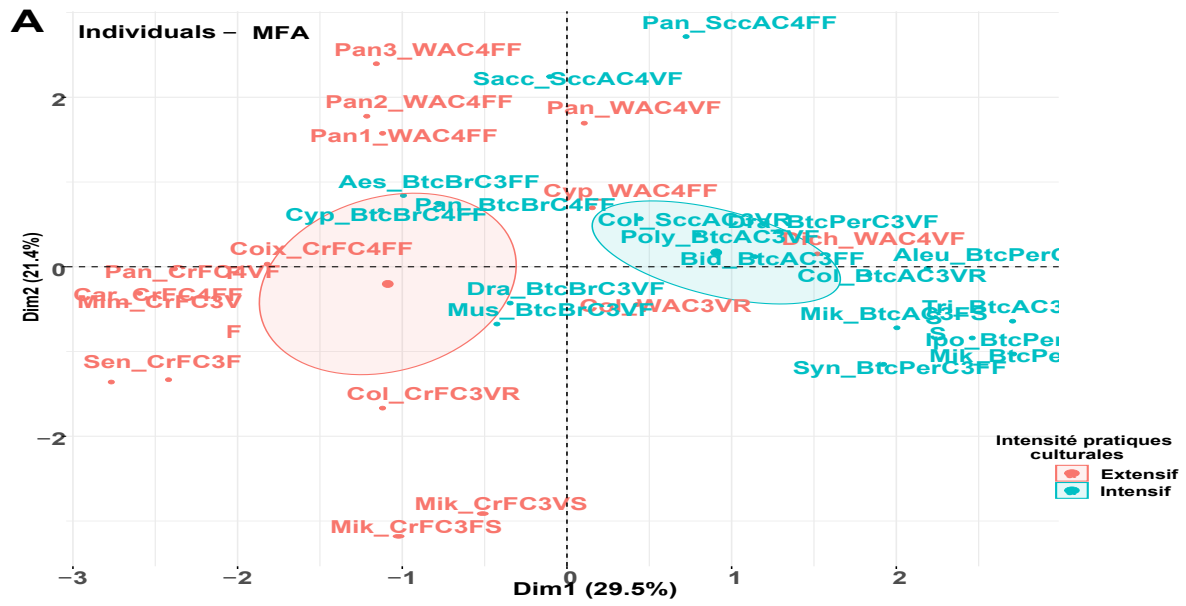


FIGURE 28: Matrice de corrélation de Pearson des variables log-transformées, avec test de significativité de Student (en couleur foncée, p-value <0,01 ; en couleur claire, p-value <0,05)

En plus de ce résultat sur la biomasse, deux autres hypothèses peuvent être émises pour expliquer une telle répartition des individus. On peut en effet supposer que les parcelles intensives ne permettent pas le développement d'adventices à forte biomasse ou que les plantes à forte biomasse ne poussent pas sur les sols riches en agrégats. S'il est admissible que les cycles de travail réguliers des sols, ou l'usage d'herbicides, ne laissent pas suffisamment de temps à la végétation spontanée de se développer, il est à priori contre-intuitif de penser que des sols riches en matière organique amènent au même résultat. Sur ce dernier point, l'étude des corrélations ne permet pas de trancher car les variables (biomasse/MO et biomasse/Allophane) ne sont pas corrélées (Figure 28).

Les panels A, B, C, D et E de la figure 29 présentent les regroupements des individus selon la variable qualitative qui structure le jeu de données. Pour voir si les modalités d'une variable qualitative sont significativement différentes les unes des autres, nous avons fait figurer des ellipses de confiance à 95% autour d'elle.

CHAPITRE 3. POTENTIEL DE TRANSFERT DE LA CHLORDÉCONE DANS LA FLORE SPONTANÉE DES SOLS CONTAMINÉS DE GUADELOUPE



CHAPITRE 3. POTENTIEL DE TRANSFERT DE LA CHLORDÉCONE DANS LA FLORE SPONTANÉE DES SOLS CONTAMINÉS DE GUADELOUPE

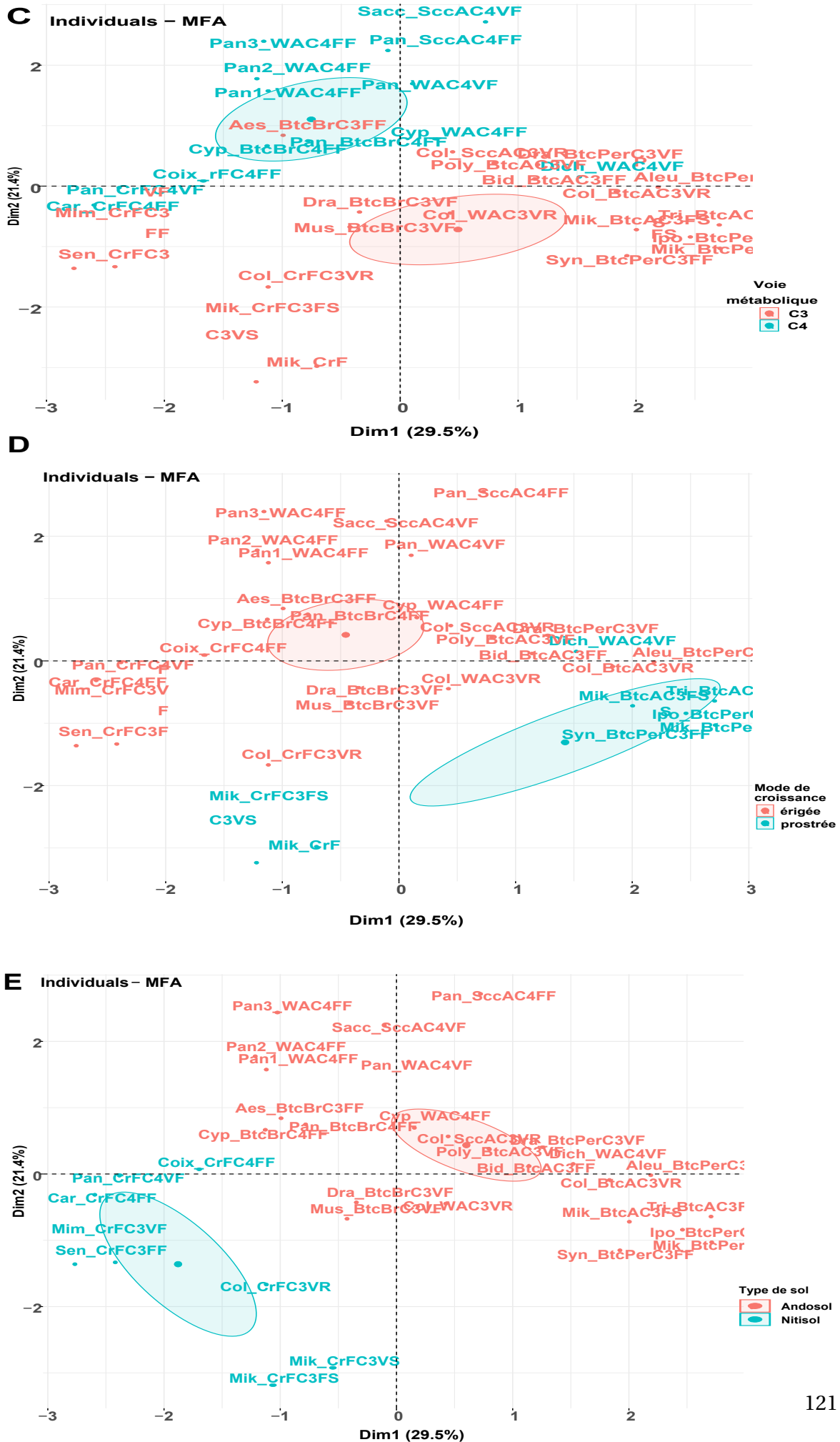


FIGURE 29: Représentation des scores factoriels des différents individus regroupés selon les modalités issues de plusieurs variables (ellipses de confiance à 95%) : (A) l'intensité des pratiques culturales, (B) la phénologie, (C) le métabolisme, (D) le mode de croissance, (E) le type de sol

Le panel A de la figure 29 propose un regroupement des individus selon le degré d'intensification de la parcelle. Ainsi, il apparaît que les modalités « extensif » et « intensif » structurent de manière significative le jeu de donnée (ellipses disjointes). Les individus les plus représentés au sein de la modalité « Intensif » sont ceux ayant les plus fortes valeurs de la composante concentration. A l'inverse, les individus les plus représentés dans la modalité « Extensif » sont ceux ayant les plus faibles valeurs de la composante concentration. La composante biomasse ne semble pas ici avoir d'effet sur la répartition des individus.

Le panel B regroupe les individus selon la phénologie des échantillons prélevés. Dans le chapitre 2, nous avons observé que le facteur de translocation de la chlordécone dans la biomasse aérienne avait augmenté pendant la période de floraison du *Miscanthus*. Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse à travers l'analyse d'échantillons *in vivo*. Il n'apparaît pas ici de relations entre les modalités « Floraison » et « Végétatif ». Les individus sont répartis uniformément sur l'ensemble de la carte factorielle et les ellipses de confiance tracées autour des deux modalités se chevauchent.

Les panels C et D présentent un regroupement des individus au regard respectivement de la voie métabolique et du mode de croissance. Dans les deux cas, la répartition des individus évoque une symétrie axiale, avec dans le premier cas une répartition selon les modalités « C3 » et « C4 » et dans le second cas une répartition selon les modalités « érigée » et « prostrée ». Les individus en C4 se répartissent nettement sur une partie de la carte factorielle correspondant à des individus à biomasse élevée et à concentration moyenne, voir faible. Même si c'est moins net, la modalité « érigée » partage aussi cette distribution. Un rapprochement rapide consisterait à dire que la plupart des individus en C4 sont des plantes érigées (ou que la plupart des plantes érigées sont des C4) et que la plupart des individus en C3 sont des plantes prostrées (ou vice versa). Ces hypothèses font sens dans la mesure où 75% des C4 échantillonnées au cours de cette étude sont des Poacées (Table 3). Or, les Poacées ont plutôt tendance à investir de la biomasse dans leur croissance en hauteur pour aller chercher la lumière, condition *sine qua non* à leur développement.

Cette lecture est symétrique pour les modalités « C3 » et « prostrée ». La répartition des individus en C3 est très hétérogène et tirée vers le centre du plan par des individus non

représentatifs (Figure 27). En prenant ce biais en considération, il apparaît que la modalité C3 se concentre plutôt sur une partie de la carte correspondant à des individus à forte concentration et à biomasse moyenne, voire faible. De la même manière, les individus correspondant à la modalité « prostrée » sont regroupés dans une zone similaire de la carte factorielle. Comme précédemment, cela laisse penser que les individus en C3 seraient davantage des plantes à croissance prostrée (ou vice versa). Une explication pourrait venir du fait que, par rapport aux C3, les plantes en C4, adaptées aux latitudes tropicales, développent plus rapidement de la biomasse. La pression de compétition qui en résulte pourrait alors contraindre les plantes en C3 à coloniser les strates les plus basses des milieux. Cela est d'autant plus vrai que 77% des espèces en C3 échantillonnées sont des herbacées (Table 3).

Le panel E répartit les individus en fonction des modalités « Andosol » et « Nitisol » de la variable type de sol. La modalité Andosol regroupe tous les sols de type « andique » (andosols perhydratés, andosols, sols bruns andiques) et la modalité « Nitisol », comme son nom l'indique, les nitisols. Très étonnamment, les individus portés par la modalité Nitisol se retrouvent dans une zone de la carte factorielle correspondant à des échantillons plutôt faibles en concentration. A contrario, la modalité des Andosol regroupe des individus à concentration élevée. Il est aujourd'hui admis que la biodisponibilité de la chlordécone dans les sols à halloysite (nitisols) est supérieure à celle que l'on retrouve dans les sols à allophane (andosols). (Cabidoche et Lesueur-jannoyer, 2012) ont montré qu'à concentration égale, la chlordécone était environ 10 fois plus biodisponible dans un nitisol que dans un andosol. Or on sait que l'absorption de la chlordécone par la plante est, dans une certaine gamme de concentration, proportionnelle à la biodisponibilité dans le sol. Une hypothèse plausible aurait été que les teneurs en chlordécone dans les sols analysés se trouvent dans une gamme de concentration trop faible pour observer des phénomènes linéaires de transfert.

Les concentrations mesurées dans les nitisols varient de 74 à 5738 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{MS}$ avec une médiane à 641 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{MS}$ tandis que les concentrations mesurées dans les andosols varient de 22 à 6767 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{MS}$ avec une médiane à 1361 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{MS}$ (Table 5). Ainsi, même avec une concentration en chlordécone variant « seulement » du simple au double entre les échantillons prélevés sur nitisol et ceux prélevés sur andosol, nous n'aurions pas dû observer un tel contraste dans les regroupements. Un rapprochement pourrait être effectué avec le panel A, où les regroupements opérés au sein de la modalité « intensif »

coïncident avec ceux de la modalité « Andosol » du panel E. Les grandes cultures étant principalement localisées sur les andosols riches en matière organique, ce constat n'est pas surprenant.

Un autre élément de réponse pourrait venir du fait que la teneur en agrégats (allophane et matière organique) est circonstancielle à la typologie des sols (andosols versus nitisols). Les andosols sont naturellement beaucoup plus riches en matière organique et en allophane que les nitisols. Ces deux variables ont donc une forte influence sur les regroupements associés aux types de sols. Le tableau 7 résume les effets induits par les différentes modalités sur les regroupements observés vis-à-vis des deux composantes sélectionnées.

Modalités expliquant une forte biomasse	Modalités expliquant une forte concentration de la CLD dans la plante
Plante en C4	Plante en C3
-	Système cultural intensif
Plante à croissance érigée	Plante à croissance prostrée
-	Andosol

TABLEAU 7: Classement des modalités selon leur degré de contribution aux composantes 1 (concentration) et 2 (biomasse) de l'AFM

L'interprétation biologique de regroupements réalisés autour de « variables composites » (70% de l'information portée par la composante 1 est un mélange d'informations issues des variables agrégats, concentration et système cultural) est très compliquée à réaliser. La confusion d'effets entre les variables s'avère importante et vient brouiller la lecture des relations. Le métabolisme en C3 a-t-il réellement un effet sur l'aptitude de la plante à absorber la chlordécone ou cette observation est-elle liée au fait que la plupart des plantes en C3 sont des plantes à croissance prostrée? Cette question résume bien le problème lié à la très forte interdépendance des variables mesurées sur ce jeu de données.

A ce stade, il n'est pas possible de conclure quant aux relations entre les variables et les individus. Pour essayer de surmonter ces relations d'interdépendance, nous proposons d'employer un outil statistique plus adapté, le réseau bayésien.

3.5 Une approche bayésienne en réseau pour identifier sur le terrain les relations entre les facteurs de bioaccumulation de la chlordécone dans la plante

L'analyse bayésienne en réseau est une forme de modélisation graphique dont l'objectif est de découvrir un modèle statistique optimal, c'est-à-dire une structure graphique, directement à partir de données observées. Ces dernières années, la modélisation du réseau bayésien a été appliquée avec succès pour estimer les risques environnementaux en agriculture (Nash *et al.*, 2013). A la différence de la régression multivariable qui cherche à identifier les covariables associées à certaines variables d'intérêt (dans notre cas la variable de concentration par exemple), l'analyse bayésienne en réseau va beaucoup plus loin en séparant empiriquement ces variables en celles qui dépendent directement et indirectement de la variable de concentration. La modélisation bayésienne des réseaux a le potentiel d'en révéler beaucoup plus sur les caractéristiques clés des systèmes complexes biologiques que les approches couramment utilisées actuellement (Lewis et McCormick, 2012). Contrairement à l'approche factorielle, la modélisation bayésienne en réseau n'essaie pas de réduire la dimensionnalité du jeu de données, ce qui i) facilite l'interprétation biologique des résultats et ii) permet d'utiliser toutes les données acquises.

3.5.1 Enjeu et contexte

Les modèles de lixiviation des sols développés pour caractériser la contamination par la chlordécone aux Antilles indiquent que la pollution devrait durer plusieurs décennies dans les nitisols et plusieurs siècles dans les ferralsols et les andosols. En Guadeloupe, au moins 2100 hectares de sols agricoles sont contaminés entre 0,25 et 1 mg·kg⁻¹ de sol sec, et 3100 hectares contaminés à plus de 1 mg·kg⁻¹ (Cabidoche *et al.*, 2006). Cela représente 15% de la superficie agricole de l'île. Sur les 3200 espèces végétales que compte la Guadeloupe (Fournet, 2002), seules quelques espèces cultivées ont été analysées à ce jour, soit par les autorités sanitaires, soit dans le cadre d'études spécifiques sur le risque alimentaire (Clostre *et al.*, 2014a, 2017). Les espèces cultivées représentent moins de 6% de la diversité végétale de l'île (Lazzeri et Mouhoud, 2011). Ainsi, malgré cet important potentiel floristique, nous n'avons pas pour l'instant suffisamment de connaissances pour identifier chez les plantes les caractéristiques essentielles qui permettraient l'accumulation de la chlordécone. La connaissance de ces déterminants est un enjeu, à la fois pour sécuriser

les filières de production animales et végétales, mais aussi pour permettre d'initier des stratégies de remédiation in situ par le vivant. Dans cette optique, la présente étude vise à identifier, *in vivo*, les relations entre les facteurs physio-anatomiques et environnementaux qui pourraient favoriser l'extraction de la chlordécone du sol et son accumulation dans la plante.

3.5.2 Article 2 : A Bayesian network approach for the identification of relationships between drivers of chlordecone bioaccumulation in plants



A Bayesian network approach for the identification of relationships between drivers of chlordecone bioaccumulation in plants

Yohan Liber^{1,2} · Denis Cornet^{3,4} · Régis Tournebize⁵ · Cyril Feidt⁶ · Maurice Mahieu⁷ · François Laurent² · Jean-Philippe Bedell¹

Received: 26 February 2019 / Accepted: 18 December 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Plants were sampled from four different types of chlordecone-contaminated land in Guadeloupe (West Indies). The objective was to investigate the importance of biological and agri-environmental parameters in the ability of plants to bioaccumulate chlordecone. Among the plant traits studied, only the growth habit significantly affected chlordecone transfer, since prostrate plants concentrated more chlordecone than erect plants. In addition, intensification of land use has led to a significant increase in the amount of chlordecone absorbed by plants. The use of Bayesian networks uncovers some hypothesis and identifies paths for reflection and possible studies to identify and quantify relationships that explain our data.

Keywords Bayesian network modeling · Bioaccumulation · Chlordecone · Land management · Pesticide

¹ LEHNA, UMR 5023, CNRS, ENTPE, University of Lyon, F-69518 Vaulx-en-Velin, France

² INRA, UMR1331, Toxalim, F-31027 Toulouse Cedex 3, France

³ CIRAD, UMR AGAP, F-34398 Montpellier, France

✉ Jean-Philippe Bedell
bedell@entpe.fr

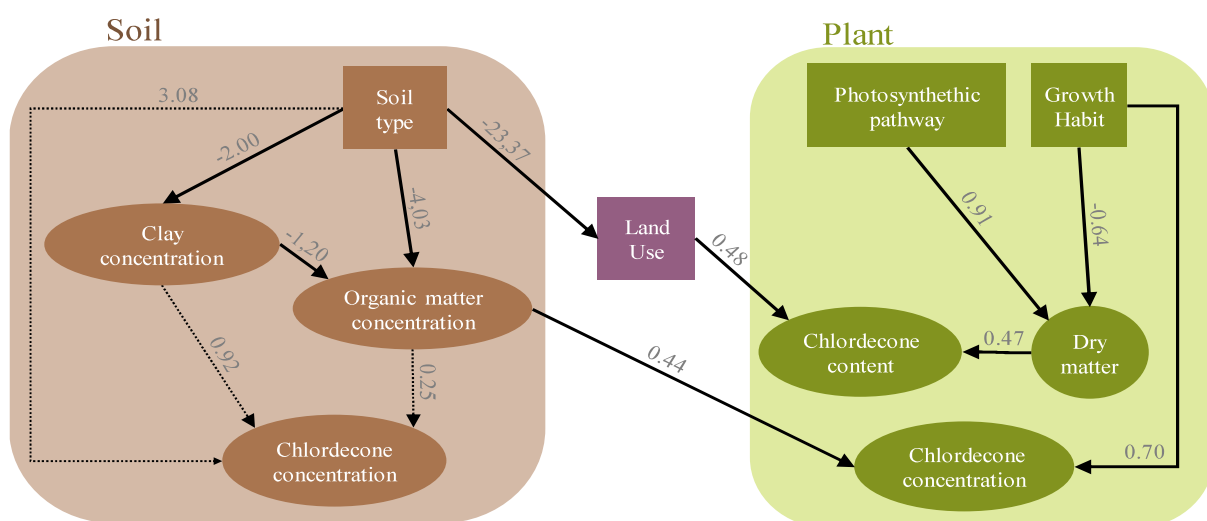
⁴ University of Montpellier, CIRAD, INRA, Montpellier SupAgro, Montpellier, France

⁵ INRA. UR1321, ASTRO, F-97170 Petit-Bourg, Guadeloupe, France

⁶ URAFPA, Université de Lorraine, INRA USC340, F-54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

⁷ INRA, URZ, UR 143, F-97170 Petit-Bourg, Guadeloupe, France

Graphical abstract



Research Highlights

1. Land use intensification enhances chlordecone accumulation in plants
2. Concentration in plants is more related to soil organic matter than clay content
3. Prostrate plants concentrate more chlordecone than erect plants

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07449-0>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

Responsible editor: Philippe Garrigues

1. Introduction

The French West Indies are facing the worst environmental catastrophe to date due to soil and water contamination by chlordecone (CLD). This organochlorine pesticide was used to control the banana weevil (*Cosmopolites sordidus*) in Guadeloupe and Martinique from 1972 to 1993. Cabidoche *et al.* (2009) reported that chlordecone pollution is expected to last several decades in nitisols and several centuries in ferralsols and andosols. In Guadeloupe, 15% of the island's agricultural land is contaminated, at least 2,100 hectares of agricultural soil with between 0.25 and 1 mg kg⁻¹ of dry soil, and 3,100 hectares > 1 mg kg⁻¹ (Cabidoche *et al.*, 2006). Such diffuse contamination cannot be treated by *ex situ* depollution methods, although progress has been made recently (Chaussonnerie *et al.*, 2016; Mouvet *et al.*, 2016). To clean up the soil, or to avoid contamination of neighboring agricultural plants, realistic solutions are needed at plot scale. Phytoremediation is a potential solution. Transfer of chlordecone to the aboveground plant parts has been demonstrated in many studies (Cabidoche and Lesueur-Jannoyer, 2012; Pascal-Lorber *et al.*, 2016; Liber *et al.*, 2018). Of the 3,200 plant species in Guadeloupe (Fournet, 2002), only a few cultivated species have been analyzed so far, as part of specific studies on dietary risk (Cabidoche *et al.*, 2012; Clostre *et al.*, 2015). Cultivated species represent less than 6% of the island's plant diversity (Lazzeri *et al.*, 2011). Despite this important floristic potential, we do not have enough knowledge to identify the plant characteristics that enable accumulation of chlordecone. Such knowledge would make it possible to select species or identify key traits to consider in phytoremediation of these contaminated areas. The aim of the present study was thus to identify, *in vivo*, the relationships between physical-anatomical and environmental drivers that could promote extraction of chlordecone from the soil and its accumulation in plants.

2. Material and methods

2.1. Sampling and preparation

Sampling was conducted in the watersheds of the Pères and Pérou rivers south of the island of Basse-Terre, Guadeloupe. Due to heterogeneous spreading, chlordecone contamination in soils varies considerably (Clostre *et al.*, 2014). To ensure sampling from contaminated sites, plots were chosen based on past use of chlordecone. Three types of sites were selected. First, banana and sugar cane plantations. As these plots are still in use, sampling focused on weeds and shrubs growing in the inter-rows. Second, Creole gardens, a traditional horticultural system based on vegetatively multiplied crops and permanent soil cover, a self-sustaining system used by private individuals. Third, former banana plantations, now abandoned and covered by spontaneous vegetation, which host a wide variety of plant species.

For each sampled species, about 250 g of fresh aboveground biomass was collected and stored in individual plastic bags. The smallest plants were pooled to obtain the required biomass for analysis. The corresponding bulk soil was hand-picked and stored in 1 L aluminum trays. To avoid contamination, nitrile gloves were used and changed between each soil sampling. Distilled water tanks were used to clean the plant samples in three successive steps: (1) in the first tank large particles were removed with a brush, (2) a second tank was used to hand wash and decant the finest dust particles, and (3) a last tank was used to rinse the samples. Only the water in the last tank was changed between samples.

All the samples were dried in an oven at 70 °C for 72 hours before being weighed. Thereafter, the soil samples were crushed and sieved to 2 mm and the plant samples were ground to a powder using a jaw crusher with a 0.2 mm sieve. Fifty grams of dry soil were put in glass jars and about 20 g of dry plant powder was packed in plastic bags for shipment to the laboratory. Analyses were performed at the Drôme departmental laboratory (LDA26), France. Chlordecone content was quantified by liquid chromatography coupled with mass spectrometry (LCMS) according to standard NF EN 12880.

2.2. Observations

Plants features were categorized in four binary and three continuous variables: the photosynthetic pathway (C3 or C4 metabolism), the root type (fasciculate or storage root systems), the phenological stage (flowering or vegetative), growth habit (erect or prostrate growth), chlordecone concentration in shoot tissue ($\mu\text{g kg}^{-1}$ DW), total biomass harvested (g DW) and the total amount of accumulated chlordecone (μg).

Each plot was geolocalized and overlain on a detailed soil map (ORSTOM, 1981) to identify their specific soil classification. Based on this classification and on the literature (Dorel *et al.*, 2000), three derived variables were built: (1) soil type [i.e. (i) Nitisols grouping ferralitic soils with halloysite and low organic matter content, (ii) Andosols including andosols with allophane, brown andic soils and perhydrated andosols], (2) second, soil organic matter content (%), and (3) soil allophane content (%). Soil characteristics were completed by measuring the chlordecone concentration in the soil samples ($\mu\text{g kg}^{-1}$ DW).

Based on the current use of the plot, a land use binary variable was derived, describing the current land intensification level (intensive for banana or sugar cane and extensive for fallows and Creole gardens).

Finally, for each pair of soil-plant observations, the bioconcentration factor in the shoot (BCF) was estimated as the ratio between the CLD concentrations in the aboveground plant parts and the CLD concentration in the associated soil.

2.3. Statistical analysis

Bayesian networks (BNs) have emerged as a suitable and powerful approach to complex systems when prior knowledge is lacking. BNs are increasingly used as an integrative tool in agricultural (Cornet *et al.*, 2016; Drury *et al.*, 2017) and environmental sciences (Aguilera *et al.*, 2011).

Bayesian networks are multivariate models with two main components: first, a qualitative component illustrated by a directed acyclic graph (DAG), which is a graphical representation

of the joint probability distribution (i.e. the dependence structure) of all the random variables. Nodes of the DAG account for variables and the arrows between them represent direct and indirect relationships based on knowledge or statistical associations. Second, a quantitative component of conditional probabilities quantifying the strength and the uncertainty of the relationships between variables (Jensen and Nielsen, 2007). We used an additive Bayesian network (ABN) that extends the usual generalized linear model to multiple dependent variables (Lewis and McCormick, 2012; Pittavino *et al.*, 2017). All analyses were conducted using R software, version 3.4.4 (R Development Core Team, 2017) and the R “abn” package (Pittavino *et al.*, 2016). In the absence of any prior knowledge or data, all DAG structures were equally supported by a uniform prior. A three-step procedure (Pittavino *et al.* 2017) was used:

- identifying an optimal model that best supported the observed data using exact search and log marginal likelihood as model score;
- adjusting the model for overfitting using Markov chain Monte Carlo (MCMC) simulations implemented in JAGS (Babyak, 2004). Arcs present in less than 50% of the MCMC simulations (2500/5000) were considered not to be robust and removed from the DAG generated in the first step (Friedman et al 1999, Pitavino et al 2017);
- from the posterior distribution, estimating the marginal posterior log odds ratio (i.e. the strength of the association between linked variables) and the 95% credible intervals (i.e. the uncertainty of the relationships between variables).
-

3. Results and discussion

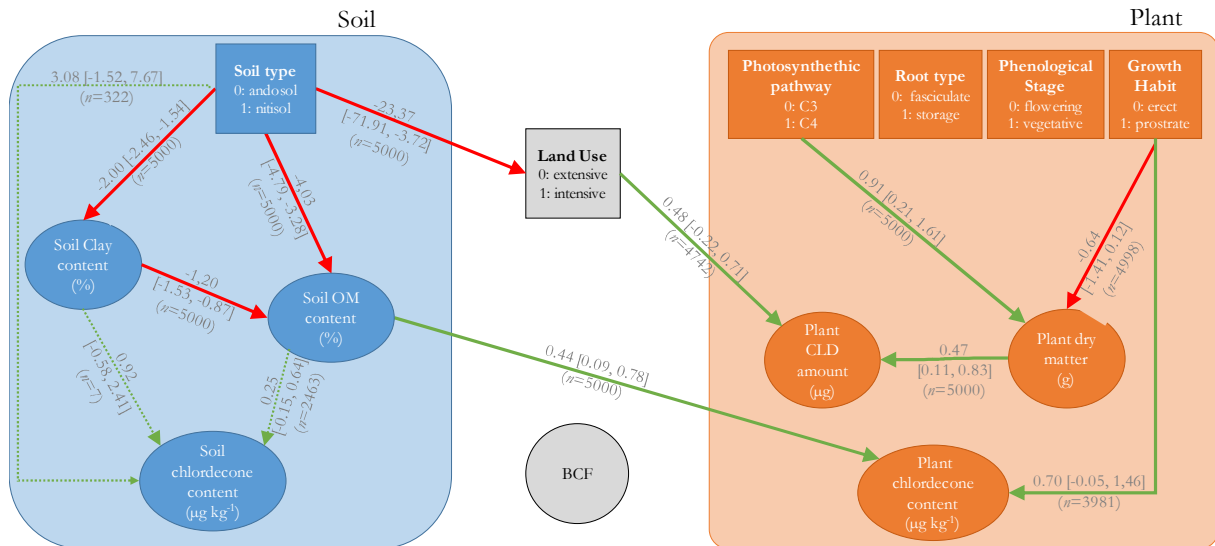


Figure 1: Final optimal additive Bayesian network (ABN) model, after adjustment for overfitting (trimmed relationships are illustrated with dotted arcs), evaluating factors linked with the accumulation of chlordecone in the plant in Guadeloupe ($n = 25$). Binary variables are shown as squares and continuous variables as ovals. Numbers represent log odds ratios (for binary variables) and mean effects (for continuous variables) of significant directly dependent variables in the ABN model with credible intervals in brackets and the number of arc recovery during MCMC simulations in parentheses. Arcs in the ABN model show only significant statistical dependency.

ABN allowed us to identify the best dependency structure among our observed variables. MCMC adjustment led us to discard all three relationships explaining soil chlordecone concentration. However, with 2,463 recoveries over 5,000 MCMC simulations, trimming the relationship of soil organic matter with soil chlordecone may be questionable. Gathering more data or using informative prior based on the literature could have led us to keep this dependency.

DAG revealed no significant relationship between BCF and other drivers. Most of the information carried by the calculated BCF variable is included in the measured plant chlordecone content which is privileged in the analysis. No significant relationship was found between the CLD concentration in soil and in the plant, suggesting that transfers of CLD to the plant are more related to the bioavailability of CLD in soil than to its relative concentration. This was confirmed by the direct relationship between soil organic matter contents and chlordecone concentrations in the plant. Surprisingly, the dataset showed an increase in CLD concentration in the plant with an increase in the percentage of organic matter in the soil. In previous studies, organic matter was shown to play a role in pesticide

sequestration in soil (Barriuso *et al.*, 1997) including CLD (Woignier *et al.*, 2016). Similarly, we observed that the land use variable revealed an increase in the amount of chlordecone absorbed by plants in intensive cropping systems.

To understand how land use influences CLD accumulation in plants despite high organic matter contents, Figure 2 examines the significance of the relationships between the land use variable and several other parameters. No relationship between land use and plant biomass appeared to justify the increase in CLD levels in plants growing in intensive land use conditions (Figure 2A). Soils with the highest organic matter content were also those under the most intensive agriculture but their CLD concentrations did not differ significantly from soils with low agricultural intensification (Figure 2B). It has been shown that soils under conventional management (conventional tillage, N-rich amendment, associated with intensive cropping systems) exhibit fewer aggregates formation that insure soil stability (Blanco-Canqui and Lal, 2008 ; Trivedi *et al.*, 2018 ; Rowley *et al.*, 2018). From the results reported by Sierra *et al.* (2015) for several cropping systems in Guadeloupe, we calculated that the rate of soil organic carbon (SOC) mineralization in andosols under intensive banana cultivation is 4-5 times higher than in andosols or nitisols in no till systems. The release of organic matter accelerated by intensive land use seems to increase the desorption of chlordecone into the aqueous phase of the soil. This phenomenon enhances the bioavailability of chlordecone for the plant, which explains the higher bioaccumulation in samples harvested on intensively cultivated andosols (Figure 2C). Another important relationship highlighted by the DAG concerns the influence of plant growth habit on CLD accumulation. Prostrate plants concentrate more chlordecone than erect plants (Figures 1 and 2D). Because there was no significant difference in soil CLD concentrations between these two growth modes (Figure 2E), this pattern of contamination can be explained by deposits of particle-bound chlordecone on the aboveground parts of prostrate plants through rain splash or direct soaking in the soil solution (Dreicer *et al.*, 1984; Collins *et al.*, 2006). Once in contact with the shoots, organic chemicals bound to the particles may diffuse through the lipophilic cuticle and become sorbed or permeate the plant (Collins *et al.*, 2006).

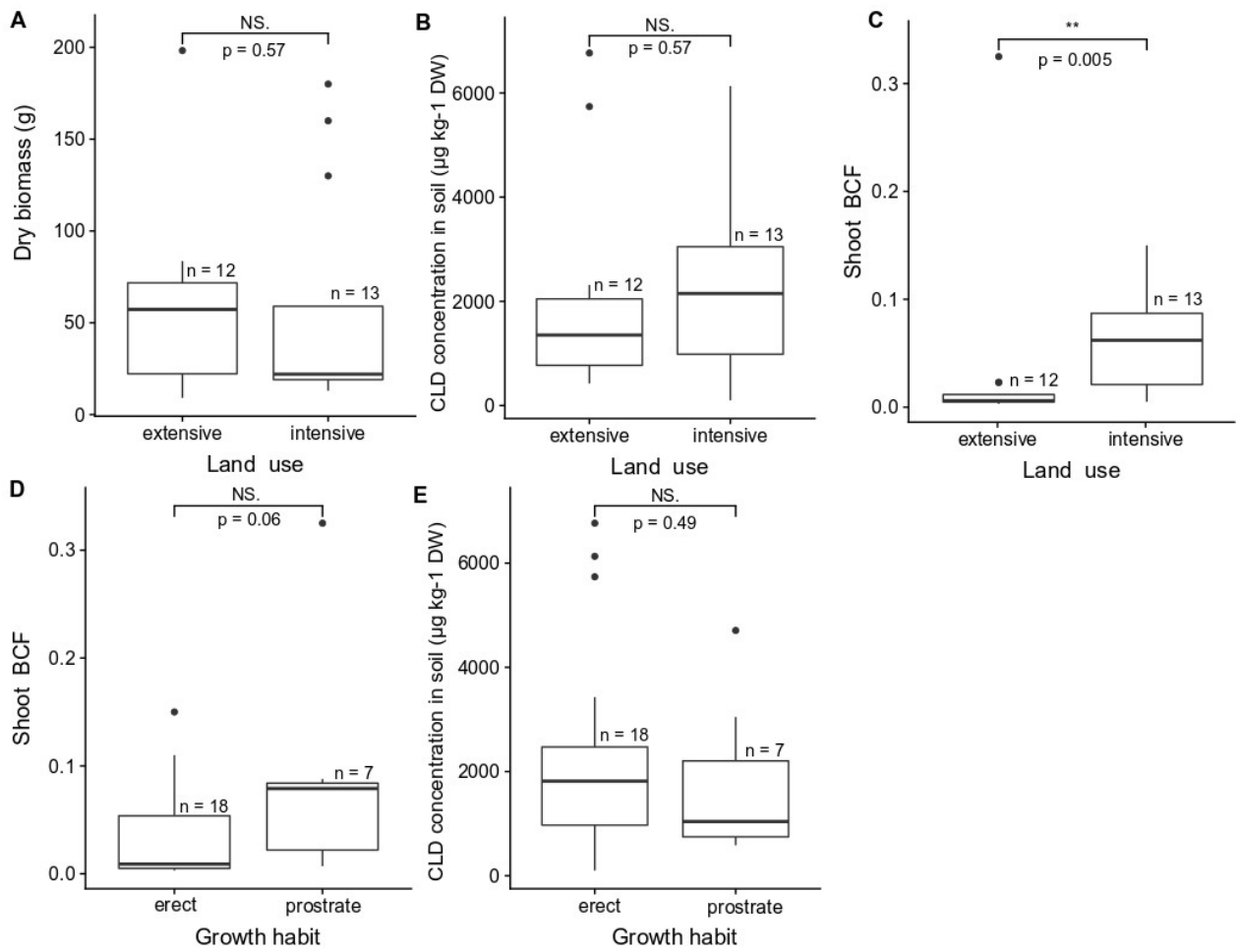


Figure 2: Graphical comparison of the two drivers (land use and growth habit) highlighted by the directed acyclic graph (DAG) with the other parameters tested in the study. The boxplots at the top show the relationships between land use and dry biomass (A), soil concentration of CLD (B) and shoot BCF (C). The boxplots at the bottom show the relationship between growth habit and shoot BCF (D) and soil CLD concentrations (E). Wilcoxon tests were performed to check the significance of the results.

4. Conclusions

Analysis of the dependency relationships of *in situ* parameters that may affect plant chlordecone uptake revealed that land management is of paramount importance in plant contamination. The most important bioconcentration factors were found in soils subjected to heavy tillage and fertilization, highlighting the need to improve carbon cycling in cropping systems. Bayesian networks also emphasized the role of contact between the soil and the plant in the contamination of prostrate species. This finding has clear implications for healthy crop or animal production management.

It is difficult to identify biological drivers that allow plants to bioaccumulate chlordecone in the natural environment. The interference of many uncontrolled variables introduces confounding factors in the analysis that complicate interpretation of the results. The use of Bayesian networks made it possible to identify and quantify relationships that explain our data without prior knowledge. To further understand and identify key plant traits affecting chlordecone bioaccumulation in such a multivariate and complex system, it would be necessary either to increase the number of samples, or to conduct comparative experiments with matched samples differing only in one or a few key characteristics.

Acknowledgements

This study was funded by convention DRTT2017-162-68 of the prefectures of Guadeloupe and Martinique in the framework of the Plan Chlordecone III. We thank Dr Jorge Sierra for constructive discussions about soil carbon dynamics associated with land management practices in Guadeloupe.

References

- Aguilera, P.A., Fernández, A., Fernández, R., Rumí, R., Salmerón, A. 2011. Bayesian networks in environmental modelling. *Environmental Modelling & Software* 26(12), 1376-1388.
- Babyak, M.A., 2004. What you see may not be what you get: a brief, nontechnical introduction to overfitting in regression-type models. *Psychosom. Med.* 66 (3), 411–421.
- Barriuso, E., Houot, S., Serra-Wittling, C., 1997. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pestic Sci* 49(1), 65–75.
- Blanco-Canqui, H., Lal, R., 2008. Principles of soil conservation and management. Springer Netherland. ISBN 978-1-4020-8708-0, xxiv + 620 pp.
- Cabidoche, Y.M., Lesueur-Jannoyer, M., 2012. Contamination of harvested organs in root crops grown on chlordecone polluted soils. *Pedosphere* 22(4), 562-571.
- Chaussonnerie, S., Saaidi, P. L., Ugarte, E., *et al.*, 2016. Microbial degradation of a recalcitrant pesticide : Chlordecone. *Front. Microbiol.* 7, 2025–2037.
- Clostre, F., M. Lesueur-Jannoyer, R. Achard, P. Letourmy, Y. M. Cabidoche, Cattan, P., 2014. Decision support tool for soil sampling of heterogeneous pesticide (chlordecone) pollution. *Environmental Science and Pollution Research* 21(3), 1980-1992.
- Clostre, F., Letourmy, P., Lesueur-Jannoyer, M., 2015. Organochlorine (chlordecone) uptake by root vegetables. *Chemosphere* 118, 96-102.
- Collins, C., Fryer, M., Grosso, A., 2006. Plant Uptake of Non-Ionic Organic Chemicals. 894 *Environ Sci Technol* 40, 45-52.
- Cornet, D., Sierra, J., Tournebize, R., Gabrielle, B., Lewis, F.I., 2016. Bayesian network modeling of early growth stages explains yam interplant yield variability and allows for agronomic improvements in West Africa. *Eur. J. Agron.* 75, 80–88.
- Dorel, M., Roger-Estrade, J., Manichon, H., Delvaux, B., 2000. Porosity and soil water properties of Caribbean volcanic ash soils. *Soil Use Manag.* 16, 133-140.
- Dreicer, M., Hakonson, T.E., White, G.C., Whicker, F. W., 1984. Rainsplash as a Mechanism for Soil Contamination of Plant Surfaces. *Health Phys* 46, 177-187.

- Drury, B., Valverde-Rebaza, J., Moura, M.F., de Andrade Lopes A., 2017. A survey of the applications of Bayesian networks in agriculture. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 65, 29-42.
- Fournet, J., 2002. Flore illustrée des phanérogames de Guadeloupe et de Martinique. Cirad and Gondwana Editions, p. 2538.
- Jensen, F.V., Nielsen, T.D., 2007. *Bayesian Networks and Decision Graphs*. Springer.
- Lazzeri, Y., Mouhoud, M.E., 2010. Prospective territoriale en terre de développement durable : une application à la région Guadeloupe. *Diasporas protéiformes. Études caribéennes*, n°16.
- Lewis, F.I., McCormick, B.J.J., 2012. Revealing the complexity of health determinants in resource-poor settings. *Am. J. Epidemiol.* 176 (11), 1051–1059.
- Liber, Y., Letondor, C., Pascal-Lorber, S., Laurent, F., 2018. Growth parameters influencing uptake of chlordecone by *Miscanthus* species. *Sci. Total Environ.* 624, 831-837.
- Lorber-Pascal, S., Létondor, C., Liber, Y., Jamin, E. L., Laurent, F., 2016. Chlordecone transfer and distribution in maize shoots. *J. Agric. Food Chem.* 64, 409-415.
- Mouvet, C., Dictor, M.-C., Bristeau, S., Breeze, D., Mercier, A., 2016. Remediation by chemical reduction in laboratory mesocosms of three chlordecone-contaminated tropical soils. *Environmental Science and Pollution Research.* 24, 25500–25512.
- ORSTOM, Office de la recherche scientifique et technique outre-mer, 1981. Carte des sols n°2838. (IN) Les ressources en eau de surface de la Guadeloupe : figures - annexes / dressé par P. Chaperon ; d'après carte des sols de F. Colmet Daage.
- Pittavino, M., Lewis, F., Furrer, R. 2016. abn: an R package for modelling multivariate data using additive Bayesian networks. *The Comprehensive R Archive Network (CRAN)*, 1–37.
- Pittavino M., Dreyfus A., Heuer C., Benschop J., Wilson P., Collins-Emerson J., Torgerson P.R., Furrer R. 2017. Comparison between generalized linear modelling and additive Bayesian network; identification of factors associated with the incidence of antibodies against *Leptospira interrogans* sv Pomona in meat workers in New Zealand. *Acta Tropica*, 173, 191-199.

- R Development Core Team, 2017. R: a language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria ISBN 3-900051-07-0. <http://www.R-project.org>.
- Rowley, M.C., Grand, S., Verrecchia, E.P., 2018. Calcium-mediated stabilisation of soil organic carbon. *Biogeochemistry* 137 (1-2), 27-49.
- Sierra, J., Causeret, F., Diman, J.L., Publicol, M., Desfontaines, L., Cavalier, A., Chopin, P., 2015. Observed and predicted changes in soil carbon stocks under export and diversified agriculture in the Caribbean. The case study of Guadeloupe. *Agric. Ecosyst. Environ.* 213, 252–264.
- Trivedi, P., Wallenstein M.D., Delgado-Baquerizo, M., Singh, B.K., 2018. Chapter 3 -Microbial modulators and mechanisms of soil carbon storage. *Soil Carbon Storage*. 2018, 73-115.
- Woignier, T., Clostre, F., Fernandes, P., Rangon, L., Soler, A., Lesueur-Jannoyer, M., 2016. Compost addition reduces porosity and chlordecone transfer in soil microstructure. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23, 98–108.

L'article 2 en quelques points

- Le taux de minéralisation du carbone organique est 4 à 5 fois plus élevé dans les andosols soumis à une culture intensive de bananiers que dans les nitisols laissés au repos.
- Les espèces se développant sur des parcelles soumises à une forte pression des pratiques culturales (travail du sol, amendements azotés associés à des systèmes intensifs) accumulent significativement plus de chlordécone que les espèces se développant sur des systèmes au repos.
- La libération de la matière organique accélérée par l'intensification des pratiques culturales semble augmenter la fraction biodisponible de chlordécone dans la solution du sol.
- Les plantes à croissance prostrée bioaccumulent significativement plus de chlordécone que les plantes à croissance érigée. Cet effet peut s'expliquer par de l'adsorption de chlordécone lié à des particules sur la cuticule de la plante prostrée, par des éclaboussures de pluie au contact du sol ou par trempage direct des parties de la plante dans la solution du sol.

3.6 Impact de la consommation de fourrage contaminés sur les animaux d'élevage

L'ingestion de sol contaminé est la voie d'exposition régulièrement mise en avant pour expliquer la contamination du bétail par la chlordécone. Les vaches qui paissent dans les pâturages absorbent le sol à hauteur de 4% de leur ration alimentaire en poids sec (Jurjanz *et al.*, 2017; Collas *et al.*, 2019). L'eau d'abreuvement et les aliments sont les autres voies potentielles de contamination.

L'étude du transfert de la chlordécone dans la biomasse aérienne du maïs montre qu'une vache élevée sur des pâturages contaminés pourrait absorber entre 0,25 et 4,5 kg · j⁻¹ pour une contamination initiale du fourrage comprise entre 100 µg · kg⁻¹MS pour les tiges et 1800 µg · kg⁻¹MS pour les feuilles les plus âgées (Pascal-Lorber *et al.*, 2016). L'exposition dépendra de l'appétence de l'animal pour les différentes parties de la plante dont les concentrations varient. Sur ce dernier point, le stade et la qualité des pâturages, en particulier la proportion de feuilles et de tiges de la strate herbacée, auront une incidence forte. Lorsque l'herbe est abondante, les animaux préfèrent les feuilles aux tiges et les jeunes feuilles vertes aux feuilles sèches plus âgées. L'exposition réelle dépendra également de la biodisponibilité de la chlordécone dans les deux matrices. La chlordécone dans les sols est en partie disponible en raison du processus de vieillissement. Elle varie aussi en fonction du type de sol, la chlordécone dans les nitisols étant plus biodisponible que la chlordécone dans les andosols. Concernant la biodisponibilité dans la plante, nous savons qu'une partie de la chlordécone est piégée sous forme de résidus non extractibles dans la matrice de la paroi cellulaire (Pascal-Lorber *et al.*, 2016).

Cependant, une grande partie de la molécule liée à la matrice pourrait être libérée pendant le processus digestif des ruminants. C'est ce qu'affirme une étude qui a évalué la biodisponibilité relative de la chlordécone dans l'animal en comparant deux voies d'exposition, l'une consistant en l'ingestion d'un andosol fortement contaminé, l'autre à celle d'une huile enrichie en chlordécone (Jurjanz *et al.*, 2014). Une étude plus récente s'est intéressée à la biodisponibilité absolue de la chlordécone, en comparant une voie d'exposition orale à une voie d'exposition intraveineuse chez la chèvre (Fournier *et al.*, 2017). Les résultats ont montré que la biodisponibilité absolue de la chlordécone dans l'animal était quasiment maximale. Ainsi, chercher à déterminer la biodisponibilité de la chlordécone dans les matrices pourrait s'avérer être moins déterminante que ce que l'on pense.

Pour évaluer le seuil de risque lié à la consommation de biomasse contaminée, nous avons cherché à estimer les teneurs maximales en chlordécone admissible dans le fourrage issu des jachères guadeloupéennes, pour ne pas dépasser la LMR fixée à $20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de poids frais pour la viande. Pour ce faire, nous avons eu recours à un modèle toxicocinétique qui permet d'évaluer le niveau de contamination corporelle globale atteint en cas d'exposition continue, en retenant l'hypothèse haute d'une biodisponibilité (b) égale à 100% pour les sols comme pour les plantes. En connaissant les concentrations cibles à atteindre dans la viande, il est donc aussi possible de déterminer les concentrations correspondantes dans le fourrage. Les animaux éliminent la chlordécone suivant une cinétique de premier ordre :

$$[\text{chlordécone}]_t = [\text{chlordécone}]_{t_0} \cdot e^{-kt} \quad (3.3)$$

où t représente le temps écoulé depuis t_0 (en jours) et k le coefficient d'élimination de la chlordécone, qui vaut en moyenne 0,016 (: 0,0082 – 0,024). Cela signifie que 2,5% des animaux ont une capacité d'excrétion journalière inférieure à 0,82% de leur charge en chlordécone (exprimée en masse ou en concentration corporelle). Les bovins ingèrent environ 0,020 à 0,025 $\text{kg} \cdot \text{j}^{-1}$ MS par kilogramme de poids vif (QI) (Mahieu *et al.*, 2018). Le niveau maximum de contamination est atteint quand la quantité éliminée quotidiennement devient égale à la quantité de chlordécone ingérée via l'alimentation.

$$\text{QI} \cdot [\text{chlordécone}]_{\text{alim}} = k \cdot [\text{chlordécone}]_{\text{corp}} \quad (3.4)$$

$$[\text{chlordécone}]_{\text{alim}} = \frac{k \cdot [\text{chlordécone}]_{\text{corp}}}{\text{QI}} \quad (3.5)$$

Les résultats, exprimés par rapport à la LMR, sont présentés dans le tableau suivant :

	[CLD]bovin ($\mu\text{g}/\text{kg}$ poids vif)	[CLD]fourrage ($\mu\text{g}/\text{kg}$ PS)
LMR	20	13
$5 \times \text{LMR}$	100	64
$10 \times \text{LMR}$	200	128

TABLEAU 8: Concentration du fourrage à partir de laquelle une consommation régulière par le bovin entraînerait un dépassement de la LMR par kilos de poids frais

En recoupant ces chiffres avec les concentrations relevées pendant la campagne d'échantillonnage, il vient que 70% des échantillons analysés présentent une concentration en poids sec supérieure à $13 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Ce chiffre passe à 24% lorsque l'on considère la limite de $64 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ PS et à 12% au-dessus de $128 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ PS. Cela signifie que plus des 2/3 de la couverture végétale des friches et autres parcelles contaminées potentiellement consacrée au pâturage présentent un risque de dépassement de la LMR.

A noter que les résultats ont été exprimés ici en $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de poids sec. Il peut paraître étrange d'exprimer les concentrations en poids sec pour des animaux qui viendraient à pâturer sur des friches et donc à consommer de la biomasse verte. Dans la pratique, le recours au poids frais des fourrages est sujet à forte incertitude : entre le prélèvement au champ et la pesée du poids frais avant mise à l'étuve, il peut s'écouler plusieurs heures, pendant lesquelles l'évaporation peut être très intense, et suit une courbe du même type que celle de la décontamination des animaux (courbe de décroissance du 1er ordre). Enfin, même en pesant immédiatement les échantillons frais pour minimiser ce problème, il reste encore les variations dues à la rosée (très abondante vers 7h, absente après 9h) mais aussi à la pluie, ou inversement à la transpiration en cas de déficit hydrique. Tous ces phénomènes font varier le poids frais mesurable, à quantité de matière sèche constante. Tout cela fait qu'il est hautement préférable de toujours exprimer les concentrations en polluants, comme ceux des éléments normaux (énergie, protéines, fibres etc.) en relation à la matière sèche plutôt qu'en fonction du poids frais, au moins pour ce qui concerne l'alimentation animale.

En plus de la contamination liée au fourrage, il faut aussi considérer l'apport direct des particules du sol, qui peut atteindre jusqu'à 9% de la ration alimentaire quotidienne (Jurjanz *et al.*, 2017). En considérant les concentrations médianes mesurées dans les sols et végétaux de cette étude, et en considérant la contribution journalière de ces deux matrices dans l'alimentation générale de l'animal, il est possible de déterminer la part relative de la contamination due au sol et à la plante (Tableau 9).

Matrice	Apport journalier (kg MS/100kg poids vif)	[CLD] ($\mu\text{g}/\text{kg MS}$)	Quantité CLD ingérée ($\mu\text{g}/\text{j}/100\text{kg poids vif}$)
Végétaux	2,5	20	50
Sol	0,225	1176	265

TABLEAU 9: Contribution relative des matrices sol/plante dans la contamination journalière des bovins à la chlordécone

Ainsi, dans ce scénario médian et pour un pourcentage maximal d'absorption de particules de sols par le bovin, la contamination d'origine végétale compterait pour un peu moins de 20% de la contamination totale journalière de l'animal.

3.7 Synthèse

Le recensement des espèces végétales réalisé sur les bassins versants du sud Basse-Terre apporte des données préliminaires sur la diversité des adventices en zone contaminée. L'étude s'est concentrée sur une petite portion du territoire et sur des typologies bien particulières de parcelles pour être sûr de cibler des sols significativement contaminés en chlordécone. La contrepartie est la limitation évidente dans la diversité floristique à disposition, qui atteint tout de même la cinquantaine d'espèces différentes. Il existe de nombreuses autres espèces végétales à caractériser en zone contaminée, mais pour étendre ce type d'études à ces zones il serait nécessaire de mieux caractériser la teneur en chlordécone dans les sols. L'étude floristique réalisée a permis de comprendre la dynamique de répartition de certaines espèces végétales, en fonction des typologies de sites, de sols et d'habitats.

Ce recensement floristique a également donné lieu à une analyse des teneurs en chlordécone retrouvées dans les espèces échantillonnées. Plusieurs variables ont été testées pour expliquer les concentrations retrouvées. Quelques-unes avaient déjà été identifiées dans le chapitre 2 comme étant des déterminants de l'accumulation de la chlordécone dans la plante. Ainsi, une AFM a été réalisée à partir d'un tableau de données structuré par 11 variables et 33 individus. Les variables testées sont définies de la manière suivante : le type de sol, le degré d'intensification des pratiques culturales, le métabolisme, la phénologie, la distance de croissance au sol, la teneur en matière organique du sol, la teneur en allophane du sol, la biomasse sèche, la biomasse fraîche, la concentration en chlordécone

dans le sol et la concentration en chlordécone dans la plante.

Les résultats ont mis en évidence des regroupements significatifs des individus selon certaines modalités. Par exemple, les « systèmes intensifs » et les « systèmes extensifs » structurent bien le jeu de données autour de la première composante (composante de concentration), ce qui indique que ces deux modalités ont un effet sur les concentrations retrouvées dans les échantillons, les systèmes intensifs étant plus contaminants que les systèmes extensifs. Pareillement, les modalités « C3 » et « C4 » structurent significativement le jeu de données autour de la deuxième composante (composante de biomasse), ce qui indique que ces deux modalités ont un effet sur la biomasse des espèces échantillonnées, les C4 développant significativement plus de biomasse que les C3.

Les modalités « érigée » et « prostrée », déduites du port de la plante, regroupent également de manière significative les individus, avec une symétrie sur le plan qui n'est pas sans rappeler celle observée pour les modalités « C3/C4 ». Les échantillons regroupés au sein de la modalité « prostrée » concentrent la chlordécone alors que ceux de la modalité « érigée » ont plutôt des teneurs moyennes en chlordécone.

En revanche, l'AFM ne montre aucun résultat significatif pour les modalités issues de la variable Phénologie. Ni le stade « végétatif », ni le stade « Floraison » n'ont d'effet sur le regroupement des individus. Ce résultat n'est pas étonnant compte tenu du caractère aléatoire de l'observation du stade phénologique d'un échantillon à un instant t .

Les modalités « Andosols » et « Nitisol » regroupent significativement les individus, mais dans un sens qui indique que les échantillons prélevés sur les andosols auraient des concentrations plus élevées que ceux prélevés sur nitisol. Ce résultat est en contradiction totale avec la littérature. Un début de réponse pourrait venir du fait que la teneur en agrégats (qui regroupe les informations liées aux teneurs en allophane et en matière organique) est circonstancielle à la typologie des sols (andosols versus nitisols). Les andosols sont naturellement beaucoup plus riches en matière organique et en allophane que les nitisols. Or, la variable teneur en agrégats porte 23,9% de l'information contenu dans la composante 1, soit la plus forte contribution à égalité avec la concentration en chlordécone dans la plante (23,5%). On peut donc penser que pour les regroupements liés aux types de sols spécifiquement, la variable teneur en agrégats ait tendance à biaiser les observations.

Malgré tout, l'analyse factorielle reste un outil limité quand il s'agit de traiter des jeux de données où les relations d'interdépendance entre les variables sont fortes. Pour essayer

de valider les regroupements mis en évidence lors de cette première étape, une deuxième analyse a été réalisée, en faisant appel cette fois au réseau bayésien. Pour rappel, le réseau bayésien est un modèle probabiliste graphique qui permet de s'affranchir des relations de causalité, en séparant empiriquement les variables de leurs covariables et en quantifiant à l'aide de probabilités les relations de dépendance entre les variables. Le réseau bayésien mis en place a ainsi révélé que deux variables influençaient significativement le transfert de la chlordécone dans la plante.

La première concerne l'intensification des pratiques culturales. Il s'avère en effet que les plantes échantillonnées sur les parcelles intensives accumulent plus de chlordécone que les autres. Pour l'expliquer, nous avançons le fait que le taux de minéralisation du carbone organique des andosols sous culture intensive de bananiers est 4-5 fois plus élevé que dans les andosols ou nitisols sans labour. Nous supposons alors que la minéralisation de la matière organique accélérée par l'utilisation intensive des terres augmente la désorption de la chlordécone dans la phase aqueuse du sol. Ce phénomène augmente la biodisponibilité de la chlordécone pour la plante, ce qui explique la plus forte bioaccumulation dans les échantillons prélevés sur des andosols cultivés de façon intensive.

Le second déterminant mis en évidence est le port de la plante. Selon le réseau bayésien, les plantes à croissance prostrée bioconcentrent significativement plus de chlordécone dans leur biomasse. Ce type de contamination peut survenir lors des dépôts par éclaboussure de particules contaminées sur les parties aériennes des plantes prostrées (effet splash). Le trempage direct dans la solution du sol conduit aux mêmes effets. Une fois en contact avec les tissus, la chlordécone liée aux particules peut diffuser à travers la cuticule lipophile et s'adsorber ou pénétrer la plante. Ainsi, ni le métabolisme, ni la phénologie, ni le type de sol ne sont ressortis de l'analyse bayésienne. Pour le métabolisme, on en déduit que les observations issues de l'analyse factorielle étaient bien dues à des effets confondants avec la variable port de la plante. Pour la phénologie, la conclusion est sans doute qu'il n'existe pas de relations avec les transferts de la chlordécone dans le cadre de ce jeu de données. Enfin pour la variable type de sol, l'échantillonnage déséquilibré par modalité (huit nitisols, 25 andosols) n'a pas permis d'identifier une relation robuste via le réseau bayésien.

Quoi qu'il en soit, la compréhension des mécanismes de répartition de la flore, croisée avec la connaissance des déterminants du transfert de la chlordécone dans la biomasse

aérienne des plantes, peuvent permettre d'initier une stratégie de maîtrise des sols contaminés par la chlordécone. Si la parcelle a une vocation de pâturage, il serait intéressant de pouvoir induire une colonisation des sols par des taxons peut sensibles à l'accumulation. Si au contraire on souhaite laisser le sol au repos et en profiter pour réaliser une jachère épuratrice, il serait intéressant de cibler des taxons accumulateurs.

Nous savons par exemple que le travail du sol participe à la fragmentation des espèces lianescentes, qui par multiplication végétative se reproduisent et colonisent les milieux (Légère et Samson, 2004). Les espèces à croissance prostrée sont les candidates idéales à l'accumulation de la chlordécone. Comme vu dans la partie 3.5.2, le travail du sol est aussi une pratique qui augmente la biodisponibilité de la chlordécone et donc son transfert potentiel dans la plante.

A contrario, la tonte régulière des parcelles participe davantage à la dissémination des espèces à reproduction sexuée, comme les graminées, qui auront tendance à coloniser les milieux surtout si ceux-ci sont ouverts et éclairés (jachère, prairie). Les graminées communes, à croissance érigée et à fort développement de biomasse (*Panicum maximum*) présentent des profils de faible bioaccumulation de la chlordécone dans leur biomasse aérienne, ce qui les rend compatibles à des activités de pâturage. En cas d'exposition continue, la limite de contamination du fourrage a été calculée à $13 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ PS de poids sec pour rester en deçà de la limite maximale de résidu autorisée dans la viande.

Conclusion générale

La chlordécone est un pesticide organochloré persistant qui contamine durablement des milliers d'hectares de sols aux Antilles Françaises. Face à l'ampleur de cette contamination et face aux volumes de sols qui sont contaminés, les approches de remédiation dites « in situ » représentent la seule alternative économiquement viable pour arriver à circonscrire la pollution à sa source et éviter ainsi sa dissémination à la fois dans la ressource végétale consommée, mais également dans l'ensemble des compartiments environnementaux. La remédiation par les plantes est un procédé d'ingénierie écologique largement répandu pour extraire des polluants inorganiques tels que les métaux lourds, et est d'autant plus efficace que les plantes présentent l'avantage de pouvoir être déployées à moindre coût sur des surfaces potentiellement importantes. En revanche, ce procédé est beaucoup moins probant dans le cas de polluants d'origine organique comme la chlordécone. De plus, toutes les plantes ne sont pas égales dans leur capacité à accumuler des contaminants organiques. Dans le cas de la chlordécone, les études sanitaires réalisées à partir de plantes cultivées montrent une grande variabilité inter-espèces dans les profils d'accumulation. Face à ce constat, nous avons cherché à élucider les déterminants biologiques de l'absorption de la chlordécone à l'échelle de la plante, c'est à dire l'ensemble des facteurs et processus biologiques susceptible d'influencer la mobilité du pesticide à l'intérieur des tissus.

Dans le chapitre 1, nous nous sommes attachés à montrer que les caractéristiques physico-chimiques des POPs en font des molécules très peu biodisponibles pour la plante, mais que la chlordécone, par son caractère relativement hydrophobe, pouvait être absorbée puis transloquée efficacement dans les différents organes de la plante. Parmi les facteurs explicatifs issus de la littérature et pouvant l'expliquer, nous avons identifié un certain nombre de facteurs racinaires mais également des facteurs liés à la nature des flux de circulation de l'eau dans la plante et leur interaction avec les différents tissus rencontrés.

Dans les chapitres 2 et 3, nous avons mis en évidence un certain nombre de déterminants de l'absorption de la chlordécone, dont la compréhension peut mener à terme à des stratégies culturales permettant de maîtriser la contamination de la ressource végétale consommée ou au contraire de potentialiser les quantités extraites de certaines parcelles largement contaminées. Parmi les déterminants les plus explicites nous pouvons citer :

- La **TUE**. La TUE est à l'origine de l'effet de dilution de la chlordécone dans la biomasse observé au cours de la croissance. Elle joue un effet modérateur sur les concentrations de chlordécone retrouvée dans la plante, en modifiant le rapport des vitesses d'accumulation de la chlordécone et des vitesses de croissance de la biomasse (chapitre 2, §2.2.4). Quand la TUE est élevée, la vitesse de croissance de la biomasse augmente plus vite que la vitesse d'accumulation de la chlordécone. Certaines observations réalisées en laboratoire ou sur le terrain sont une conséquence directe de l'effet de modération de la TUE. Par exemple, nous avons observé que pour les durées de culture longues, supérieures à 10 mois, la translocation vers les parties aériennes diminuait du fait d'une augmentation de la TUE;
- **La concentration en chlordécone dans le sol**. Quand celle-ci augmente, la concentration dans la plante augmente (Figure 30). Plus particulièrement, c'est la fraction biodisponible de la concentration du sol qui explique le pouvoir contaminant d'un sol. Les substrats étudiés ou utilisés au cours de cette thèse sont très différents. Pour l'étude sur le miscanthus, nous avons eu recours à un sol loameux à 2% de matière organique, soit six à sept fois moins qu'un andosol sur lequel ont été échantillonnées les espèces lors de la campagne en Guadeloupe (chapitre 3). Pour le blé, des essais préalables nous ont permis de travailler sur un substrat entièrement minéral pour lequel 65 à 75% de la concentration de départ est biodisponible (voir annexe A.2 pour plus de détails). Ainsi sur la figure 30, les espèces échantillonnées sur les andosols et nitisols contaminés sont les moins concentrées en chlordécone, alors que le blé cultivé sur substrat 100% minéral atteint des concentrations de l'ordre du mg/kg dans ses parties aériennes.

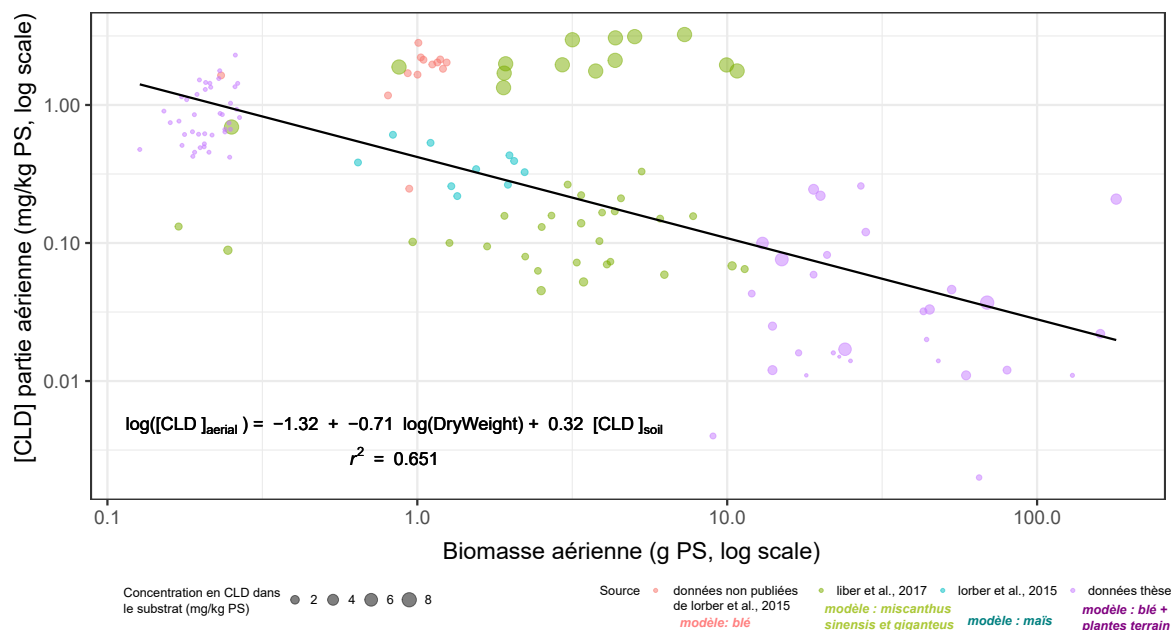


FIGURE 30: Synthèse des observations reliant la biomasse à la concentration en chlordécone dans les parties aériennes de plantes cultivées sur différentes natures de sols

- **La transpiration foliaire.** La chlordécone est véhiculée par le flux d'eau transpiré. La chlordécone s'accumule à l'extrémité des feuilles, ce qui est une caractéristique des polluants organiques non volatils transportés par le flux d'évapotranspiration ;
- **L'âge et la position de la feuille.** Plus la feuille est basse et plus elle sera concentrée en chlordécone. Ce constat s'applique aussi à la tige. Nous l'expliquons à la fois par la distance réduite vis-à-vis du sol mais aussi par l'âge des tissus qui ont transpirés plus longtemps.
- **Le port de la plante.** L'étude des plantes à croissance prostrée échantillonnées en Guadeloupe indique qu'elles bioaccumulent significativement plus de chlordécone que les plantes à croissance érigée. Plusieurs hypothèses peuvent l'expliquer. D'une part l'adsorption de chlordécone sur la cuticule du feuillage, déposée par des éclaboussures de pluie au contact du sol ; d'autre part le trempage direct des parties de la plante dans la solution du sol ;
- **L'intensification des pratiques culturales.** Les espèces se développant sur des parcelles soumises à une forte pression culturale (travail du sol, amendements azotés associés à des systèmes intensifs) accumulent significativement plus de chlordécone que les espèces se développant sur des systèmes au repos. Le taux de minéralisation du carbone organique étant 4 à 5 fois plus élevé dans les andosols soumis

à une culture intensive que dans les nitisols laissés au repos, nous supposons que la libération de la matière organique accélérée par l'intensification des pratiques culturales augmente la fraction biodisponible de chlordécone dans la solution du sol;

- **La composition des tissus internes de la racine.** La littérature montre que la contamination du cortex de la racine est plus importante lorsque le parenchyme qui lui est associé est xylémien (voir §1.3.3.2). Nous avons observé que la concentration dissoute de chlordécone dans la sève du xylème de plantes appartenant à la même espèce (*m. sinensis* versus *m.giganteus* ou *t.aestivum var barok* versus *t.aestivum var arlequin*) pouvait varier considérablement. La recherche d'un facteur de différenciation dans l'anatomie racinaire du blé a mis en évidence l'existence de discontinuités dans l'endoderme du cylindre central de certaines racines, pouvant favoriser le transfert de la chlordécone vers les vaisseaux conducteurs. La perméabilité du cylindre central aux échanges peut être augmentée dans certaines conditions environnementales, notamment avec la répétition d'épisodes de sécheresse.

Compte tenu de ces connaissances nouvelles, il est possible d'émettre un certain nombre de recommandations visant à réduire ou contraire à augmenter les transferts de la chlordécone vers la plante, selon la stratégie de gestion des sols souhaitée (Tableau 10).

Objectifs	Recommandations	Limitations
Sécuriser la filière d'alimentation animale à partir de plantes fourragères	Si la parcelle a une vocation de pâturage, il serait intéressant de pouvoir induire une colonisation des sols par des taxons sensibles à l'accumulation de la chlordécone. La tonte régulière des parcelles participe davantage à la dissémination des espèces à reproduction sexuée, comme les graminées, qui auront tendance à coloniser les milieux surtout si ceux-ci sont ouverts et éclairés (jachère, prairie). Les graminées communes, à croissance érigée et à fort développement de biomasse (<i>Panicum maximum</i>) présentent des profils de faible bioaccumulation de la chlordécone dans leur biomasse aérienne, ce qui les rend compatibles à des activités de pâturage. En cas d'alimentation continue avec un fourrage contaminé, la limite de contamination du fourrage a été calculée à $13 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de poids sec pour rester en deçà de la limite maximale de résidu (LMR) autorisée dans la viande.	La LMR dont il question ici représente une notion de seuil et non de risque. Si l'on souhaite un risque de moins de 1% que la contamination de l'animal ne dépasse pas $20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de poids frais, il faut que le fourrage seul ne dépasse pas $0.66 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ MS (Mahieu et al., 2018), ce qui est 20 fois moins que le seuil de $13 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ établi dans le cadre de ce travail.
Favoriser la mise en place de jachères épuratrice sur des friches à l'abandon ou laissée au repos (gestion passive), sans activité de pâturage	Si au contraire l'on souhaite laisser le sol au repos et en profiter pour réaliser une jachère épuratrice, il serait intéressant de cibler des taxons accumulateurs. Nous savons par exemple que le travail du sol participe à la fragmentation des espèces lianescentes, qui par multiplication végétative se reproduisent et colonisent les milieux. Les espèces à croissance prostrée sont les candidates idéales à l'accumulation de la chlordécone. En plus de fragmenter les espèces, le travail du sol est aussi une pratique qui augmente la biodisponibilité de la chlordécone par désagrégation de la matière organique (MO) du sol, et donc son transfert potentiel dans la plante.	Une érosion non maîtrisée de la parcelle agricole sous l'action conjuguée des précipitations et du travail du sol conduirait à augmenter la dissémination de la chlordécone par effet de drainage. Cet effet pourrait être accentué si la cinétique de minéralisation de la MO provoqué par l'extraction progressive de la biomasse contaminée venait à être supérieure à la cinétique d'extraction de la chlordécone par la plante.
Initier des dispositifs de phytoremédiation avec sélection de profils de plantes accumulatrices (gestion active)	Le portrait-robot d'une plante candidate à la phytoremédiation pourrait ressembler à : Profil énergétique : peu efficace du point de vue de la capacité à utiliser l'eau (faible TUE ou WUE), caractéristique des plantes qui transpirent beaucoup mais qui développent peu de biomasse. Ces dynamiques sont difficiles à estimer mais pourraient être accessibles via des mesures indirectes du métabolisme, comme la mesure de l'efficacité de fixation du carbone ¹ ; Système racinaire : système axial pivotant, de forme concave pour maximiser les surfaces de contact ; rhizoderme fin ; prédominance des faisceaux de xylème dans le cylindre central ; Parties aériennes : espèces à croissance horizontale ou prostrée.	Les limitations évoquées dans le cas de la gestion passive des sols contaminés sont également valables ici. D'autre part, les performances agronomiques d'une espèce à faible TUE pourraient compliquer son implantation dans un environnement tropical fortement dominé par des plantes efficaces dans leur usage de l'eau. L'effort à fournir pour planter et maintenir ces espèces pourraient être conséquent. Une réflexion holistique serait en outre nécessaire pour choisir l'espèce sur des critères plus généraux (économiques, logistiques, etc.) que les simples déterminants mis en évidence au cours de ce travail

¹ Richards, R. *Isotopic Composition of Plant Carbon Correlates With Water-Use Efficiency of Wheat Genotypes*. Aust. J. Plant Physiol. 11, 539 (1984).

TABLEAU 10: Recommandations dédiées à l'usage des sols contaminés selon la stratégie de gestion souhaitée

Des travaux complémentaires devront être menés pour approfondir la connaissance des déterminants responsables de l'absorption de la chlordécone dans la plante. En cas de volonté de recourir aux plantes pour dépolluer les sols, des réflexions devront également être engagées sur la stratégie à mettre en place pour pérenniser un système cultural qui soit efficient sur la durée. En outre, la principale difficulté sera de parvenir à implanter, dans un environnement fortement compétitif, une activité biologique qui ne s'essouffle pas dans le temps. Des compromis devront être trouvés pour y parvenir. Par exemple, nous avons montré que des plantes à fort développement de biomasse et à gros rhizome concentraient moins de chlordécone dans leurs tissus. En revanche, une plante avec ces caractéristiques aura certainement plus de facilité à se maintenir dans le milieu qu'une plante à graine dont il faudra assurer le suivi et l'entretien jusqu'à la récolte. Par ailleurs, des travaux complémentaires devront également s'intéresser à l'économie de ces dispositifs et à la valorisation de la biomasse contaminée produite.

Bibliographie du chapitre introductif

- BEDOS, C., CELLIER, P., CALVET, R., BARRIUSO, E. et GABRIELLE, B. (2002). Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants : overview. *Agronomie*, 22(1):21–33. 2
- CABIDOCHÉ, Y. M., ACHARD, R., CATTAN, P., CLERMONT-DAUPHIN, C., MASSAT, F. et SAN-SOULET, J. (2009). Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies : A simple leaching model accounts for current residue. *Environmental Pollution*, 157(5):1697–1705. 5
- CABIDOCHÉ, Y. M. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2012). Contamination of Harvested Organs in Root Crops Grown on Chlordecone-Polluted Soils. *Pedosphere*, 22(4):562–571. 4
- CARRINGER, R. D., WEBER, J. B. et MONACO, T. J. (1975). Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite. *Journal of agricultural and food chemistry*, 23(3):568–572. Publisher : ACS Publications. 4
- CLOSTRE, F., CATTAN, P., GAUDE, J.-M., CARLES, C., LETOURMY, P. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2015). Comparative fate of an organochlorine, chlordecone, and a related compound, chlordecone-5b-hydro, in soils and plants. *Science of The Total Environment*, 532:292–300. 5
- CLOSTRE, F., LETOURMY, P. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2017). Soil thresholds and a decision tool to manage food safety of crops grown in chlordecone polluted soil in the French West Indies. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 223:357–366. 4
- CLOSTRE, F., LETOURMY, P., TURPIN, B., CARLES, C. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2014). Soil Type and Growing Conditions Influence Uptake and Translocation of Organochlorine (Chlordecone) by Cucurbitaceae Species. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(10). 00002. 4
- COLLINS, C., FRYER, M. et GROSSO, A. (2006). Plant Uptake of Non-Ionic Organic Chemicals. *Environmental Science & Technology*, 40(1):45–52. 4

- FRANZARING, J. et van der EERDEN, L. J. M. (2000). Accumulation of airborne persistent organic pollutants (POPs) in plants. *Basic and Applied Ecology*, 1(1):25–30. 3
- GENT, M. P., WHITE, J. C., PARRISH, Z. D., ISLEYEN, M., EITZER, B. D. et MATTINA, M. I. (2007). Uptake and translocation of p, p-dichlorodiphenyldichloroethylene supplied in hydroponics solution to Cucurbita. *Environmental Toxicology and Chemistry : An International Journal*, 26(12):2467–2475. Publisher : Wiley Online Library. 4
- HÜLSTER, A. et MARSCHNER, H. (1993). Transfer of PCDD/PCDF from contaminated soils to food and fodder crop plants. *Chemosphere*, 27(1):439–446. 4
- JONES, K. C. et de VOOGT, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs) : state of the science. *Environmental Pollution*, 100(1):209–221. 2
- KUMAR, M. et PHILIP, L. (2006). Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, 62(7):1064–1077. 4
- LIBER, Y., MOURIER, B., MARCHAND, P., BICHON, E., PERRODIN, Y. et BEDELL, J.-P. (2019). Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River : Overview of ecotoxicological implications. *Science of The Total Environment*, 646:1037–1046. 2
- LOIZEAU, V., CIFFROY, P., ROUSTAN, Y. et MUSSON-GENON, L. (2014). Identification of sensitive parameters in the modeling of SVOC reemission processes from soil to atmosphere. *Science of The Total Environment*, 493:419–431. 2
- LUNNEY, A. I., ZEEB, B. A. et REIMER, K. J. (2004). Uptake of Weathered DDT in Vascular Plants : Potential for Phytoremediation. *Environmental Science & Technology*, 38(22): 6147–6154. 4
- MATTINA, M. J. I., IANNUCCI-BERGER, W. et DYKAS, L. (2000). Chlordane Uptake and Its Translocation in Food Crops. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5):1909–1915. 00121. 4
- RYCHEN, G., JURJANZ, S., TOUSSAINT, H. et FEIDT, C. (2008). Dairy ruminant exposure to persistent organic pollutants and excretion to milk. *Animal : An International Journal of Animal Bioscience*, 2(2):312–323. 2

- SCHROLL, R., BIERLING, B., CAO, G., DÖRFLER, U., LAHANIATI, M., LANGENBACH, T., SCHEUNERT, I. et WINKLER, R. (1994). Uptake pathways of organic chemicals from soil by agricultural plants. *Chemosphere*, 28(2):297–303. 4
- THOMAS, G. O., SMITH, K. E. C., SWEETMAN, A. J. et JONES, K. C. (1998). Further studies of the air–pasture transfer of polychlorinated biphenyls. *Environmental Pollution*, 102(1): 119–128. 4
- WANIA, F. et MACKAY, D. (1996). Peer Reviewed : Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 30(9):390A–396A. 2
- WELSCH-PAUSCH, K., MCLACHLAN, M. S. et UMLAUF, G. (1995). Determination of the Principal Pathways of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans to *Lolium multiflorum* (Welsh Ray Grass). *Environmental Science & Technology*, 29(4):1090–1098. 4
- WHITE, J. C. (2000). Phytoremediation of Weathered p,p-DDE Residues in Soil. *International Journal of Phytoremediation*, 2(2):133–144. 4
- WHITFIELD ASLUND, M., ZEEB, B., RUTTER, A. et REIMER, K. (2007). In situ phytoextraction of polychlorinated biphenyl — (PCB)contaminated soil. *Science of The Total Environment*, 374(1):1–12. 00099. 4
- WONG, M. H., LEUNG, A. O. W., CHAN, J. K. Y. et CHOI, M. P. K. (2005). A review on the usage of POP pesticides in China, with emphasis on DDT loadings in human milk. *Chemosphere*, 60(6):740–752. 2

Bibliographie du chapitre 1

- AASLUND, M. L. W., LUNNEY, A. I., RUTTER, A. et ZEEB, B. A. (2010). Effects of amendments on the uptake and distribution of DDT in *Cucurbita pepo* ssp *pepo* plants. *Environmental pollution*, 158(2):508–513. Publisher : Elsevier. 14
- ANDRIEUX, P., PONCHANT, L., POUXVIEL, G., SAMOUELIAN, A., COMTE, I., DUCREUX, L., CHARLIER, J.-B., BAJAZET, T., NANNETTE, J. B., ONAPIN, G., CATTAN, P., GRÜNBERGER, O., BUSSIÈRE, F. et VOLTZ, M. (2018). Dynamique de contamination des eaux de rivière par la chlordécone sur l’Observatoire OPALE en Guadeloupe. 26
- ANSES (2003). Première évaluation de l’exposition alimentaire de la population martiniquaise au CHLORDÉCONE Propositions de limites maximales provisoires de contamination dans les principaux aliments vecteurs | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l’alimentation, de l’environnement et du travail. Rapport technique, Agence nationale de sécurité sanitaire de l’alimentation, de l’environnement et du travail, Maisons-Alfort. 32
- ANSES (2007). Actualisation de l’exposition alimentaire au chlordécone de la population antillaise : Evaluation de l’impact de mesures de maîtrise des risques | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l’alimentation, de l’environnement et du travail. Rapport technique, Agence nationale de sécurité sanitaire de l’alimentation, de l’environnement et du travail, Maisons-Alfort. 32
- ATSDR (2019). Toxicological profile for Mirex and Chlordane. Rapport technique, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Atlanta. 30
- BERGER, W. A., MATTINA, M. I. et WHITE, J. C. (2012). Effect of hydrogen peroxide on the uptake of chlordane by *Cucurbita pepo*. *Plant and Soil*, 360(1-2):135–144. 00006. 15
- BONVALLOT, N. (2004). Insecticides organochlorés aux Antilles : identification des dangers et valeurs toxicologiques de référence (VTR) : Etat des connaissances. 00000. 20

- BOUCHER, O., SIMARD, M.-N., MUCKLE, G., ROUGET, F., KADHEL, P., BATAILLE, H., CHAJÈS, V., DALLAIRE, R., MONFORT, C., THOMÉ, J.-P., MULTIGNER, L. et CORDIER, S. (2013). Exposure to an organochlorine pesticide (chlordecone) and development of 18-month-old infants. *Neurotoxicology*, 35:162–168. 31
- BOYLE, J. J. et SHANN, J. R. (1998). The influence of planting and soil characteristics on mineralization of 2, 4, 5-T in rhizosphere soil. *Journal of Environmental Quality*, 27(3): 704–709. Publisher : Wiley Online Library. 13
- BRAUN, D. M., WANG, L. et RUAN, Y.-L. (2014). Understanding and manipulating sucrose phloem loading, unloading, metabolism, and signalling to enhance crop yield and food security. *Journal of Experimental Botany*, 65(7):1713–1735. 18
- BRIGGS, G. G., BROMILOW, R. H. et EVANS, A. A. (1982). Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pesticide Science*, 13(5):495–504. 00843. 10, 11, 12
- BRUREAU, L., EMEVILLE, E., HELISSEY, C., THOME, J. P., MULTIGNER, L. et BLANCHET, P. (2019). Endocrine disrupting-chemicals and biochemical recurrence of prostate cancer after prostatectomy : A cohort study in Guadeloupe (French West Indies). *International Journal of Cancer*. 31
- BURKEN, J. G. et SCHNOOR, J. L. (1996). Phytoremediation : plant uptake of atrazine and role of root exudates. *Journal of environmental engineering*, 122(11):958–963. Publisher : American Society of Civil Engineers. 13
- CABIDOCHÉ, Y. M., ACHARD, R., CATTAN, P., CLERMONT-DAUPHIN, C., MASSAT, F. et SAN-SOULET, J. (2009). Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies : A simple leaching model accounts for current residue. *Environmental Pollution*, 157(5):1697–1705. xiii, 24, 25, 26
- CABIDOCHÉ, Y.-M., DAUPHIN, C. C., LAFONT, A., CATTAN, P., ACHARD, R., CARON, A. et CHABRIER, C. (2006). Stockage dans les sols à charges variables et dissipation dans les eaux de zoocides organochlorés autrefois appliqués en bananeraies aux Antilles : relation avec les systèmes de culture (APR Pesticide 2002). 39
- CABIDOCHÉ, Y. M. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2012). Contamination of Harvested Organs in Root Crops Grown on Chlordecone-Polluted Soils. *Pedosphere*, 22(4):562–571. 38, 40

- CALVET, R. (2005). *Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales*. France Agricole Editions. Google-Books-ID : YaSjZm4E0EwC. 11
- CHAUSSEONNERIE, S., SAAIDI, P.-L., UGARTE, E., BARBANCE, A., FOSSEY, A., BARBE, V., GYAPAY, G., BRÜLS, T., CHEVALLIER, M., COUTURAT, L., FOUTEAU, S., MUSELET, D., PATEAU, E., COHEN, G. N., FONKNECHTEN, N., WEISSENBACH, J. et LE PASLIER, D. (2016). Microbial Degradation of a Recalcitrant Pesticide : Chlordecone. *Frontiers in Microbiology*, 7, 35
- CHEVALLIER, M. L., COOPER, M., KÜMMEL, S., BARBANCE, A., LE PASLIER, D., RICHNOW, H. H., SAAIDI, P.-L. et ADRIAN, L. (2018). Distinct carbon isotope fractionation signatures during biotic and abiotic reductive transformation of chlordecone. *Environmental science & technology*, 52(6):3615–3624. xiii, 21
- CHEVALLIER, M. L., DELLA-NEGRA, O., CHAUSSEONNERIE, S., BARBANCE, A., MUSELET, D., LAGARDE, F., DARIU, E., UGARTE, E., LESCOPI, E., FONKNECHTEN, N., WEISSENBACH, J., WOIGNIER, T., GALLARD, J.-F., VUILLEUMIER, S., IMFELD, G., LE PASLIER, D. et SAAIDI, P.-L. (2019). Natural Chlordecone Degradation Revealed by Numerous Transformation Products Characterized in Key French West Indies Environmental Compartments. *Environmental Science & Technology*, 53(11):6133–6143. xiii, 21, 27, 35, 36, 37, 41
- CHHIKARA, S., PAULOSE, B., WHITE, J. C. et DHANKHER, O. P. (2010). Understanding the physiological and molecular mechanism of persistent organic pollutant uptake and detoxification in cucurbit species (zucchini and squash). *Environmental science & technology*, 44(19):7295–7301. Publisher : ACS Publications. 15
- CHIOU, C. T., SHENG, G. et MANES, M. (2001). A Partition-Limited Model for the Plant Uptake of Organic Contaminants from Soil and Water. *Environmental Science & Technology*, 35(7):1437–1444. 13
- CLOSTRE, F., LETOURMY, P. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2015). Organochlorine (chlordecone) uptake by root vegetables. *Chemosphere*, 118:96–102. 38, 40
- CLOSTRE, F., LETOURMY, P. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2017). Soil thresholds and a decision tool to manage food safety of crops grown in chlordecone polluted soil in the French West Indies. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 223:357–366. 38

- CLOSTRE, F., LETOURMY, P., TURPIN, B., CARLES, C. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2014). Soil Type and Growing Conditions Influence Uptake and Translocation of Organochlorine (Chlordecone) by Cucurbitaceae Species. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(10). 00002. 38, 39
- COSTET, N., PELÉ, F., COMETS, E., ROUGET, F., MONFORT, C., BODEAU-LIVINEC, F., LINGANIZA, E. M., BATAILLE, H., KADHEL, P., MULTIGNER, L. et CORDIER, S. (2015). Perinatal exposure to chlordecone and infant growth. *Environmental Research*, 142:123–134. 31
- CUNNINGHAM, S. D., ANDERSON, T. A., SCHWAB, A. P. et HSU, F. C. (1996). Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. *Advances in agronomy*, 56(1):55–114. 13
- DALLAIRE, R., MUCKLE, G., ROUGET, F., KADHEL, P., BATAILLE, H., GULDNER, L., SEURIN, S., CHAJÈS, V., MONFORT, C., BOUCHER, O., THOMÉ, J. P., JACOBSON, S. W., MULTIGNER, L. et CORDIER, S. (2012). Cognitive, visual, and motor development of 7-month-old Guadeloupean infants exposed to chlordecone. *Environmental Research*, 118:79–85. 31
- DAWSON, G., WEIMER, W. et SHUPE, S. (1979). Kepone : a case study of a persistent material. *Water - American Institute of Chemical Engineers*, 75:366–374. 00022. :1979
- de WIT, C. A. (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46(5):583–624. 02204. 9
- de WIT, C. A., HERZKE, D. et VORKAMP, K. (2010). Brominated flame retardants in the Arctic environment — trends and new candidates. *Science of The Total Environment*, 408(15):2885–2918. 9
- DEREUMEAUX, C. et SAOUDI, A. (2018). Imprégnation de la population antillaise par la chlordécone et certains composés organochlorés en 2013-2014 : Étude Kannari. Rapport technique, Agence nationale de santé publique. 32, 33
- DEVAULT, D. A., LAPLANCHE, C., PASCALINE, H., BRISTEAU, S., MOUVET, C. et MACARIE, H. (2016). Natural transformation of chlordecone into 5b-hydrochlordecone in French West Indies soils : statistical evidence for investigating long-term persistence of organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, (1):81. 35, 36

- DILLING, W. L., BRAENDLIN, H. P. et MCBEE, E. T. (1967). Pentacyclodecane chemistry—II : Some reactions of dodecachloropentacyclo [5.3. 0.0. 2, 6.03, 9.04, 8] decane and related compounds. *Tetrahedron*, 23(3):1211–1224. Publisher : Elsevier. 33
- DOLFING, J., NOVAK, I., ARCHELAS, A. et MACARIE, H. (2012). Gibbs Free Energy of Formation of Chlordecone and Potential Degradation Products : Implications for Remediation Strategies and Environmental Fate. *Environmental Science & Technology*, 46(15):8131–8139. 00021. xiii, 35
- ECKER, S. et HORAK, O. (1994). Pathways of HCB-contamination oil pumpkin seeds. *Chemosphere*, 29(9-11):2135–2145. Publisher : Elsevier. 14
- EPSTEIN, S. S. (1978). Kepone-Hazard evaluation. *Science of The Total Environment*, 9(1): 1–62. 00036. 24
- FARISS, M. W., SMITH, J. D., BLANKE, R. V. et GUZELIAN, P. S. (1982). Convenient preparation of chlordecone alcohol (kepone alcohol) and its deuterated, tritiated and dechlorinated derivatives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30(1):185–187. Publisher : ACS Publications. 33
- FERNÁNDEZ-BAYO, J. D., SAISON, C., VOLTZ, M., DISKO, U., HOFMANN, D. et BERNS, A. E. (2013). Chlordecone fate and mineralisation in a tropical soil (andosol) microcosm under aerobic conditions. *Science of The Total Environment*, 463-464:395–403. 35
- GENT, M. P., PARRISH, Z. D. et WHITE, J. C. (2005). Nutrient uptake among subspecies of *Cucurbita pepo* L. is related to exudation of citric acid. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 130(5):782–788. Publisher : American Society for Horticultural Science. 14
- GENT, M. P., PARRISH, Z. D. et WHITE, J. C. (2006). Phyto-Extraction of Field-Weathered DDE by Subspecies of *Cucurbita* and Exudation of Citric Acid from Roots. *In Contaminated Soils, Sediments and Water*, pages 255–269. Springer. 14
- GENT, M. P., WHITE, J. C., PARRISH, Z. D., ISLEYEN, M., EITZER, B. D. et MATTINA, M. I. (2007). Uptake and translocation of p, p-dichlorodiphenyldichloroethylene supplied in hydroponics solution to *Cucurbita*. *Environmental Toxicology and Chemistry : An International Journal*, 26(12):2467–2475. Publisher : Wiley Online Library. 14, 40

- GOTO, J., IWABUCHI, A., YOSHIHARA, R., KODAMA, N., MATSUI, T., HIROTA, M., EUN, H. et INUI, H. (2019). Uptake mechanisms of polychlorinated biphenyls in *Cucurbita pepo* via xylem sap containing major latex-like proteins. *Environmental and Experimental Botany*, 162:399–405. 15
- GREENWOOD, S. J., RUTTER, A. et ZEEB, B. A. (2011). The Absorption and Translocation of Polychlorinated Biphenyl Congeners by *Cucurbita pepo* ssp *pepo*. *Environmental Science & Technology*, 45(15):6511–6516. 00000. 14
- GUO, Y. et KANNAN, K. (2015). Analytical Methods for the Measurement of Legacy and Emerging Persistent Organic Pollutants in Complex Sample Matrices. In *Comprehensive Analytical Chemistry*, volume 67, pages 1–56. Elsevier. xiii, 8
- HOWARD, P. H. (1991). *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data : For Organic Chemicals, Volume III Pesticides*. CRC Press. 01157. 20
- HOWARD, P. H. et MUIR, D. C. G. (2010). Identifying New Persistent and Bioaccumulative Organics Among Chemicals in Commerce. *Environmental Science & Technology*, 44(7): 2277–2285. 8
- HU, L., SUN, H., LI, R., ZHANG, L., WANG, S., SUI, X. et ZHANG, Z. (2011). Phloem unloading follows an extensive apoplasmic pathway in cucumber (*Cucumis sativus* L.) fruit from anthesis to marketable maturing stage. *Plant, Cell & Environment*, 34(11):1835–1848. 19
- HÜLSTER, A. et MARSCHNER, H. (1993). Transfer of PCDD/PCDF from contaminated soils to food and fodder crop plants. *Chemosphere*, 27(1):439–446. 14
- HÜLSTER, A., MUELLER, J. F. et MARSCHNER, H. (1994). Soil-Plant Transfer of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans to Vegetables of the Cucumber Family (*Cucurbitaceae*). *Environmental Science & Technology*, 28(6):1110–1115. 14, 40
- ISLEYEN, M. et SEVIM, P. (2012). Accumulation of weathered p, p-DDE in xylem sap of grafted watermelon. *International journal of phytoremediation*, 14(4):403–414. Publisher : Taylor & Francis. 15
- IWABUCHI, A., KATTE, N., SUWA, M., GOTO, J. et INUI, H. (2020). Factors regulating the differential uptake of persistent organic pollutants in cucurbits and non-cucurbits. *Journal of Plant Physiology*, 245:153094. 15

- JANNOYER, M., ACHARD, R., CATTAN, P. et CABIDOUCHE, Y.-M. (2009). A decision tool to manage food safety and cropping systems : Study case of pollyterd fields by the pop chlordecone in the French West Indies. 38
- JOLY, P.-B. (2010). La saga du chlordécone aux Antilles françaises Reconstruction chronologique 1968-2008. 00004. 21, 22, 23, 24
- KADHEL, P., MONFORT, C., COSTET, N., ROUGET, F., THOMÉ, J.-P., MULTIGNER, L. et CORDIER, S. (2014). Chlordecone exposure, length of gestation, and risk of preterm birth. *American Journal of Epidemiology*, 179(5):536–544. 31
- KENAGA, E. E. (1980). Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 4(1):26–38. 00260. 20
- KERMARREC, A. (1980). Niveau actuel de la contamination des chaînes biologiques en Guadeloupe : pesticides et métaux lourds. 00000. 22, 23
- KOCH, K. E. et AVIGNE, W. T. (1990). Postphloem, Nonvascular Transfer in Citrus : Kinetics, Metabolism, and Sugar Gradients. *Plant Physiology*, 93(4):1405–1416. 19
- LAGREGA, M. D., BUCKINGHAM, P. L. et EVANS, J. C. (2010). *Hazardous Waste Management : Second Edition*. Waveland Press. Google-Books-ID : NdYYAAAAQBAJ. 10
- LEGEAY, S., BILLAT, P.-A., CLERE, N., NESSLANY, F., BRISTEAU, S., FAURE, S. et MOUVET, C. (2017). Two dechlorinated chlordecone derivatives formed by in situ chemical reduction are devoid of genotoxicity and mutagenicity and have lower proangiogenic properties compared to the parent compound. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(15):14313–14323. Publisher : Springer. 34
- LEGOFF, L., DALI, O., D'CRUZ, S. C., SUGLIA, A., GELY-PERNOT, A., HÉMERY, C., KERNANEC, P.-Y., DEMMOUCHE, A., KERVARREC, C., TEVOSIAN, S., MULTIGNER, L. et SMAGULOVA, F. (2019). Ovarian dysfunction following prenatal exposure to an insecticide, chlordecone, associates with altered epigenetic features. *Epigenetics & Chromatin*, 12(1):29. 32
- LIBER, Y., MOURIER, B., MARCHAND, P., BICHON, E., PERRODIN, Y. et BEDELL, J.-P. (2019). Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River : Overview of ecotoxicological implications. *Science of The Total Environment*, 646:1037–1046. 27

- LISTE, H.-H. et ALEXANDER, M. (2000). Accumulation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere soil. *Chemosphere*, 40(1):11–14. Publisher : Elsevier. 13
- LOMHEIM, L., LAQUITAINE, L., RAMBINAISING, S., FLICK, R., STAROSTINE, A., JEAN-MARIUS, C., EDWARDS, E. A. et GASPARD, S. (2020). Evidence for extensive anaerobic dechlorination and transformation of the pesticide chlordecone (C10Cl10O) by indigenous microbes in microcosms from Guadeloupe soil. *PLOS ONE*, 15(4):e0231219. Publisher : Public Library of Science. 27, 38, 41
- LÉTONDOR, C. (2014). *Etude des mécanismes histologiques et physiologiques du transfert de la chlordécone (insecticide organochloré) dans les végétaux*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse. 00000. 11, 19, 21, 22
- LÉTONDOR, C., PASCAL-LORBER, S. et LAURENT, F. (2015). Uptake and distribution of chlordecone in radish : Different contamination routes in edible roots. *Chemosphere*, page 20. 00001. 39, 40
- MARTIN-LAURENT, E., SAHNOUN, M. M., MERLIN, C., VOLLMER, G. et LÜBKE, M. (2014). Detection and quantification of chlordecone in contaminated soils from the French West Indies by GC-MS using the ¹³C10-chlordecone stable isotope as a tracer. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(7):4928–4933. 00011. 35
- MATTINA, M. I., BERGER, W. A. et EITZER, B. D. (2007). Factors affecting the phytoaccumulation of weathered, soil-borne organic contaminants : analyses at the ex Planta and in Planta sides of the plant root. *Plant and soil*, 291(1-2):143–154. Publisher : Springer. 15
- MATTINA, M. J. I., IANNUCCI-BERGER, W. et DYKAS, L. (2000). Chlordane Uptake and Its Translocation in Food Crops. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5):1909–1915. 00121. 14, 39
- MATTINA, M. J. I., IANNUCCI-BERGER, W., DYKAS, L. et PARDUS, J. (1999). Impact of long-term weathering, mobility, and land use on chlordane residues in soil. *Environmental science & technology*, 33(14):2425–2431. Publisher : ACS Publications. 13
- MEHMANNAVAZ, R., PRASHER, S. O. et AHMAD, D. (2002). Rhizospheric effects of alfalfa on biotransformation of polychlorinated biphenyls in a contaminated soil augmented with *Sinorhizobium meliloti*. *Process Biochemistry*, 37(9):955–963. Publisher : Elsevier. 13

- MOUVET, C. et BRISTEAU, S. (2016). Comparaison du transfert sol-plantes entre la chlordecone et ses produits de dégradation formés par déchloration réductive | Chlordecone. Rapport technique, BRGM. 34, 38
- MOUVET, C., DICTOR, M.-C., BRISTEAU, S., BREEZE, D. et MERCIER, A. (2017). Remediation by chemical reduction in laboratory mesocosms of three chlordecone-contaminated tropical soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(33):25500–25512. 34, 41
- MULTIGNER, L., KADHEL, P., HUC-TERKI, E., THOME, J. P., JANKY, E. et AUGER, J. (2006). Exposure to Chlordecone and Male Fertility in Guadeloupe (French West Indies). *Epidemiology*, 17(6):S372. 32
- MULTIGNER, L., KADHEL, P., PASCAL, M., HUC-TERKI, E., KERCRET, H., MASSART, C., JANKY, E., AUGER, J. et JÉGOU, B. (2008). Parallel assessment of male reproductive function in workers and wild rats exposed to pesticides in banana plantations in Guadeloupe. *Environmental Health : A Global Access Science Source*, 7:40. 32
- MULTIGNER, L., NDONG, J. R., GIUSTI, A., ROMANA, M., DELACROIX-MAILLARD, H., CORDIER, S., JÉGOU, B., THOME, J. P. et BLANCHET, P. (2010). Chlordecone exposure and risk of prostate cancer. *Journal of Clinical Oncology : Official Journal of the American Society of Clinical Oncology*, 28(21):3457–3462. 00113. 30, 31
- NAM, K., CHUNG, N. et ALEXANDER, M. (1998). Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene. *Environmental Science & Technology*, 32(23):3785–3788. Publisher : ACS Publications. 13
- ORNDORFF, S. A. et COLWELL, R. R. (1980). Microbial transformation of kepone. *Applied and environmental microbiology*, 39(2):398–406. 00031. 35
- OTANI, T. et SEIKE, N. (2006). Comparative effects of rootstock and scion on dieldrin and endrin uptake by grafted cucumber (*Cucumis sativus*). *Journal of pesticide science*, 31(3):316–321. Publisher : Pesticide Science Society of Japan. 15
- PASCAL-LORBER, S., LÉTONDOR, C., LIBER, Y., JAMIN, E. L. et LAURENT, F. (2016). Chlordecone Transfer and Distribution in Maize Shoots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(2):409–415. 40, 41

- PROCACCIA, C., LE DEAUT, J.-Y. et Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et TECHNOLOGIQUES. (O.P.E.C.S.T.). ASSEMBLÉE NATIONALE. SÉNAT. PARIS, F (2009). *Les impacts de l'utilisation de la chlordécone et des pesticides aux Antilles : bilan et perspectives d'évolution (French)*. Sénat, Paris. 00000. 21, 23, 24
- RANGUIN, R., DURIMEL, A., KARIOUA, R. et GASPARD, S. (2017). Study of chlordecone desorption from activated carbons and subsequent dechlorination by reduced cobalamin. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(33):25488–25499. Publisher : Springer. 33
- ROBERTSON, B. K. et ALEXANDER, M. (1998). Sequestration of DDT and dieldrin in soil : Disappearance of acute toxicity but not the compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry : An International Journal*, 17(6):1034–1038. Publisher : Wiley Online Library. 13
- ROCHETTE, R., ANDRIEUX, P., BONNAL, V., ONAPIN, G. et ROBIN, N. (2017). Contamination des bassins versants de la Guadeloupe continentale par la chlordécone. Actualisation des connaissances et cartographie des zones à risque de contamination. Rapport technique, INRA-Cirad. 29
- RUAN, Y.-L. et PATRICK, J. W. (1995). The cellular pathway of postphloem sugar transport in developing tomato fruit. *Planta*, 196(3):434–444. 19
- SAUNDERS, L., KADHEL, P., COSTET, N., ROUGET, F., MONFORT, C., THOMÉ, J.-P., GULDNER, L., CORDIER, S. et MULTIGNER, L. (2014). Hypertensive disorders of pregnancy and gestational diabetes mellitus among French Caribbean women chronically exposed to chlordecone. *Environment International*, 68:171–176. 30
- SCHRAUZER, G. N. et KATZ, R. N. (1978). Reductive dechlorination and degradation of Mirex and Kepone with vitamin B12s. *Bioinorganic chemistry*, 9(2):123–142. Publisher : Elsevier. 33
- SICBALDI, F., SACCHI, G. A., TREVISAN, M. et DEL RE, A. A. (1997). Root uptake and xylem translocation of pesticides from different chemical classes. *Pesticide Science*, 50(2):111–119. Publisher : Wiley Online Library. 13
- SITTIG, M. (1980). Pesticide manufacturing and toxic materials control encyclopedia.

- Chemical technology review (USA)*. ISBN : 9780815508144 Publisher : Noyes Data Corporation. 33
- SNEGAROFF, J. (1977). Les résidus d'insecticides organochlorés dans les sols et les rivières de la région bananière de Guadeloupe. *26:251–268*. 22
- SOINE, W. H., FORREST, T. R. et SMITH, J. D. (1983). Thermal reduction of chlordecone in the presence of alcohol. *Journal of Chromatography A*, 281:95–99. Publisher : Elsevier. 33
- TRAPP, S., MATTHIES, M., SCHEUNERT, I. et TOPP, E. M. (1990). Modeling the bioconcentration of organic chemicals in plants. *Environmental science & technology*, 24(8):1246–1252. Publisher : ACS Publications. 12
- TRAPP, S. et MIGLIORANZA, K. S. B. (2001). Sorption of Lipophilic Organic Compounds to Wood and Implications for Their Environmental Fate. *Environmental Science & Technology*, 35(8):1561–1566. 19
- UNEP (2006). Rapport du comité d'étude des polluants organiques persistants sur les travaux de sa deuxième réunion : descriptif des risques liés au chlordécone. 00000. 20
- VILARDEBO, M. A., BEUGNON, M., MELIN, P., LECOQ, J. et AUBERT, B. (1974). Chlordecone et autres insecticides dans la lutte contre le charançon du bananier *Cosmopolites sordidus* GERM. *Fruits*, 29(4):267–278. 00000. 22, 23
- WANG, X., WHITE, J. C., GENT, M. P., IANNUCCI-BERGER, W., EITZER, B. D. et MATTINA, M. I. (2004). Phytoextraction of weathered p, p-DDE by zucchini (*Cucurbita pepo*) and cucumber (*Cucumis sativus*) under different cultivation conditions. *International journal of phytoremediation*, 6(4):363–385. Publisher : Taylor & Francis. 14
- WHITE, J. C. (2002). Differential bioavailability of field-weathered p, p-DDE to plants of the *Cucurbita* and *Cucumis* genera. *Chemosphere*, 49(2):143–152. Publisher : Elsevier. 14, 39
- WHITE, J. C. (2009). Optimizing planting density for p, p-DDE phytoextraction by *Cucurbita pepo*. *Environmental Engineering Science*, 26(2):369–376. Publisher : Mary Ann Liebert, Inc. 2 Madison Avenue Larchmont, NY 10538 USA. 14

- WHITE, J. C., PARRISH, Z. D., ISLEYEN, M., GENT, M. P., IANNUCCI-BERGER, W., EITZER, B. D., KELSEY, J. W. et MATTINA, M. I. (2006). Influence of citric acid amendments on the availability of weathered PCBs to plant and earthworm species. *International journal of phytoremediation*, 8(1):63–79. Publisher : Taylor & Francis. 14
- WHITE, J. C., WANG, X., GENT, M. P., IANNUCCI-BERGER, W., EITZER, B. D., SCHULTES, N. P., ARIENZO, M. et MATTINA, M. I. (2003). Subspecies-Level Variation in the Phytoextraction of Weathered p, p ‘-DDE by Cucurbita pepo. *Environmental science & technology*, 37(19):4368–4373. Publisher : ACS Publications. 14
- WILSON, N. K. et ZEHR, R. D. (1979). Structures of some kepone photoproducts and related chlorinated pentacyclodecanes by carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance. *The Journal of Organic Chemistry*, 44(8):1278–1282. Publisher : ACS Publications. 33
- WOIGNIER, T., CLOSTRE, F., FERNANDES, P., SOLER, A., RANGON, L., SASTRE-CONDE, M. I. et JANNOYER, M. L. (2018). The pesticide chlordecone is trapped in the tortuous mesoporosity of allophane clays. *Environmental Science and Pollution Research International*, 25(22):21350–21361. 24
- WOIGNIER, T., FERNANDES, P., SOLER, A., CLOSTRE, F., CARLES, C., RANGON, L. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2013). Soil microstructure and organic matter : Keys for chlordecone sequestration. *Journal of Hazardous Materials*, 262:357–364. 38
- WU, G.-L., ZHANG, X.-Y., ZHANG, L.-Y., PAN, Q.-H., SHEN, Y.-Y. et ZHANG, D.-P. (2004). Phloem Unloading in Developing Walnut Fruit is Symplasmic in the Seed Pericarp and Apoplasmic in the Fleshy Pericarp. *Plant and Cell Physiology*, 45(10):1461–1470. 19
- ZHANG, L.-Y., PENG, Y.-B., PELLESCI-TRAVIER, S., FAN, Y., LU, Y.-F., LU, Y.-M., GAO, X.-P., SHEN, Y.-Y., DELROT, S. et ZHANG, D.-P. (2004). Evidence for Apoplasmic Phloem Unloading in Developing Apple Fruit. *Plant Physiology*, 135(1):574–586. 19
- ZHANG, X.-Y., WANG, X.-L., WANG, X.-F., XIA, G.-H., PAN, Q.-H., FAN, R.-C., WU, F.-Q., YU, X.-C. et ZHANG, D.-P. (2006). A Shift of Phloem Unloading from Symplasmic to Apoplasmic Pathway Is Involved in Developmental Onset of Ripening in Grape Berry. *Plant Physiology*, 142(1):220–232. 19

Bibliographie du chapitre 2

- AL FADIL, T. A., JAUNEAU, A., MARTINEZ, Y., RICKAUER, M. et DECHAMP-GUILLAUME, G. (2009). Characterisation of sunflower root colonisation by *Phoma macdonaldii*. *European Journal of Plant Pathology*, 124(1):93–103. 87
- CABIDOUCHE, Y.-M., JANNOYER, M. et VANNIÈRE, H. (2006). Conclusions du Groupe d'étude et de prospective. Pollution par les organochlorés aux Antilles : aspects agronomiques. 45
- COÏC, Y. et LESAIN, C. (1975). La nutrition minérale et en eau des plantes en horticulture avancée. *Le document technique de la SCPA*, 23:1–22. 70, 72
- GANNA, K. et BROU, G. (2018). *Introduction à la modélisation par équations structurales : Manuel pratique avec lavaan*. ISTE Group. Google-Books-ID : h4JIDwAAQBAJ. 82
- KHAN, S., AFZAL, M., IQBAL, S., MIRZA, M. S. et KHAN, Q. M. (2013). Inoculum pretreatment affects bacterial survival, activity and catabolic gene expression during phytoremediation of diesel contaminated soil. *Chemosphere*, 91(5):663–668. 44
- LU, H., SUN, J. et ZHU, L. (2017). The role of artificial root exudate components in facilitating the degradation of pyrene in soil. *Scientific Reports*, 7(1):1–10. 44
- LÉTONDOR, C., PASCAL-LORBER, S. et LAURENT, F. (2015). Uptake and distribution of chlordecone in radish : Different contamination routes in edible roots. *Chemosphere*, page 20. 00001. 44
- PASCAL-LORBER, S., LÉTONDOR, C., LIBER, Y., JAMIN, E. L. et LAURENT, F. (2016). Chlordecone Transfer and Distribution in Maize Shoots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(2):409–415. 44

- PETERSON, C. A. et ENSTONE, D. E. (1996). Functions of passage cells in the endodermis and exodermis of roots. *Physiologia Plantarum*, 97(3):592–598. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1399-3054.1996.tb00520.x>. 90
- RITZ, C., BATY, F., STREIBIG, J. C. et GERHARD, D. (2015). Dose-Response Analysis Using R. *PLoS ONE*, 10(12). 73
- SHARMA, B., DANGI, A. K. et SHUKLA, P. (2018). Contemporary enzyme based technologies for bioremediation : A review. *Journal of Environmental Management*, 210:10–22. 44
- YADVINDER-SINGH, KUKAL, S. S., JAT, M. L. et SIDHU, H. S. (2014). Chapter Four - Improving Water Productivity of Wheat-Based Cropping Systems in South Asia for Sustained Productivity. In SPARKS, D., éditeur : *Advances in Agronomy*, volume 127, pages 157–258. Academic Press. 44
- YIN, X., GOUDRIAAN, J., LANTINGA, E. A., VOS, J. et SPIERTZ, H. J. (2003). A flexible sigmoid function of determinate growth. *Annals of Botany*, 91(3):361–371. 75, 76

Bibliographie du chapitre 3

- ANDEREGG, B. N. et LICHTENSTEIN, E. P. (1981). A comparative study of water transpiration and the uptake and metabolism of [14C]phorate by C3 and C4 plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29(4):733–738. 101
- BASSHAM, J. A. et CALVIN, M. (1960). The path of carbon in photosynthesis. In PIRSON, A., éditeur : *Die CO₂-Assimilation / The Assimilation of Carbon Dioxide : In 2 Teilen / 2 Parts*, Handbuch der Pflanzenphysiologie / Encyclopedia of Plant Physiology, pages 884–922. Springer, Berlin, Heidelberg. 100
- BLANQUET, P., SILVA, L., CATRICE, O., BRUAND, C., CARVALHO, H. et MEILHOC, E. (2015). Sinorhizobium meliloti Controls Nitric Oxide-Mediated Post-Translational Modification of a Medicago truncatula Nodule Protein. *Molecular plant-microbe interactions : MPMI*, 28(12):1353–1363. 109
- CABIDOCHÉ, Y.-M., JANNOYER, M. et VANNIÈRE, H. (2006). Conclusions du Groupe d'étude et de prospective. Pollution par les organochlorés aux Antilles : aspects agronomiques. 107, 113, 125
- CABIDOCHÉ, Y. M. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2012). Contamination of Harvested Organs in Root Crops Grown on Chlordecone-Polluted Soils. *Pedosphere*, 22(4):562–571. 113, 123
- CLOSTRE, F., LETOURMY, P. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2017). Soil thresholds and a decision tool to manage food safety of crops grown in chlordecone polluted soil in the French West Indies. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 223:357–366. 125
- CLOSTRE, F., LETOURMY, P., TURPIN, B., CARLES, C. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2014a). Soil Type and Growing Conditions Influence Uptake and Translocation of Organochlorine (Chlordecone) by Cucurbitaceae Species. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(10). 00002. 125

- CLOSTRE, E., WOIGNIER, T., RANGON, L., FERNANDES, P., SOLER, A. et LESUEUR-JANNOYER, M. (2014b). Field validation of chlordecone soil sequestration by organic matter addition. *Journal of Soils and Sediments*, 14(1):23–33. 113
- COLLAS, C., MAHIEU, M., TRICHEUR, A., CRINI, N., BADOT, P.-M., ARCHIMÈDE, H., RYCHEN, G., FEIDT, C. et JURJANZ, S. (2019). Cattle exposure to chlordecone through soil intake. The case-study of tropical grazing practices in the French West Indies. *The Science of the Total Environment*, 668:161–170. 140
- DEBUICHE, J.-P., GAUSSOT, M., CHAPERON, P. et COLMET-DAAGE, F. (1981). Carte des sols n°2838. (IN) Les ressources en eau de surface de la Guadeloupe : figures - annexes / dressé par P. Chaperon ; d'après carte des sols de F. Colmet Daage. 105
- DOLFING, J., NOVAK, I., ARCHELAS, A. et MACARIE, H. (2012). Gibbs Free Energy of Formation of Chlordecone and Potential Degradation Products : Implications for Remediation Strategies and Environmental Fate. *Environmental Science & Technology*, 46(15):8131–8139. 00021. 109
- DOREL, M., ROGER-ESTRADE, J., MANICHON, H. et DELVAUX, B. (2000). Porosity and soil water properties of Caribbean volcanic ash soils. *Soil Use and Management*, 16(2):133–140. 105, 106
- ESCOFIER, B. et PAGÈS, J. (2008). *Analyses factorielles simples et multiples. Objectifs méthodes et interprétation*. Sciences Sup. Dunod. 114, 115
- FOURNET, J. (2002). *Flore illustrée des phanérogames de Guadeloupe et de Martinique*. CIRAD. 97, 101, 102, 125
- FOURNIER, A., FEIDT, C., LASTEL, M.-L., ARCHIMEDE, H., THOME, J.-P., MAHIEU, M. et RYCHEN, G. (2017). Toxicokinetics of chlordecone in goats : Implications for risk management in French West Indies. *Chemosphere*, 171:564–570. 140
- HUEMMRICH, K. F., CAMPBELL, P. E., VOORHIES, S. K., LANDIS, D. R. et MIDDLETON, E. M. (2018). Describing prairie C4 plant species area coverage using hyperspectral reflectance. *International Journal of Remote Sensing*, 39(23):8615–8626. 101
- JAEGER, N., BESAURY, L., RÖHLING, A. N., KOCH, F., DELORT, A.-M., GASC, C., GREULE, M., KOLB, S., NADALIG, T. et PEYRET, P. (2018). Chloromethane formation and degradation in the fern phyllosphere. *Science of the Total Environment*, 634:1278–1287. 108

- JURJANZ, S., COLLAS, C., LASTEL, M. L., GODARD, X., ARCHIMÈDE, H., RYCHEN, G., MAHIEU, M. et FEIDT, C. (2017). Evaluation of soil intake by growing Creole young bulls in common grazing systems in humid tropical conditions. *Animal : An International Journal of Animal Bioscience*, 11(8):1363–1371. 140, 142
- JURJANZ, S., JONDREVILLE, C., MAHIEU, M., FOURNIER, A., ARCHIMÈDE, H., RYCHEN, G. et FEIDT, C. (2014). Relative bioavailability of soil-bound chlordecone in growing lambs. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(5):911–917. 140
- KIRKHAM, M. B. (2005). WATER-USE EFFICIENCY. In HILLEL, D., éditeur : *Encyclopedia of Soils in the Environment*, pages 315–322. Elsevier, Oxford. 106
- LAZRAK, E. G. (2005). *Devenir du cadusafos sur des sols volcaniques de Guadeloupe sous culture bananière*. thesis, INPL. 106
- LAZZERI, Y. et MOUHOUD, E. M. (2011). Prospective territoriale en terre de développement durable : une application à la région Guadeloupe. *Études caribéennes*, (16). 125
- LEWIS, F. I. et MCCORMICK, B. J. J. (2012). Revealing the complexity of health determinants in resource-poor settings. *American Journal of Epidemiology*, 176(11):1051–1059. 125
- LÉGÈRE, A. et SAMSON, N. (2004). Tillage and Weed Management Effects on Weeds in Barley-Red Clover Cropping Systems. *Weed Science*, 52(5):881–885. 146
- MACLACHLAN, D. J. (2011). Estimating the transfer of contaminants in animal feedstuffs to livestock tissues, milk and eggs : a review. *Animal Production Science*, 51(12):1067–1078. 108
- MAHIEU, M., COLLAS, C., JURJANZ, S., TOURNEBIZE, R., LIBER, Y., LAURENT, F., BEDELL, J.-P., RYCHEN, G., FEIDT, C. et ARCHIMÈDE, H. (2018). Évaluation de l'exposition des ruminants au pâturage. Colloque scientifique et d'information sur la pollution par la CHLORDECONE, Schoelcher, Martinique & Gosier, Guadeloupe, 16-19 Octobre 2018. *In ResearchGate*, Schoelcher, Martinique. 141
- MASSON-BOIVIN, C. et SACHS, J. L. (2018). Symbiotic nitrogen fixation by rhizobia—the roots of a success story. *Current Opinion in Plant Biology*, 44:7–15. 109
- MOROT-GAUDRY, J.-F. (1997). *Assimilation de l'azote chez les plantes : aspects physiologique, biochimique et moléculaire*. Editions Quae. 109

- MOUVET, C. et BRISTEAU, S. (2016). Comparaison du transfert sol-plantes entre la chlorodécone et ses produits de dégration formés par déchloration réductive | Chlordecone. Rapport technique, BRGM. 108
- NASH, D., RIFFKIN, P., HARRIS, R., BLACKBURN, A., NICHOLSON, C. et McDONALD, M. (2013). Modelling gross margins and potential N exports from cropland in south-eastern Australia. *European Journal of Agronomy*, 47:23–32. 125
- NELDNER, V. J., KIRKWOOD, A. B. et COLLYER, B. S. (2004). Optimum time for sampling floristic diversity in tropical eucalypt woodlands of northern Queensland. *The Rangeland Journal*, 26(2):190–203. 96
- PASCAL-LORBER, S., LÉTONDOR, C., LIBER, Y., JAMIN, E. L. et LAURENT, F. (2016). Chlordecone Transfer and Distribution in Maize Shoots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(2):409–415. 140
- RAMÍREZ, N., DEZZEO, N. et CHACÓN, N. (2007). Floristic composition, plant species abundance, and soil properties of montane savannas in the Gran Sabana, Venezuela. *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 202(4):316–327. 102
- SAMSØE-PETERSEN, L., LARSEN, E. H., LARSEN, P. B. et BRUUN, P. (2002). Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils. *Environmental Science & Technology*, 36(14):3057–3063. 113
- WUOSMAA, A. M. et HAGER, L. P. (1990). Methyl chloride transferase : a carbocation route for biosynthesis of halometabolites. *Science (New York, N.Y.)*, 249(4965):160–162. 108
- YOKOUCHI, Y., IKEDA, M., INUZUKA, Y. et YUKAWA, T. (2002). Strong emission of methyl chloride from tropical plants. *Nature*, 416(6877):163–165. 108

Annexe A

Annexes

A.1 Suivi des POPs dans l'environnement : exemple du bassin versant Rhône-Alpin

Les POPs sont des molécules toxiques issus des activités agricoles et industrielles. Ils présentent un risque pour la santé des organismes qui vivent dans les milieux où ils s'accumulent. Le suivi du rejet de ces contaminants est donc indispensable, d'une part pour s'assurer du respect de la réglementation interdisant leur émission, d'autre part pour évaluer le niveau de risque encouru par les différents écosystèmes. Des innovations techniques ont permis d'assurer ce suivi à l'échelle de l'atmosphère, des océans voir du biotope arctique. En revanche, ce suivi est plus difficile à réaliser dans un milieu hétérogène, comme dans le cas d'un bassin versant où les compartiments environnementaux sont multiples. En milieu continental, les polluants sont drainés vers les exutoires et s'accumulent dans les sédiments qui deviennent des réservoirs de la contamination. Les pesticides organochlorés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés et les retardateurs de flamme bromés sont les POPs les plus largement émis dans l'environnement. La production et l'usage de ces molécules ont été interdites au cours du temps. Dès les années 70 pour le DDT et en 1987 pour les PCB et par la convention de Stockholm en 2004 et en 2009 pour les pesticides organochlorés. En 2004, 2008 et 2015, les quatre principales formulations de retardateurs de flamme bromé ou *Brominated Flame Retardants* (BFR) étaient également mises au ban. A travers l'étude des sédiments du Rhône, en France, nous avons proposé une méthode de suivi du rejet de ces contaminants. A partir de prélèvements effectués sur des carottes sédimentaires radiodatées, nous avons recherché 8 polybromodiphényléthers (PBDEs) indicateurs, les isomères α , β et γ de l'hexabromocyclododécane (HBCD), 12 polychlorobiphényles (PCBs) dioxine-like, 6 PCB indicateurs non dioxine-like, 7 polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDDs), 10 dibenzofuranes (PCDFs) et 7 congénères de pesticides organochlorés dont la chlordécone.



Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River: Overview of ecotoxicological implications

Yohan Liber^a, Brice Mourier^{a,*}, Philippe Marchand^b, Emmanuelle Bichon^b, Yves Perrodin^a, Jean-Philippe Bedell^a

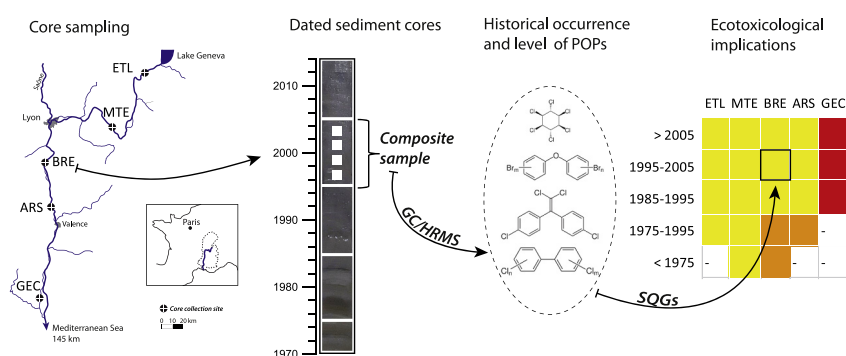
^a Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, ENTPE, UMR5023 LEHNA, F-69518 Vaulx-en-Velin, France

^b LUNAM Université, Oniris, Laboratoire d'Etude des Résidus et Contaminants dans les Aliments (LABERCA), UMR INRA 1329, F-44307 Nantes, France

HIGHLIGHTS

- Three families of POPs were analysed in composite samples from five sediment cores.
- POPs concentrations in sediments increase in a downstream direction.
- Compositional differences among POPs are identified between sites.
- Recent DDT inputs are revealed downstream from 2005 onwards.
- Four out of ten time windows are considered to be at risk for wildlife and humans.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 March 2018

Received in revised form 19 July 2018

Accepted 24 July 2018

Available online 25 July 2018

Keywords:

Brominated flame retardants

Organochlorine pesticides

Polychlorinated compounds

Sediment cores

Sediment quality guidelines

Rhône River

ABSTRACT

Twenty-one sediment samples were taken from five dated sediment cores collected along the Rhône River from 2008 to 2011. A total of 17 polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs), 7 polychlorinated biphenyls (PCBs), 8 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), 3 polybrominated biphenyls (PBBs), 3 hexabromocyclododecanes (HBCD) and 31 organochlorine pesticides (OCPs) were investigated to provide information on deposition dynamics in time and space, but also regarding the ecotoxicological risks associated with these contaminants. Median concentrations of total PBDEs are nine times lower than the levels of total PCBs along the entire studied stretch of the Rhône River. The results show that total PBDEs concentrations range from 0.06 to 239 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW with a median value of 3.81 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW and a maximum concentration measured in the years 2000s. These maximum concentrations are identical to those measured for total PCBs at the end of the 1990s, but show a different pattern of distribution. Abnormal dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) levels were also detected in the downstream section of the river, with a peak concentration of 147.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW measured at the GEC site from 2005 onwards. Analyses of the enantiomeric fractions reveal a fresh input resulting from a technical formulation. Sediments from the core sampled at the most downstream site (GEC) are found to be highly toxic to organisms living nearby, particularly because of the total PCDD/Fs, DDE and DDT levels. In addition, based on available sediment quality guidelines, there may be a potential bioaccumulation risk for humans not only for these three compounds of concern but also for total PCBs and 7 out of the 8 analysed PBDEs.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author at: UMR 5023 LEHNA-IPE, ENTPE, 3, rue Maurice Audin, F-69518 Vaulx-en-Velin, France.

E-mail address: brice.mourier@entpe.fr (B. Mourier).

1. Introduction

Sediments are an important reservoir for toxic and hydrophobic pollutants, such as polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorodibenzodioxins (PCDDs), furans (PCDFs), brominated flame retardants (BFRs), organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Bigus et al., 2014). Such persistent organic pollutants (POPs), which are currently banned or restricted, are well known to be ubiquitous in the environment and hazardous to ecological and human health. These substances, being mainly of anthropogenic origin, are released into the environment over time by emissions from diffuse (area source) or point sources, and are then subject to long-range transport by water (Guan et al., 2009), air (Dvorska et al., 2009) or by biomagnification in trophic chains (Kallenborn and Blais, 2015). Due to their high hydrophobicity, POPs can bind strongly to particulate matter. Sediments therefore are the primary reservoir of POPs in aquatic systems. When sequestered in sediments, POPs can be removed from the water cycle for long periods. However, if sediments are remobilized, they can be reintroduced into the ecosystem and the food chain, potentially becoming a source of local or even global contamination (Ritter et al., 1995; Guigue et al., 2017). Therefore, historical, current and projected data of sediment contamination by these compounds are of great importance. These data are also essential for assessing the resilience of rivers affected directly or indirectly by contamination, as well as the effectiveness of regulatory policies over time.

In the Rhône River, the scarcity of POPs sediment data and ecotoxicological studies is highlighted by a synthesis of data collected from surface sediments between 2006 and 2011 (Noars and Bourg, 2013). Since then, an extensive assessment of contamination by PCBs, PCDDs and PCDFs in freshwater fishes and surface sediments from the Rhône River was carried out. This led to the implementation of local sediment quality guidelines corresponding to the regulatory fish consumption limit (Babut et al., 2012). Little research has been performed on sediment contamination by BFRs and OCPs. OCPs such as hexachlorocyclohexanes (HCHs) and dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) are detected in sediment surface samples, but no clear trends are observed due to the restricted temporal and spatial distributions of the sampling.

Over the last few decades, the use of dated sediment cores has allowed the *a posteriori* assessment of contamination trends on a multi-decadal time scale. The research conducted on fluvial sediment cores in the Rhône shows that the rapid increase in PCBs concentrations between 1990 and 2000 has now started to level off. Ten PCDF and seven PCDD congeners have been quantified in a series of sediment cores also from this river basin (Van Metre et al., 2015). This approach was successfully developed for POPs in sediments from other rivers such as the Old Yellow River estuary in China (Da et al., 2014), the Brisbane river in Australia (Amin et al., 2017), the Elbe river in Germany (Götz et al., 2017), the Svatka River in the Czech Republic (Francù et al., 2010), Scheldt river in Belgium (Covaci et al., 2005) and the Seine river (Lorgeoux et al., 2016) in France. Using dated sediments to assess the ecotoxicological risks arising from anthropogenic pollutants is far less common and could improve management practices and ongoing strategies by providing the critical long-term perspective that is largely absent in this field (Korosi et al., 2017). Nevertheless, there is still a lack of ecotoxicological knowledge to define sediment-quality guidelines (SQGs) for recently banned POPs such as PBDEs or HBCD.

The Rhône Sediment Observatory (OSR) was set up to generate, compile, and analyse observations on sediment and associated contaminant loads and inventories in the Rhône River. In partial fulfillment of this objective, we measured the concentrations of POPs on 21 dated sediment samples selected from a sample bank set up within the OSR. These sediments correspond to composite samples taken from five sediment cores collected in backwater areas of the Rhône River. Three families of POPs are investigated here: 24 polychlorinated compounds, 14 brominated flame retardants and 31 organochlorine pesticides. These sediments are also analysed for PCBs and PCDD/Fs in a comparison

with previous results published for these compounds. Our aim is to study the occurrence, historical levels and distribution of the 69 POPs in the selected samples. Then, we compare the results with the international literature and discuss their ecotoxicological implications according to SQGs.

2. Material and methods

2.1. Studied sites, sample selection and preparation

The selected samples come from sediment cores collected between May 2008 and February 2011 at five sites spread over a 354 km-long stretch of the Rhône River. These coring sites are located in backwater areas naturally protected from the fluctuating water levels of the Rhône, and which favor the continuous deposition of sediments over a multi-decadal time scale. The two farthest upstream sites, Les Etournels (ETL) and La Morte (MTE), are in a relatively non-industrialized part of the Rhône River (Table 1). The three other sites, Ile du Beurre (BRE), Arras (ARS) and Grange Ecrasée (GEC) are located downstream from the Lyon metropolitan area and along the industrial corridor that extends to the south of the city. BRE is located downstream from the confluence with the Saône and Gier rivers. The southernmost site (GEC) is located downstream of the confluence with the Isère River. In the following, ETL and MTE are referred to as upstream sites whereas BRE, ARS and GEC are referred to as downstream sites. The sediment cores taken from these sites are fully described, characterized and dated in Desmet et al. (2012) and Mourier et al. (2014). The time-intervals of sedimentary deposition are estimated primarily by measuring radionuclide activities, while fluctuations of grain-size distribution are used to indicate major changes in hydrodynamic regime (floods, variations in hydraulic connection). Average sedimentation rates range from 1.5 to 4.1 cm·yr⁻¹ (Table 1), which allows retro-observations at a multi-decadal time scale (e.g., 25–40 years).

Immediately after the opening of the cores, sub-samples of bulk sediment were taken at 1-cm intervals, freeze-dried in an overpressure room, packaged in amber glass vials and stored in the sample bank. In the present study, we measured POPs concentrations on composite samples made up by pooling 1-cm sub-samples of equivalent mass. Each composite sample corresponds to a time-window of 5 to 10 yr of sedimentation, so each core is represented by 3 to 5 composite samples. Because the sediment accumulation rate is not constant (Table 1), the number of 1-cm sub-samples required to make up a composite sample varies from one core to another. Once collected in the bank, the sample were sieved at 63 µm, weighed and mixed to homogenize the composite samples. In this way, we prepared 21 samples corresponding to a maximum of five time-windows per core: <1975, 1975–1985, 1985–1995, 1995–2005, >2005. They were sent to the LABERCA laboratory (Nantes, FRANCE) for POPs analysis.

2.2. Sediment analysis

2.2.1. Analysed compounds and reagents

Twenty-four polychlorinated compounds (PCs), 14 brominated flame retardants (BFRs) and 31 organochlorine pesticides (OCPs) were targeted in the 21 composite samples. Seven PCB indicator congeners (\sum PCBi) were analysed in this study, being characterized as either dioxin-like, such as PCB 118, or non-dioxin like, such as PCB #28, 52, 101, 138, 153 and 180. The PCDDs were targeted by analysing seven congeners (2.3.7.8 TCDD, 1.2.3.7.8 PeCDD, 1.2.3.4.7.8 HxCDD, 1.2.3.6.7.8 HxCDD, 1.2.3.7.8.9 HxCDD, 1.2.3.4.6.7.8 HpCDD and OCDD) and the PCDFs by analysing ten congeners (2.3.7.8 TCDF, 1.2.3.7.8 PeCDF, 2.3.4.7.8 PeCDF, 1.2.3.4.7.8 HxCDF, 1.2.3.6.7.8 HxCDF, 1.2.3.7.8.9 HxCDF, 2.3.4.6.7.8 HxCDF, 1.2.3.4.6.7.8 HpCDF, 1.2.3.4.7.8.9 HpCDF and OCDF). The above pollutant substances are often the object of regulatory actions (Commission Directive 2006/13/EC).

Table 1

Location of sampling sites, characteristics of sediment cores, statistical parameters (median [first quartile, third quartile]) for total organic carbon (TOC) and grain-size data (<63 μm , i.e. silt and clay taken together, referred to here as fine fraction) and mean sediment accumulation rate.

Sediment core ID	X	Y	Distance from outlet of Lake Geneva (km)	Core length (cm)	Estimated time window of the core	TOC	Fine fraction	Average sediment accumulation rate
	(Latitude)	(Longitude)				(wt%)	(%)	($\text{cm}\cdot\text{yr}^{-1}$)
ETL 10-02	5.935603	46.131889	23	98	2010–1979	0.82 [0.55; 0.98]	73.0 [66.8; 79.4]	2.4
MTE 08-03	5.554050	45.701586	104	69	2008–1963	3.33 [2.52; 4.43]	81.8 [78.4; 89.1]	1.5
BRE 08-03	4.782072	45.476389	222	98	2008–1968	1.17 [1.01; 1.39]	56.9 [41.8; 83.9]	2.9
ARS 10-02	4.807308	45.132542	263	135	2010–1977	1.92 [1.68; 2.18]	91.0 [89.4; 93.1]	4.1
GEC 11-04	4.655806	44.390028	354	100	2011–1986	1.30 [1.15; 1.56]	82.1 [72.9; 90.7]	4.0

For the BFRs, we used three PBBs (PBB #52, 101 and 153) and the three HBCDs (isomers α , β and γ). The eight targeted PBDE congeners are as follows: seven indicator PBDEs (#28, 47, 99, 100, 153, 154, and 183) represent the main constituents of Penta and Octa-BDE commercial formulations, while PBDE 209 is the main constituent of the Deca-BDE commercial formulation.

Analyses were focused on 31 OCPs, including Pentachlorobenzene (PeCB), Hexachlorobenzene (HCB), the α , β , δ and γ isomers of Hexachlorocyclohexane (HCH), Heptachlor, the cis and trans isomers of Heptachlor epoxide, the cis and trans isomers of Nonachlor, Oxylchlorane, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Endrin aldehyde and Endrin ketone, as well as the α and δ isomers of Chlordane, the α and β isomers of Endosulfan, Endosulfan sulphate, Metoxychlor, Mirex, Chlordecone, the *op'* and *pp'* isomers of DDT, DDD (dichlorodiphenyldichloroethane) and DDE (dichlorodiphenyldichloroethylene). Each OCP was monitored with its corresponding ^{13}C labelled homologue compound, used as internal standard.

The native compounds targeted in the sediment matrix as well as their associated internal standards were obtained from Promochem (Molsheim, France) and BCP Instruments (Lyon, France). In the following, interpretations are based on the total of all isomers, denoted by the symbol " Σ ". When the interpretation refers to indicator congeners, we adopt the following notation: ΣPBDEi or ΣPCBi (see above). For PBDEs, when PBDE 209 is included in the analysis, the notation changes to " ΣPBDEs ". In the same way, ΣHCH designates the total of all hexachlorocyclohexane isomers while the abbreviation $\gamma\text{-HCH}$ is used to designate the insecticide lindane.

2.2.2. Sample preparation procedure

2 g of sediment were placed in an extraction cell for POPs extraction. ASE (Accelerated Solvent Extraction) was performed using a Dionex ASE 300 type extractor. A mixture of toluene/acetone solvent [70/30, v/v] was injected into the cell at a pressure of 100 bar and a temperature of 120 °C. Three cycles of injections of 5 min each were carried out to extract all the apolar compounds. The extracted organic phase was dried in a rotary evaporator (Buchī R200), weighed and then dissolved in 15 mL hexane. The various ^{13}C -labelled internal standards were added to the organic phase once extracted. Three steps of purification were then carried out, using successively acidic silica, Florisil® and celite/carbon columns. The interfering compounds were removed on the first silica gel column activated with sulfuric acid. PCBs and PBDEs were purified on the second Florisil® column. The separation of coplanar (non-ortho) PCBs from non-planar PCBs and PBDEs was performed on a mixture of Florisil®/Carbopack C/Celite 545 activated overnight at 130 °C. Before evaporation to dryness under a gentle stream of nitrogen, recovery standards, i.e.; $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB #111 for PCBs and $^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE #139 for PBDEs were respectively added at 400 pg and 1 ng to the final purified extracts for signal correction. The extracts were made up in a final volume of 20 and 50 μL toluene for analysis of coplanar PCBs and non-coplanar PCBs with PBDEs, respectively.

For OCPs, after extraction, an equivalent of 0.5 g of sample was purified by gel permeation chromatography on an Alliance system (e2695-Waters). The phase used was Bio-Beads S- \times 3 and OCPs were collected between 19 and 39 min using ethyl acetate/cyclohexane (50/50; v/v).

2.2.3. GC/HRMS measurements

Polychlorinated compounds, BFRs and OCPs analyses were carried out by gas chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry (GC/HRMS) using an 7890A gas chromatograph (Agilent) coupled with a JEOL JMS 700D or a JMS 800D double-sector high resolution mass spectrometer (JEOL, Tokyo, Japan). The system was fitted with a HT8PCB capillary column (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) for PCBs and OCPs, with a DB5MS (J&W) capillary column (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) for PCDD/Fs, PBDEs, PBBs and HBCD, and with a RTX1614 capillary column (15 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) for PBDE 209. Injection was carried out in splitless mode and helium was used as a carrier gas (1 mL/min). The injection volume was 2 μL . The GC program for PCBs and OCPs was: 1 min at 120 °C, 20 °C/min to 200 °C, 3 °C/min to 260.5 °C and 30 °C/min to 330 °C and held for 3.5 min. For PBDEs and PBBs, the program was: 2 min at 120 °C, 10 °C/min to 215 °C, 3 °C/min to 270 °C, 30 °C/min to 330 °C and held for 3.5 min. For PCDD/Fs and HBCD, the program was: 3 min at 120 °C, 20 °C/min to 170 °C, 3 °C/min to 260.5 °C and 25 °C/min to 300 °C and held for 5 min. Finally, the following program was used for PBDE 209: 1 min at 180 °C, 20 °C/min to 280 °C and 3 °C/min to 260.5 °C. The mass spectrometer resolution was set up at 10,000 (FWHM) and the spectrometric signals were recorded in Single Ion Monitoring (SIM) mode while focusing on two abundant ions selected in the molecular ion isotopic pattern. Ionization was achieved in electron ionization mode (40 eV electron energy). The signals obtained were integrated by JEOL DioK software (v.4).

2.2.4. Quality assurance/quality control

A procedural blank (consisting of a sodium sulfate and celite matrix treated with the same SOP as the sediment samples) and an internal quality control (QC) standard were included in each batch of ten samples. The associated in-house charts are in accordance with the acceptable limits fixed for these QC runs, i.e. set at $\pm 2\sigma$ of the average value. The analytical methods were conducted according to ISO 17025 standards: the QA/QC requirements were fulfilled along the whole study. Furthermore, the laboratory has continuously participated in proficiency tests on PCDD/F, PCBs, PBDEs and OCPs with acceptable results (Z -score $< \pm 2$).

The limit of detection (LOD) is determined by a signal-to-noise ratio equal to 3 ($S/N = 3$) and is systematically calculated by JEOL Diok software for each congener in each sample. The concentrations of ΣPCBi , $\Sigma\text{PCDD/Fs}$, OCPs and ΣPBDEs are expressed as $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ dry weight (DW). For ΣPCBi , the LOD ranges from 0.049 (PCB 118) to 109.1 (PCB 28) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW. For ΣPBDEs , the LOD ranges from 0.32 (BDE 28) to 13.55 (BDE 209) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW. For $\Sigma\text{PCDD/Fs}$, the LOD ranges from 0.051 (2,3,7,8 TCDD) to 1.645 (1,2,3,6,7,8 HxCDD) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW. Finally, for OCPs the LOD ranges from 4.02 (Mirex) to 129.2 (pp'-DDT)

$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW. LODs for individual compounds are presented as Supplementary Material (Table SI 1).

The recoveries range from 60 to 120%. They were calculated for every analyte quantified under the isotopic dilution, based on their internal standard response.

2.3. Statistical analysis

The statistical methods used in this study involve principal component analysis (PCA) and hierarchical clustering. Before statistical analysis, all variables are log-transformed to ensure a close approximation to normality and homoscedasticity. PCA is used to provide a low dimensional representation of the dataset, thus highlighting the distribution of POPs across the sampling sites. Hierarchical agglomerative cluster (HAC) analysis is used to identify groups of samples based on spatial and temporal similarities in the occurrence of POPs. A heatmap plot is used to visualize these occurrences (columns) in each sediment sample (rows). The columns and rows are ordered according to the clusters obtained from HAC analysis. The correlations between the different POPs are also highlighted with a Pearson correlation matrix. Statistical analyses are carried out using the R software (version R-3.4.2) with Ade4 (Dray and Dufour, 2007), Factominer (Lê et al., 2008) and gplots (Warnes et al., 2016) packages.

2.4. Sediment quality guidelines

2.4.1. Toxicity of contaminants

The individual ecotoxicological risks of $\sum\text{PCBi}$, $\gamma\text{-HCH}$, $\sum\text{DDT}$, $\sum\text{DDD}$, $\sum\text{DDE}$, $\sum\text{chlordane}$ are evaluated using the consensus-based SQGs of MacDonald et al. (2000). Threshold Effect Concentration (TEC) values correspond to the concentration below which no adverse effects are expected to occur. Conversely, Probable Effect Concentration (PEC) values correspond to the concentration above which adverse effects would frequently occur. For $\sum\text{PCDD/Fs}$ and PBDE 209, the TEC and PEC values come from Canadian government agencies (CCME, 2002; CEPA, 2013).

2.4.2. Equilibrium partitioning-based calculations

Because TEC and PEC SQGs are not available for four compounds or groups of compounds (mirex, $\sum\text{PBDEi}$, $\sum\text{HBCD}$ and HCB), we calculate their values using the equilibrium-partitioning methodology (EqP) (Di Toro et al., 1991; NYSDEC, 1999). Water quality standards (WQS) are required to derive SQGs. For $\sum\text{PBDEi}$, WQSs are established only for pentabromodiphenylether (PBDE 99), which is suggested as representative of the priority substances PentaBDE and OctaBDE listed by the European Commission. No WQSs were available for PBBs. Information about EqP calculations are presented in Table S1 (Supplementary information). The EqP used to calculate SQGs can vary considerably depending on the organic carbon-normalized solid-water partition coefficient (Koc) and the octanol-water partition coefficient (Kow). In the present study, we calculate the EqP SQGs according to Di Toro (1985), to be consistent with North American agencies (CCME, 2002; CEPA, 2013; NYSDEC, 2014; CEPA, 2016). Calculations of SQGs are usually established for a standard value of organic matter content. To obtain an accurate estimate of the risk incurred at a site or for a given period, we adjust each SQGs to the actual content of organic matter present in the composite sample.

2.4.3. Mixture of contaminants

The mean Sediment Quality Guideline Quotient (mSQGQ) is an effective indicator for assessing the toxicity of a mixture of contaminants in a sediment (Long et al., 2005; MacDonald et al., 2000). In this study, the mSQGQs are calculated for all the samples using the PECs values associated with each contaminant (Supplementary information Table S2).

2.4.4. Bioaccumulative effects

We estimate the risks for human health through aquatic food chain bioaccumulation and fishery products consumption, using bioaccumulation-based SQGs (BSQGs) established by NYSDEC (2014) with the toxicological data of the New York Compilation of Codes, Rules and Regulations (NYCRR, 1991). Since data are only partially available for BFRs, HCB and mirex, the EqP calculations are performed using toxicological data from governmental agencies (US EPA, 1986; EC, 2011a; EC, 2011b) and the Euro Chlor organization (Euro chlor, 2002).

3. Results and discussion

3.1. Concentrations of POPs in dated sediment samples

A total of 69 POPs were targeted for analysis in the 21 composite samples. Table 2 gives the results obtained for eleven groups of compounds (indicated by \sum) and two organochlorine pesticides (HCB and mirex) with an occurrence frequency greater than or equal to 48%. The occurrence and concentrations of all targeted substances (congeners) are available in Table SI-1 (Supplementary information). For the PCs and BFRs, all the congeners sought could be detected and quantified. Among the 31 OCPs targeted, 3 compounds show concentrations below a detection frequency of 48%: PeCB (14%), cis- and trans-Nonachlor (38% for both isomers). Fifteen other OCPs could not be identified in the samples (Supplementary information Table SI-1). The most upstream site (ETL) yields the lowest detection frequencies and concentrations, while the most downstream site (GEC) show the highest detection frequencies and concentrations (Table 2; Supplementary information Table SI-1).

In order of decreasing concentration, the distribution pattern is $\sum\text{PCBi} > \sum\text{PCDDs} > \sum\text{PCDFs}$ for PCs, $\sum\text{PBDEs} > \sum\text{HBCD} > \sum\text{PBBs}$ for BFRs and $\sum\text{HCH} > \sum\text{DDE} > \sum\text{HCB} > \sum\text{DDD} > \sum\text{DDT} > \sum\text{chlordane} > \sum\text{mirex}$ for OCPs (Fig. 1). It is noteworthy that $\sum\text{PCDDs}$, $\sum\text{PCDFs}$, $\sum\text{PBBs}$ and $\sum\text{PBDEs}$ have spread continuously throughout the studied section of the Rhône River since the earliest phase of deposition of the sediments (e.g. before 1975). Although $\sum\text{HBCD}$ and $\sum\text{HCH}$ are also predominantly present, these compounds are not always detected in the first decade of sedimentation (from 1975 to 1985). The presence of $\sum\text{DDD}$ and $\sum\text{DDE}$ in all the samples reflects a continuous mechanism of DDT degradation along the entire studied section of the Rhône River, which pattern is consistent with Aislabie et al. (1997).

3.1.1. Concentrations of polychlorinated compounds

The concentration of $\sum\text{PCBi}$ in sediments ranges from 0.67 to 234 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW with a median of 33.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1, Table 2). Concordantly, Mourier et al. (2014) observed a variation of $\sum\text{PCBi}$ levels from 0.13 to 417.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW in the Rhône sediments, with a median of 41.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW. Such $\sum\text{PCBi}$ levels are much lower than in the Seine River (France), where concentrations up to 1700 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW have been reported in sediment cores sampled downstream from Paris (Lorgeoux et al., 2016). Congeners #153 and #180 account respectively for 25.8% and 21.4% of the indicator $\sum\text{PCBi}$ found in sediments, whereas the other congeners represent between 6.6% and 17.5% of the quantified $\sum\text{PCBi}$ compounds. PCB 153 represents the highest proportion of polychlorinated compounds, and PCB 28 the lowest, which is consistent with previous studies on river sediments that showed that preferential volatilization and atmospheric transport of the less chlorinated congeners led to higher concentrations of the more chlorinated congeners (Wania and Mackay, 1993; Desmet et al., 2012; Naffrechoux et al., 2015).

The concentration of $\sum\text{PCDDs}$ in the Rhône river sediments varies from 0.013 to 3.77 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median at 0.57 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW whereas $\sum\text{PCDFs}$ concentrations range from 0.002 to 2.28 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 0.06 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1). The octa-congener

Table 2

Concentration of POPs ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW), according to site and time windows, measured in dated sediment cores from the Rhône river. (<LOD, below limit of detection; TOC, total organic carbon).

Sampling site	Time windows	TOC (wt%)	Polychlorinated compounds			Brominated flame retardants			Organochlorine pesticides						
			Σ PCDDs	Σ PCDFs	Σ PCBi	Σ PBDEs	Σ PBBs	Σ HBCD	Σ HCH	Σ DDT	Σ DDD	Σ DDE	HCB	Mirex	Σ chlordane
ETL	After 2005	1.2 ± 0.4	0.04	0.005	3.02	1.62	0.011	1.94	1.38	0.10	0.17	0.25	0.24	<LOD	<LOD
ETL	1995–2005	0.9 ± 0.1	0.06	0.009	3.72	1.96	0.013	0.30	1.67	<LOD	0.25	0.29	0.34	<LOD	<LOD
ETL	1985–1995	0.9 ± 0.2	0.18	0.019	5.83	1.09	0.011	0.52	3.16	<LOD	0.18	0.43	<LOD	<LOD	<LOD
ETL	1975–1985	0.5 ± 0.1	0.01	0.002	0.67	0.09	0.015	<LOD	<LOD	<LOD	0.15	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
MTE	After 2005	3.5 ± 0.2	0.13	0.015	5.13	3.62	0.010	0.68	2.74	0.08	0.13	0.32	1.59	<LOD	0.03
MTE	1995–2005	3.4 ± 0.2	0.16	0.016	6.14	4.61	0.010	2.59	2.51	0.11	0.19	0.44	0.48	<LOD	<LOD
MTE	1985–1995	4.7 ± 1.7	0.40	0.031	12.8	3.81	0.011	0.15	2.19	0.14	0.26	1.06	0.15	<LOD	0.04
MTE	1975–1985	4.3 ± 2.3	1.18	0.093	25.3	1.65	0.012	<LOD	2.37	0.11	0.27	1.29	0.47	<LOD	0.15
MTE	Before 1975	2.4 ± 0.8	0.64	0.061	28.1	0.06	0.009	0.40	1.87	0.11	0.33	2.16	0.79	<LOD	0.11
BRE	After 2005	1.6 ± 0.5	0.23	0.037	43.4	90.2	0.013	26.1	1.97	0.30	0.70	2.23	0.88	0.006	0.12
BRE	1995–2005	1.1 ± 0.4	0.35	0.048	29.7	94.6	0.008	4.04	2.66	0.52	0.75	1.96	1.89	0.006	0.13
BRE	1985–1995	1.0 ± 0.5	0.63	0.068	78.6	45.5	0.019	0.09	3.16	0.18	0.36	1.33	6.28	0.009	0.06
BRE	1975–1985	1.0 ± 0.4	1.24	0.246	92.8	0.36	0.107	<LOD	<LOD	0.13	0.46	2.79	3.96	<LOD	<LOD
BRE	Before 1975	1.4 ± 0.3	1.45	0.219	73.0	2.23	0.504	0.001	3.70	0.09	0.46	2.13	3.69	<LOD	0.11
ARS	After 2005	2.5 ± 0.5	0.27	0.042	33.7	160.5	0.018	10.9	1.31	1.93	0.64	1.97	1.17	0.009	0.39
ARS	1995–2005	2.0 ± 0.2	0.57	0.076	35.3	224.4	0.030	21.9	1.56	0.29	0.71	3.19	1.43	0.012	0.24
ARS	1985–1995	1.8 ± 0.2	1.36	0.175	89.7	238.7	0.042	2.64	2.30	0.26	0.56	4.88	8.05	0.006	0.09
ARS	1975–1985	1.8 ± 0.3	2.29	0.333	128.7	30.3	0.064	0.49	1.47	0.39	0.77	6.41	13.4	0.063	0.16
GEC	After 2005	1.3 ± 0.4	2.85	0.481	67.2	142.9	0.020	0.94	2.87	147.5	17.7	34.1	11.7	0.004	0.03
GEC	1995–2005	1.3 ± 0.3	3.77	1.430	114.5	115.1	0.022	7.12	2.47	1.92	12.3	30.7	18.1	0.006	0.05
GEC	1985–1995	1.6 ± 0.4	3.67	2.280	234.4	2.97	0.018	0.03	5.30	1.98	25.0	71.2	22.5	0.008	0.26
LOD (=limit of detection)			0.024	0.018	0.061	0.036	0.006	0.001	0.048	0.052	0.004	0.018	0.064	0.004	0.024
Occurrence (%)			100	100	100	100	100	86	90	86	100	100	90	48	63

shows the highest concentrations for both PCDDs and PCDFs (Table S1-1). In the Elbe sediment core (Germany), Σ PCDDs range between 0.30 and 290.36 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW and Σ PCDFs between 0.5 and 477.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Götz et al., 2007). In the Rhône, Van Metre et al. (2015) found dioxin contents varying from <LOD to 67.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 0.42 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW. In our samples, summation of Σ PCDDs and Σ PCDFs yields a concentration ranging from 0.01 to 5.95 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 0.65 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW. In the Upper Scheldt River (Belgium) between the 1970s and the year 2000, Σ PCDD/Fs showed a range of 1.7 to 12 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Sanctorum et al., 2011).

3.1.2. Brominated flame retardants

The Σ PBDEs concentrations in Rhône river sediments vary from 0.06 to 239 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 3.81 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1; Table 2). The 209 isomer represents 99.3% of the PBDEs found in the sediments. In another study performed between 2006 and 2011, the isomer 209 of PBDE was analysed on sediment surface samples from several sites along the Rhône River (Noars and Bourg, 2013). These measurements show that, for 25% of the investigated sites, the concentrations can rise to >20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW while 10% of the sites yield levels higher than 100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW. In the Seine River (France), concentrations of up to 53 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW in 1989 have been observed for Σ PBDEs (Lorgeoux et al., 2016). In the Thames River basin (UK), the concentrations of six PBDEs (#28, 47, 99, 100, 153 and 154) range between 5.82 and 23.10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW in the bed sediment of an urbanized tributary (Lu et al., 2017).

The concentration of Σ HBCD in Rhône river sediments varies from <LOD to 26.05 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 0.52 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1). The γ -isomer is most abundant (82%), followed by the α -isomer (13.5%) and the β -isomer (4.5%). Finally, the concentration of Σ PBBs varies from 0.008 to 0.50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1). The 153 isomer represents 76.9% of the PBB found in the sediments.

3.1.3. Organochlorine pesticides

The concentration of Σ HCH in these sediments varies from <LOD to 5.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 2.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1, Table 2). The α -isomer has a detection frequency of 34%, the β -isomer 2.1% and the γ -isomer 63.9%. The δ isomer was not detected in the samples. For Σ HCH, two sites of the Rhône river basin sampled from 2006 to 2011 yield a

range of concentrations between 15 and 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Noars and Bourg, 2013). For Σ DDT, concentrations range from <LOD to 147.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 0.14 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1). This molecule is present as 23.1% in the form of the *op* isomer and 76.9% in the form of the *pp'* isomer. In the Brno reservoir (Czech Republic), between the 1920s and 2010, the values observed for Σ DDT in sediment ranged from <LOD to 72.4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Francù et al., 2010). The use of DDT has been banned in most western countries, including France in 1971; the French manufacturing site for DDT, at Jarrie on the Isère, a tributary of the Rhône, was closed in the 1980s. Σ DDT has been detected in 30 out of 42 studied sites in the Rhône river basin (Noars and Bourg, 2013). The Σ DDD concentration in the Rhône sediment cores studied here ranges from 0.13 to 25 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 0.46 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1). The *op'* isomer accounts for 92.9% of the occurrences, while the *pp'* isomer accounts for 7.1%. The Σ DDE concentration varies from <LOD to 71.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 1.97 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1). The *op'* isomer accounts for 29.8% and the *pp'* isomer for 70.2% of the Σ DDE present in the samples. The concentrations of HCB in the Rhône sediments vary from <LOD to 22.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 1.43 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1), which lie in the same range as values reported for the Thames River basin (0.03–0.40 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW). The mirex concentration in the Rhône sediment cores ranges from <LOD to 0.063 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 0.004 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1). Similarly, the concentration of Σ chlordane in these sediments ranges from <LOD to 0.39 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, with a median of 0.075 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW (Fig. 1). The α - and β -isomers represent, respectively, 36.3% and 63.7% of the Σ chlordane.

3.2. Dynamics of POPs storage in Rhône river sediments

To examine the patterns of POPs distribution among the sampling sites and time windows, a PCA was applied to log-transformed concentrations of Σ PCBi, Σ PCDDs, Σ PCDFs, Σ DDT, Σ DDD, Σ DDE, Σ HCH, HCB, Σ PBDEs, Σ HBCD, mirex and Σ chlordane (Fig. 2). Since components 1 and 2 explain 62.6% of the observed variance, they were then examined to determine which chemical compounds contributed most to the factor loadings. As regards factor 1, OCs and some OCP compounds (HCB, Σ DDE, Σ DDD and Σ DDT) account for the greatest loadings, whereas, in the case of factor 2, the greatest loading is associated with Σ chlordane and the BFRs (Supplementary

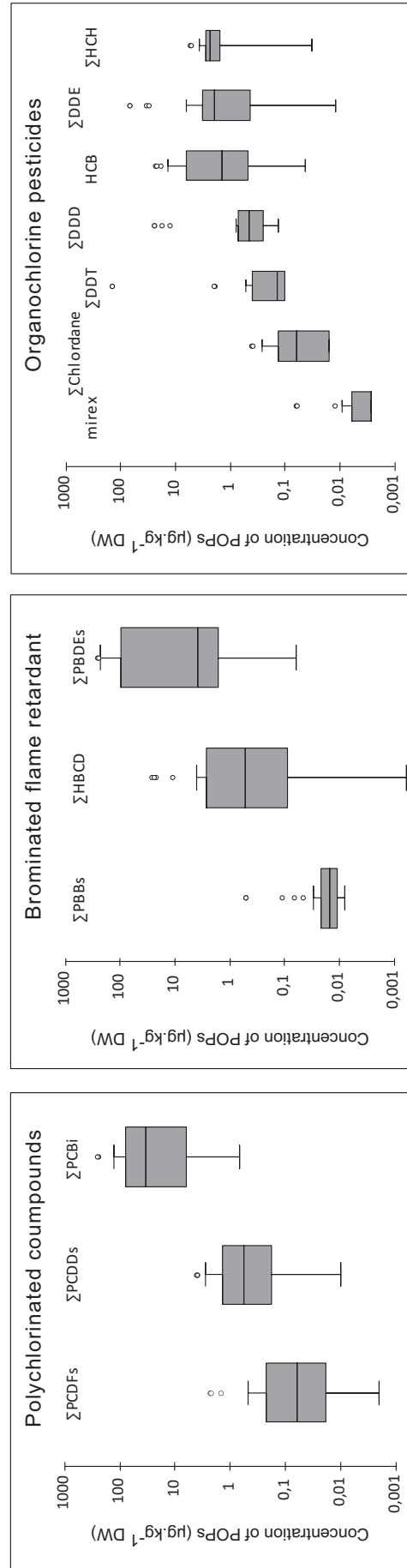


Fig. 1. Boxplots of POP concentrations targeted in the 21 composite samples and grouped by compound families. The white circle corresponds to outliers.

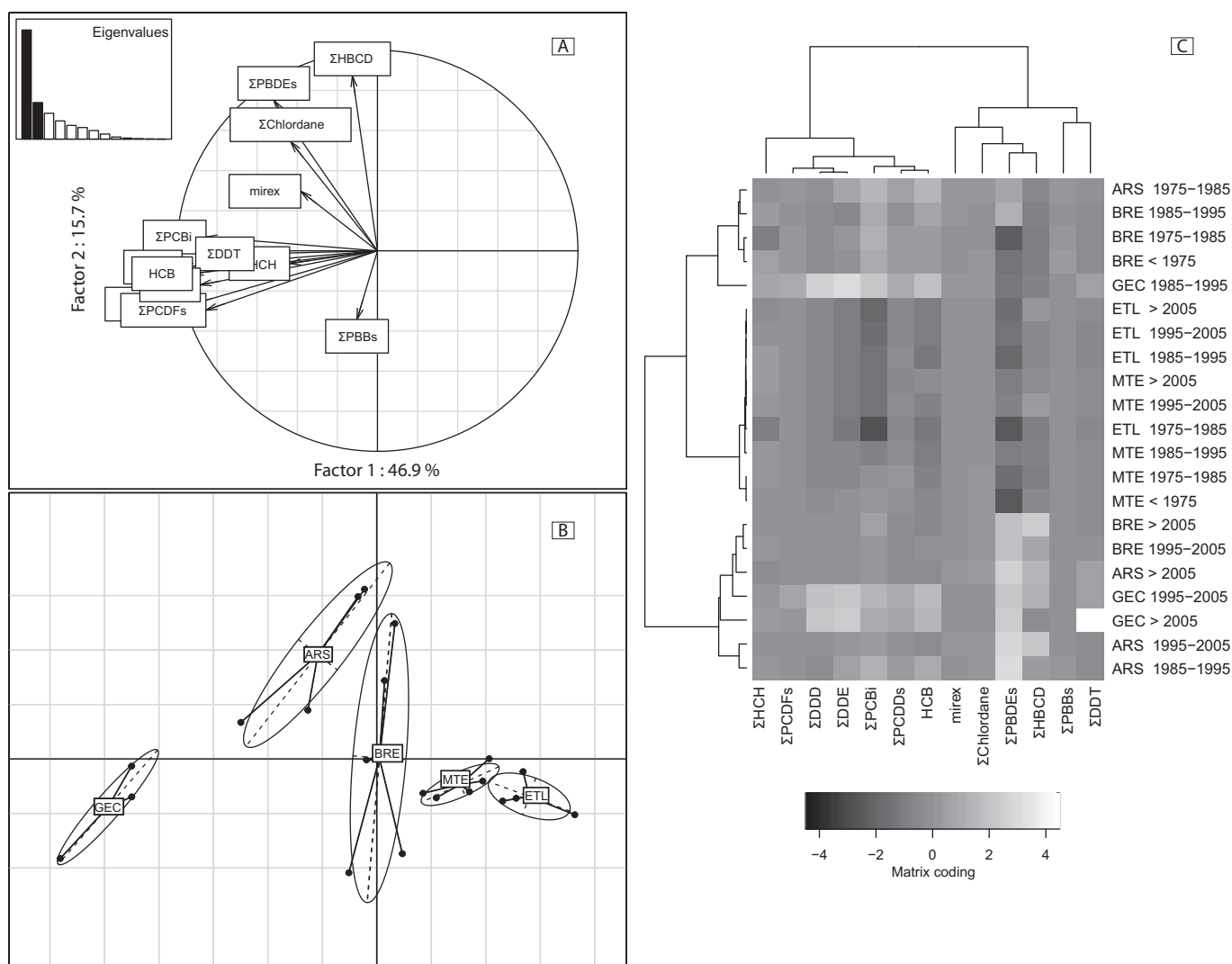


Fig. 2. (A) Representation of the loadings and eigenvalues derived from principal component analysis (PCA) of log-transformed data. (B) Representation of the PCA-scores of the sediment samples. Samples are displayed per site with 95% confidence ellipses. (C) Heat-map representing two-dimensional clustering carried out on 13 POPs compounds and 21 samples (labelled by site and time windows). The matrix coding represents the changes in relative abundance of POPs in each cluster: the lightest shades (white) indicate the most expressed variables while the darkest shades (black) indicate the least expressed variables.

information Fig. S1A). The geometric relations between vector loadings of PC and BFR compounds show that these two POP families are independent (Fig. 2A). This implies that the dynamics of deposition of the POPs contributing to axes 1 and 2 can be clearly distinguished in time and/or space. The correlation coefficients range from 0.47 for HCB/ Σ DDT ($p < 0.05$) to 0.94 for Σ DDE/ Σ DDD ($p < 0.01$) (Supplementary information Fig. S2). Main contributions of individual samples to the loading are highlighted in Fig. 2B. Sites and times windows with a strong negative contribution to axis 1 are characterized by a high concentration of compounds associated with this component. All the samples from the GEC site, which is located farthest downstream in the study area, strongly contribute to component 1 whereas time windows for sites ETL and MTE contribute positively to axis 1. Taking into account the ordination of samples sites, we can infer that the first main component of the PCA represents an increase in the concentration gradient in the downstream direction (Fig. 2B). The change in concentrations between ARS and GEC, the two most downstream sites, is much larger than between other sites. Such a pronounced increase indicates local emissions and releases within the basin. The much larger concentrations at GEC compared with the upstream sites indicate inputs from industrial and urban areas along the Rhone River and its tributaries downstream from ARS, the nearest upstream site. For factor 2, Σ HBCD, Σ PBDEs

and Σ chlordane account for the greatest loading (Supplementary information Fig. S1A), and the two brominated compounds are significantly correlated (Σ PBDEs/ Σ HBCD = 0.72, $p < 0.01$). The samples from sites ARS and BRE strongly contribute to axis 2, indicating a different compositional structure at these sites (e.g. presence of more brominated compounds). Mirex and Σ PBBs, which were very poorly represented in the main components 1 and 2, are better accounted for by the 3rd component (Supplementary information Fig. S1). The deposition trends of mirex and Σ PBBs are associated with the earlier time windows (1963–1975 and 1980–1985) of the ARS and GEC sites. Σ DDT, which also contributes to axis 3, is more closely associated with the 2005–2010 time window of the GEC site, reflecting a recent accumulation at this location.

The cluster analysis highlights a separation of sites and time windows into three distinct groups which represent quite different compositional patterns (Fig. 2C). A first cluster is made up of downstream sites (BRE, ARS and GEC), where 86% of the sampled sediment was deposited after 1995. The second cluster covers all samples located upstream of Lyons (sites ETL and MTE). Finally, the third cluster includes sites BRE, ARS and GEC located downstream from Lyon, where 100% of the sampled sediment was deposited before 1995. The correlations pointed out by the hierarchical clustering graphically highlight the

compositional similarities within each cluster. \sum PBDEs are particularly clearly expressed in the first cluster. We can therefore infer that \sum PBDEs deposition in the Rhône becomes particularly marked from the years 2000 onwards, but only in the lower reaches of the river (sites BRE and ARS). The same pattern is observed for \sum HBCD, which means that these brominated molecules have appeared relatively recently in the sediments of the Rhône.

Conversely, \sum PCBi are more often expressed in the third cluster. This means that significant deposition of \sum PCBi occurred in the Rhône prior to the years 2000, confirming the trends observed in another study (Mourier et al., 2014). In recent years, there has been a reduction in the concentration of \sum PCBi at these same downstream sites, as also found in the case of PCDD/Fs (Van Metre et al., 2015). These authors proposed that the relatively steep downward trends are the result of the policy for reduction of dioxin emissions in Europe.

\sum DDT is particularly abundant at GEC, where a maximum concentration of 147.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW is reported after 2005 (Fig. 2C). The $(\sum\text{DDE} + \sum\text{DDD}) / \sum\text{DDT}$ ratios in the Rhône (all sites and all time windows combined) vary from 1.36 to 49, except for the post-2005 time window at the GEC site where this ratio drops to 0.35. Ratios >0.5 reflect microbial degradation of \sum DDT, whereas ratios below 0.5 are indicative of a new supply of \sum DDT to the environment (Hitch and Day, 1992; Zhou et al., 2006). The enantiomer fraction (EF) o,p' -DDT/ p,p' -DDT can be used to determine whether this DDT pollution comes from a technical mixture or a derivative containing DDT, such as dicofol. For this time window, the EF value is 0.26 (Supplementary information Table SI-1). In technical mixtures of DDT, the enantiomer fraction ranges from 0.2 to 0.3 (Yang et al., 2010). Thus, the DDT found in this part of the Rhône probably comes from a recent use of technical formulation.

3.3. Ecotoxicological concerns

3.3.1. Toxicity of selected POPs to benthic organisms

Table 3 and Tables S2 and S3 (Supplementary information) report the SQGs along with an assessment of potential ecotoxicological risks. These results show that three sites have a high likelihood of causing adverse effects to aquatic life because of \sum PCDD/Fs. The most toxic PCDD/Fs congener and the greatest contributor to PEQ SQG is 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD), which was detected in

100% of samples. Concentrations of TCDD range over almost five orders of magnitude from upstream to downstream. Before 1975 and up until 1985, the BRE site yields a \sum PCDD/Fs concentration more than twice the PEC SQG, as observed at the ARS site during the period 1977–1985 (Supplementary information Table S3). For the GEC site, the entire core is toxic for benthic organisms, with concentrations exceeding 2 to 15 times the PEC SQG from 1985 to 2011. As regards \sum DDT, only the GEC site has concentrations representing a risk to aquatic wildlife for the period >2005 , with the detection of a concentration peak exceeding almost twice the PEC SQG. For DDT metabolites, only \sum DDE shows a significant risk of toxicity at the GEC site arising from sediments deposited during the period 1985–1995, with a concentration 70% higher than the SQG. Finally, no adverse effects are expected to occur due to the presence of γ -HCH, \sum chlordanes, mirex, HCB, \sum PBDEi, PBDE 209 or \sum HBCD in any of the samples. For values between TEC and PEC, moderate adverse effects might occur, but further investigations are needed to assess the potential risks for aquatic life.

3.3.2. Toxicity of mixtures of contaminants

Attention should also be paid to the ecotoxicological effects associated with mixtures of contaminants on aquatic fauna (Long and MacDonald, 1998; Lécrivain et al., 2018). Fourteen samples have a mean PEC-quotient between 0 and 0.1 (Supplementary information Table S2). This includes all samples from the ETL and MTE sites, two time windows of the BRE site (BRE 1995–2005 and BRE after 2005) and three time windows at the ARS site (ARS 1985–1995, ARS 1995–2005 and ARS after 2005). Four have a mean PEC-quotient between 0.1 and 0.5 (BRE before 1975, BRE 1975–1985, BRE 1985–1995, ARS 1975–1985), and three time windows yield a mean PEC quotient higher than 0.5 (GEC 1985–1995, GEC 1995–2005, GEC >2005). Considering that sediments are toxic if the mean PEC quotients are >0.5 (MacDonald et al., 2000), historical sediments from the upstream sites (ETL and MTE) do not represent any risk to aquatic life (Supplementary information Table S2). Similarly, sediments collected downstream of the metropolitan area of Lyon (BRE and ARS) do not represent any proven risks for aquatic fauna. At these downstream sites, it appears that toxicity associated with sediments is decreasing, as shown by the steady decline in mean PEC quotient since the 1970s (Supplementary information Table S2). Although this quotient is decreasing over time, the toxicity of sediments from the most downstream site (GEC) remains

Table 3

Classification of sediment samples according to the level of risk defined by the sediment quality guidelines for targeted compounds. (nd = no data).

Chemical compound	TECs SQG ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW)	PECs SQG ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW)	BSQG ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW)	% <TECs	% TECs -PECs	% >PECs	% >BSQGs
\sum PCDD/Fs	0.00085 ^d	0.0215 ^d	0.0001 ^g	0	71 (15 of 21)	28.6 (6 of 21)	100
\sum PCBi	119.6 ^a	1352 ^a	0.2 ^g	76.2 (16 of 21)	23.8 (5 of 21)	0	100
\sum PBDEi	1114 ^e	11137 ^e	0.0011 ^e	100	0	0	100
PBDE 209 (Deca-BDE)	38 ^b	38000 ^b	nd	61.9 (13 of 21)	38.1 (8 of 21)	0	–
\sum PBBs	nd	nd	nd	–	–	–	–
\sum HBCD	24773 ^e	45528 ^e	388 ^e	100	0	0	0
γ -HCH	3200 ^h	32400 ^h	–	–	–	–	–
γ -HCH	4.74 ^a	9.98 ^a	0.65 ^g	81.0 (17 of 21)	19.1 (4 of 21)	0	90.5 (19 of 21)
\sum DDT	8.32 ^a	125.8 ^a	0.44 ^g	95.2 (20 of 21)	0	4.8 (1 of 21)	28.6 (6 of 21)
\sum DDD	9.76 ^a	56 ^a	1.4 ^g	85.7 (18 of 21)	14.3 (3 of 21)	0	14.3 (3 of 21)
\sum DDE	6.32 ^a	62.6 ^a	0.62 ^g	81.0 (17 of 21)	14.3 (3 of 21)	4.8 (1 of 21)	76.2 (16 of 21)
HCB	31776 ^f	nd	14600 ^f	100	0	0	0
mirex	118.6 ^c	11863 ^c	0.119 ^g	100	0	0	0
\sum chlordanes	6.48 ^a	35.2 ^a	0.32 ^g	100	0	0	0

^a Consensus-based SQGs normalized to 2% TOC content (MacDonald et al., 2000).

^b Equilibria partitioning SQG (EqP-SQG) from Canadian Environmental Protection Act normalized to 2% TOC (CEPA, 2013).

^c EqP-SQG calculated from US EPA water quality guideline (US EPA, 1986).

^d EqP-SQG from Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2002). The values are given in toxic equivalent.

^e EqP-SQGs calculated from European Commission water quality standards (EC, 2011a, 2011b). For the group of priority substances (BDEs 28, 47, 99, 100, 153, 154 and 183) covered by brominated diphenylethers listed in Decision 2455/2001/EC, water quality standards were established only for pentabromodiphenylether (BDE 99).

^f EqP-SQG calculated from Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment (Euro Chlor, 2002).

^g EqP-SQG from New York State Department of Environmental Conservation (NYSDEC, 2014; NYCRR, 1991).

^h Equilibria partitioning SQG (EqP-SQG) from Canadian Environmental Protection Act normalized to 2% TOC (CEPA, 2016).

above the effect thresholds for aquatic life (mean PEC-quotient for GEC 1985–1995 = 1.59, GEC 1995–2005 = 0.72, GEC > 2005 = 0.52).

3.3.3. Bioaccumulation risks for wildlife consumers

The organic contaminants targeted in this study are non-polar and are known to be bioaccumulative (Brown and Wania, 2008; Howard and Muir, 2010). They could therefore represent a danger for organisms at higher trophic levels that feed on fish and benthic biota in direct contact with contaminants in sediments (NYSDEC, 2014). Table 3 lists the SQGs for bioaccumulative effects (BSQGs).

For \sum PCBi, \sum PCDD/Fs and the \sum PBDEi (Penta and Octa-BDE), all sediment samples yield concentrations above the BSQGs (Supplementary information Table S4). Throughout the studied section of the Rhône, there is a widespread risk of bioaccumulation of these three compounds in fishery products likely to affect human health. On the contrary, none of the sediment samples exceed the BSQGs for mirex, \sum HBCD and HCB. The risk is therefore minimal for these three compounds (Supplementary information Table S4). For \sum chlordanes, samples from ARS after 2005 and GEC 1985–1995 yield concentrations greater than the guideline, although no risks of chronic or acute toxicity have been detected at these sites. For \sum DDT and \sum DDD, the risk of bioaccumulation mostly concerns the three time windows at GEC (Supplementary information Table S4). Therefore, at the GEC site, there is a cumulative risk of acute toxicity and bioaccumulation for these two molecules (Supplementary information Table S2). For \sum DDE, the risk of bioaccumulation is more widely spread and concerns all the time windows at the sites BRE, ARS and GEC. At the ETL and MTE sites, the concentration of \sum DDE has decreased continuously since 1975 and only the two oldest time windows are associated with a bioaccumulation risk. The two upstream sites (ETL and MTE) are not at risk for either \sum DDD or \sum DDT. For γ -HCH, the bioaccumulation risk is also widespread for all the river sediments (Supplementary information Table S4; Table 3). At the GEC site, this adds to the risk of chronic toxicity. It is noteworthy that no WQS could be found in the literature regarding the risk of Deca-BDE (BDE 209) bioaccumulation in aquatic fauna or humans. Deca-BDE is still used in some countries and, in Europe, an opinion was only issued in 2008 by the Court of Justice of the European Union. However, biomagnification factors have been determined for several BDE congeners including BDE 209 (Tomy et al., 2004). From this latter study, it appears that BDE 209 has the lowest biomagnification potential with a biomagnification factor (BMF) equal to 0.3. This is due to the very high debromination potential of BDE 209 (Tomy et al., 2004). By way of comparison, BDE 99 (PentaBDE) has a BMF of 35.8, i.e. 120 times higher. Thus, it is likely that the human health risks associated with the bioaccumulation of Deca-BDE are negligible.

4. Conclusions

Three families of POPs were investigated in 21 composite sediment samples taken from a sample bank set up in the framework of the Rhône Sediment Observatory. POPs are detected throughout the studied section of the Rhône River, with an increasing concentration in sediments from upstream to downstream. Such a gradient is explained by the intense development of chemical industries along the Rhône valley south of Lyon, as well as the confluence of other contaminated rivers in the downstream part of the river. Among the polychlorinated compounds, \sum PCBi are the molecules with the highest concentration in sediments compared to \sum PCDD/F. The maximum concentrations of PBDEs are similar to measured levels of \sum PCBi, and the 209 isomer represents >99% of the total amount of brominated flame retardants found. As regards the organochlorine pesticides, \sum HCH, \sum DDE and HCB are the three main compounds detected, but a recent input of \sum DDT is indicated at the GEC site. The deposition trends for \sum PCBi show an increase in concentrations up to the 1990s before gradually decreasing. It is also around this time that significant levels of \sum PBDEs first appear in sediments. From the 1990s onwards, \sum PBDEs concentrations

gradually increase, reaching a maximum concentration in the late 2000s before starting to decrease afterwards. The observed decline coincides with the date of the PCB ban in France (1987) and the cessation of deca-BDE production in 2000. Taking all sites and time windows together, 38% of the samples collected represent at least some risk to benthic fauna or human health. In particular, the most downstream GEC site is highly toxic to nearby organisms. The much higher concentrations and associated ecotoxicological risks at GEC compared to the upstream sites suggest local emissions and releases within the basin. Consequently, remobilization or restoration operations on such legacy sediments pose a significant risk and require a specific planning strategy.

Acknowledgements

This study was conducted in the framework of the Rhône Sediment Observatory (OSR), a multi-partner research programme funded through the Plan Rhône by the European Regional Development Fund (ERDF), Agence de l'eau RMC, CNR, EDF and three regional councils (Auvergne-Rhône-Alpes, PACA and Occitanie). Analysis of POPs was supported by the LabEx DRIIHM (ANR-11-LABX-0010) through the OHM Vallée du Rhône programme. We thank Nathalie Lecrivain for constructive discussions on the ecotoxicological data. Dr. M.S.N. Carpenter post-edited the English style and grammar.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.340>.

References

- Aislabie, J.M., Richards, N.K., Boul, H.L., 1997. Microbial degradation of DDT and its residues—a review. *New Zeal. J. Agr. Res.* 40, 269–282.
- Amin, A.K., Drage, D.S., Goonetilleke, A., Mueller, J.F., Ayoko, G.A., 2017. Distribution of PBDEs, HBCDs and \sum PCBi in the Brisbane River estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 120, 165–173.
- Babut, M., Lopes, C., Pradelle, S., Persat, H., Badot, P.M., 2012. BSAFs for freshwater fish and derivation of a sediment quality guideline for \sum PCBi in the Rhône basin, France. *J. Soils Sediments* 12, 241–251.
- Bigus, P., Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. *Mar. Pollut. Bull.* 78, 26–42.
- Brown, T.N., Wania, F., 2008. Screening chemicals for the potential to be persistent organic pollutants: a case study of arctic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5202–5209.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2002. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables. Updated 2002. Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Environmental Quality Guidelines, 1999. Winnipeg, MB, Canada. Available at: <http://st-ts.ccme.ca/en/>.
- CEPA (Canadian Environmental Protection Act), 2013. Ecological Screening Assessment Report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Environment and Climate Change Canada - Acts & Regulations. Available at: www.ec.gc.ca/.
- CEPA (Canadian Environmental Protection Act), 2016. Federal Environmental Quality Guidelines Hexabromocyclododecane (HBCD). Environment and Climate Change Canada - Acts & Regulations. Available at: www.ec.gc.ca/.
- Covaci, A., Gheorghie, A., Voorspoel, S., Maervoet, J., Redeker, E.S., Blust, R., Schepens, P., 2005. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles. *Environ. Pollut.* 31, 367–375.
- Da, C., Liu, G., Yuan, Z., 2014. Analysis of HCHs and DDTs in a sediment core from the Old Yellow River Estuary, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 100, 171–177.
- Desmet, M., Mourier, B., Mahler, B., Van Metre, P., Roux, G., Persat, H., Lefèvre, I., Peretti, A., Chapron, E., Simonneau, A., Miège, C., Babut, M., 2012. Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône River, France. *Sci. Total Environ.* 433, 189–197.
- Di Toro, D.M., 1985. A particle interaction model of reversible organic chemical sorption. *Chemosphere* 14, 1503–1538.
- Di Toro, D.M., Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., Swartz, R.C., Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A., Paquin, P.R., 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for non-ionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 1541–1583.
- Dray, S., Dufour, A.B., 2007. The ade4 package: implementing the duality diagram for ecologists. *J. Stat. Softw.* 22, 1–20.
- Dvorska, A., Lammel, G., Holoubek, I., 2009. Recent trends of persistent organic pollutants in air in central Europe - air monitoring in combination with air mass trajectory statistics as a tool to study the effectivity of regional chemical policy. *Atmos. Environ.* 43, 1280–1287.
- Euro Chlor, 2002. Risk assessment for the marine environment, OSPARCOM Region - North Sea. Hexachlorobenzene Available at: <http://www.eurochlor.org/>.

- European Commission (EC), 2011a. Environmental Quality Standards (EQS) Dossiers. Hexabromocyclododecane. Communication and Information Resource Centre for Administrations, Businesses and Citizens (CIRCABC).
- European Commission (EC), 2011b. Environmental Quality Standards (EQS) Dossiers. PolyBrominated Diphenyl Ethers (BDEs). Communication and Information Resource Centre for Administrations, Businesses and Citizens (CIRCABC).
- Francù, E., Schwarzbauer, J., Lána, R., Nývlt, D., Nehyba, S., 2010. Historical changes in levels of organic pollutants in sediment cores from Brno reservoir, Czech Republic. *Water Air Soil Pollut.* 209, 81–91.
- Götz, R., Bauer, O.-H., Friesel, P., Herrmann, T., Jantzen, E., Kutzke, M., Lauer, R., Paepke, O., Roch, K., Rohweder, U., Schwartz, R., Sievres, S., Stachel, B., 2007. Vertical profile of PCDD/Fs, dioxin-like \sum PCBi, other \sum PCBi, PAHs, chlorobenzenes, DDX, HCHs, organotin compounds and chlorinated ethers in dated sediment/soil cores from flood-plains of the river Elbe, Germany. *Chemosphere* 67, 592–603.
- Götz, R., Bergemann, M., Stachel, B., Umlauf, G., 2017. Dioxin in the river Elbe. *Chemosphere* 183, 229–241.
- Guan, Y.F., Wang, J.Z., Ni, H.G., Zeng, E.Y., 2009. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: assessment of mass loading, source input and environmental fate. *Environ. Pollut.* 157, 618–624.
- Guigüé, C., Tedetti, M., Huy Dang, D., Jean-Mullot, J.U., Garnier, C., Gout, M., 2017. Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter in seawater during sediment resuspension experiments from a polluted coastal environment: insights from Toulon Bay (France). *Environ. Pollut.* 229, 627–638.
- Hitch, R.K., Day, H.R., 1992. Unusual persistence of DDT in some western USA soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 259–264.
- Howard, P.H., Muir, D.C.G., 2010. Identifying new persistent and bioaccumulative organics among chemicals in commerce. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2277–2285.
- Kallenborn, R., Blais, J., 2015. Tracking contaminant transport from biovectors. In: Blais, J., Rosen, M., Smol, J. (Eds.), *Environmental Contaminants. Developments in Paleoenvironmental Research*. vol. 18. Springer, Dordrecht.
- Korosi, J., Thienpont, J., Smol, J., Blais, J., 2017. Paleo-ecotoxicology: what can Lake sediments tell us about ecosystem responses to environmental pollutants? *Environ. Sci. Technol.* 51, 9446–9457.
- Lê, S., Josse, J., Husson, F., 2008. FactoMineR: an R package for multivariate analysis. *J. Stat. Softw.* 25, 1–18.
- Lécrivain, N., Aurenche, V., Cottin, N., Frossard, V., Clément, B., 2018. Multi-contamination (heavy metals, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons) of littoral sediments and the associated ecological risk assessment in a large lake in France (Lake Bourget). *Sci. Total Environ.* 619, 854–865.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., 1998. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Hum. Ecol. Risk Assess.* Int. J. 4, 1019–1039.
- Long, E.R., Ingersoll, C.G., MacDonald, D.D., 2005. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. *Environ. Sci. Technol.* 40 (6), 1726–1736.
- Lorgeoux, C., Moillerona, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I., Tassina, B., 2016. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. *Sci. Total Environ.* 541, 1355–1363.
- Lu, Q., Jürgen, M.D., Johnson, A., Graf, C., Sweetman, A., Crosse, J., Whitehead, P., 2017. Persistent organic pollutants in sediment and fish in the River Thames catchment (UK). *Sci. Total Environ.* 576, 78–84.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20–31.
- Mourier, B., Desmet, M., Van Metre, P.C., Mahler, B.J., Perrodin, Y., Roux, G., Bedell, J.-P., Lefèvre, I., Babut, M., 2014. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France). *Sci. Total Environ.* 476–477, 568–576.
- Naffrechoux, E., Cottin, N., Pignol, C., Arnaud, F., Jenny, J.-P., Perga, M.-E., 2015. Historical profiles of PCB in dated sediment cores suggest recent lake contamination through the “Halo Effect”. *Environ. Sci. Technol.* 49 (3), 1303–1310.
- Noars, F., Bourg, C., 2013. Micropolluants dans les sédiments de la région Rhône-Alpes. Données cours d'eau et plans d'eau 2006–2011. Rapport, Service Ressources Energie Milieux et Prévention des Pollutions (REMIPP). DREAL Rhône-Alpes et REMIPP (ISBN: 978-2-11-129823-1. 84 pp).
- NYCRR (New York Compilation of Codes, Rules and Regulations), 1991. Water Quality Standards and Classifications. vol. 6 section 703.5. Available at: <http://www.dec.ny.gov/>.
- NYSDEC (New York State Department of Environmental Conservation), 1999. Technical Guidance for Screening Contaminated Sediments. Division of Fish and Wildlife, Division of Marine Resources, Albany, NY (39 pp).
- NYSDEC (New York State Department of Environmental Conservation), 2014. Screening and assessment of contaminated sediment. Division of Fish, Wildlife and Marine Resources. Bureau of Habitat, NY (92 pp).
- Commission directive 2006/13/EC of 3 February 2006 amending Annexes I and II to Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council on undesirable substances in animal feed as regards dioxins and dioxin-like PCBs. *Off. J. Eur. Union* (2006/13/CE, 32/44–53).
- Ritter, L., Solomon, K.R., Forget, J., 1995. A Review of Selected Persistent Organic Pollutants. Draft Intern Report: International Program on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva (145 pp).
- Sanctorum, H., Elskens, M., Leermakers, M., Gao, Y., Charriau, A., Billon, G., Gosciny, S., De Cooman, W., Baeyens, W., 2011. Sources of PCDD/Fs, non-ortho \sum PCBi and PAHs in sediments of high and low impacted transboundary rivers (Belgium-France). *Chemosphere* 85 (2), 203–209.
- Tomy, G.T., Palace, V.P., Halldorson, T., Braekevelt, E., Danell, R., Wautier, K., Evans, B., Brinkworth, L., Fisk, A.T., 2004. Bioaccumulation, biotransformation, and biochemical effects of brominated diphenyl ethers in juvenile Lake Trout (*Salvelinus namaycush*). *Environ. Sci. Technol.* 38, 1496–1504.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1986. Quality Criteria for Water. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards, Washington, D.C. (EPA 440/5-86-001).
- Van Metre, P.C., Babut, M., Mourier, B., Mahler, B.J., Roux, G., Desmet, M., 2015. Declining dioxin concentrations in the Rhône river Basin, France, attest to the effectiveness of emissions controls. *Environ. Sci. Technol.* 49, 12723–12730.
- Wania, F., Mackay, D., 1993. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in Polar Regions. *Ambio* 22, 10–18.
- Warnes, G.R., Bolker, B., Bonebakker, L., Gentleman, R., Liaw, W.H.A., Lumley, T., Maechler, M., Magnusson, A., Moeller, S., Schwartz, M., Venables, B., 2016. Package 'gplots'. <https://cran.r-project.org/>.
- Yang, H., Xue, B., Yu, P., Zhou, S., Liu, W., 2010. Residues and enantiomeric profiling of organochlorine pesticides in sediments from Yueqing Bay and Sanmen Bay, East China Sea. *Chemosphere* 80, 652–659.
- Zhou, R., Zhu, L., Yang, K., Chen, Y., 2006. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. *J. Hazard. Mater.* 137, 68–75.

A.2 Choix d'un substrat de culture optimisé pour le transfert de la chlordécone dans la plante

A.2.1 Données initiales

Le substrat idéal permettant la culture de plantes exposées à un contaminant organique est difficile à trouver. Les matériaux organiques ne sont pas utilisables car ces derniers risqueraient de piéger la chlordécone introduite dans le milieu. La biodisponibilité et la concentration d'exposition doivent rester constante tout au long de l'étude pour ne pas biaiser l'interprétation associée au transfert de la molécule dans la plante. Le choix d'un milieu minéral s'impose.

Le volume de substrat minéral dans lequel pousse les plantes que nous cultivons est petit en comparaison du volume d'eau potentiellement perdu par évapotranspiration (= transpiration plante + substrat). C'est pourquoi il est indispensable que le milieu de culture utilisé ait une capacité de rétention d'eau disponible élevée. Cette recherche de la capacité de rétention d'eau disponible ne doit pas se faire au détriment de la tension superficielle de l'eau dans ce substrat. Il s'agit de l'énergie qui retient l'eau au sol. Un substrat possédant une tension élevée permettra à la plante de transpirer de manière régulière jusqu'à un certain seuil et ce même s'il reste encore de l'eau dans le milieu. A contrario, une même plante transpirera de manière plus constante jusqu'à épuisement de l'eau dans un substrat possédant une faible tension superficielle.

Autre critère indispensable à la croissance de la plante, le volume d'air disponible dans le milieu. Un milieu trop asphyxiant ne permettra pas aux racines de se développer. Le sable possède à la fois une petite capacité de rétention de l'eau et une petite tension superficielle. En conséquence l'eau s'évapore vite. Les quantités de contaminants absorbés par la plante ne sont plus fidèles à la réalité si l'évapotranspiration est trop rapide car la concentration en temps réel de la chlordécone n'est pas constante. La perlite est un matériau minéral qui possède une capacité de rétention d'eau presque trois fois supérieure à celle du sable. La tension superficielle de l'eau dans ce substrat est également basse. En revanche, bien que siliceux, la chlordécone semble s'adsorber dessus. La diffusion de la molécule dans le matériau est peut-être ralentie par la structuration hautement microporeuse de la perlite.

Les propriétés physiques de mélanges de substrat entre la tourbe et différents matériaux

est décrite dans la littérature¹ (Tableau 11). Les caractéristiques précises des matériaux utilisés pour faire les mélanges (tourbe, sable, perlite, pierre ponce, sol, sciure, écorce) sont décrits par Haynes et Goh (1978). A partir de ces données, il est possible d'extrapoler le comportement d'un mélange hypothétique sable/perlite. Ainsi, nous avons simulé l'évolution des trois variables qui nous intéressent au regard de la proportion de sable dans le milieu, afin de déterminer les proportions des deux matériaux les plus adaptés à la culture.

Matériau	Porosité (%volume)	Air (%volume)	Eau disponible (%volume)	Pouvoir tampon (%volume)	Tension superficielle (cm)	Eau microporeuse (%porosité)	Eau macroporeuse (%porosité)	Masse volumique (g/cm ³)
Tourbe (T)	93	38	23,6	8,3	17	24,8	75,2	0,11
T-S 3:1	77,9	32,6	20,2	7,8	15	22,2	77,8	0,67
T-S 1:1	62,3	28,5	15,2	6,5	12	19,4	80,6	1,1
T-S 1:3	51	27,9	11,6	3,7	9	15,3	84,7	1,41
Sable (S)	40,8	26,9	7,8	2,3	6	9,3	90,7	1,62
T-perl 3:1	90,4	36,7	22,8	10	17	23,1	76,9	0,16
T-perl 1:1	85,9	32,9	22,5	11,4	17	22,2	77,8	0,16
T-perl 1:3	82,3	30,4	21,9	13,7	17	19,8	80,2	0,17
Perlite (perl)	80,8	30,3	21	15,4	17	17,5	82,3	0,16
T-pon 3:1	87,1	37	22	8	12	23,1	76,9	0,32
T-pon 1:1	83,2	40,2	18,8	6,8	11	20,9	79,1	0,43
T-pon 1:3	76,3	43,9	12,6	4,5	8	20,3	79,7	0,51
P. ponce (pon)	74,1	46,4	10,4	3,9	7	18,1	81,9	0,62
T-sol 3:1	80,1	25,3	21,7	8,9	35	30,2	69,8	0,52
T-sol 1:1	72,8	18,8	19,6	9,4	47	34,3	65,7	0,81
T-sol 1:3	64,1	10,9	17,4	9,4	75	41,2	58,8	1,05
Sol	58,2	7,7	14	8	99	49	51	1,12
T-sci 3:1	91,5	39,1	22,1	7,1	14	25,4	74,6	0,11
T-sci 1:1	89	41	18,6	6,1	12	26,2	73,8	0,13
T-sci 1:3	87,9	44,2	15,1	5,3	9	26,5	73,5	0,14
Sciure (sci)	86,1	47	11,3	4,6	8	26,9	73,1	0,15
T-eco 3:1	88,9	37	20,9	7,4	9	26,5	73,5	0,21
T-eco 1:1	87	40,4	16	5,9	14	28,4	71,6	0,23
T-eco 1:3	84	42,7	11,3	5,1	12	29,6	70,4	0,24
Ecorce (eco)	81,5	42,5	8,9	4,2	10	30,7	69,3	0,24

TABLEAU 11: Propriétés physiques de quelques substrats de culture, adapté de (Haynes et Goh, 1978)

1. R. J. Haynes et K. M. Goh (1978). IV. Physical properties of a range of amended peat based media, New Zealand Journal of Agricultural Research.

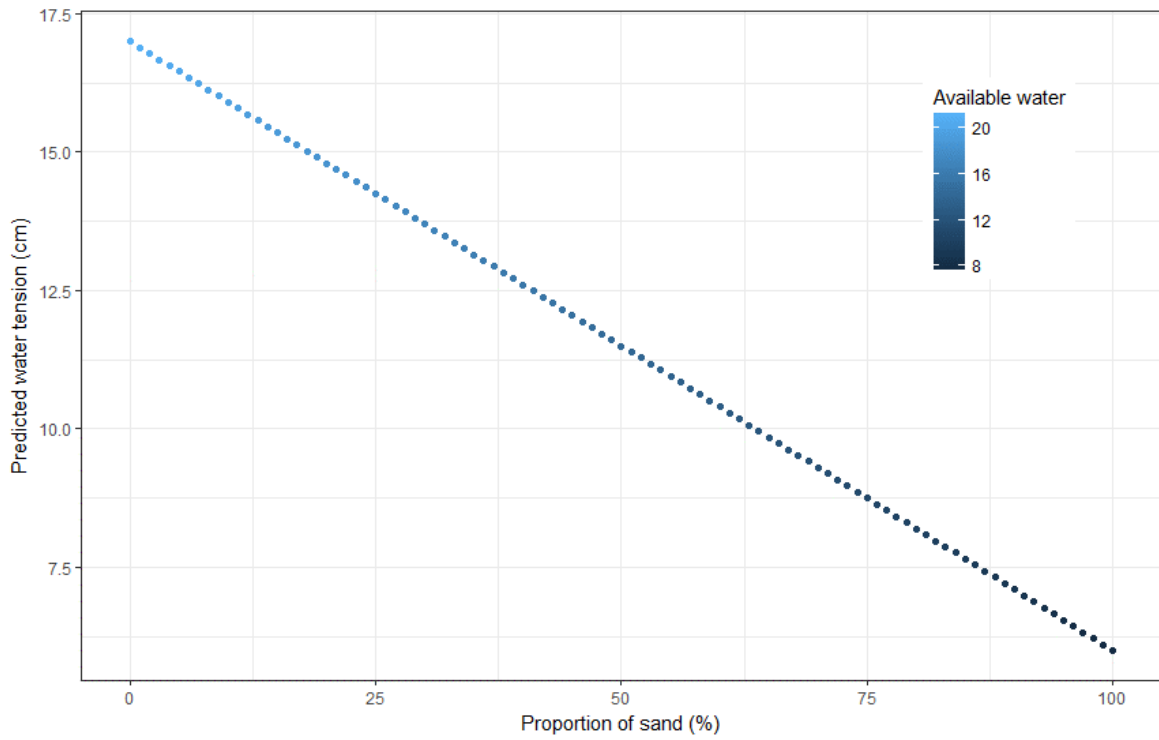


FIGURE 31: Évolution de la tension superficielle du milieu en fonction de la proportion de sable

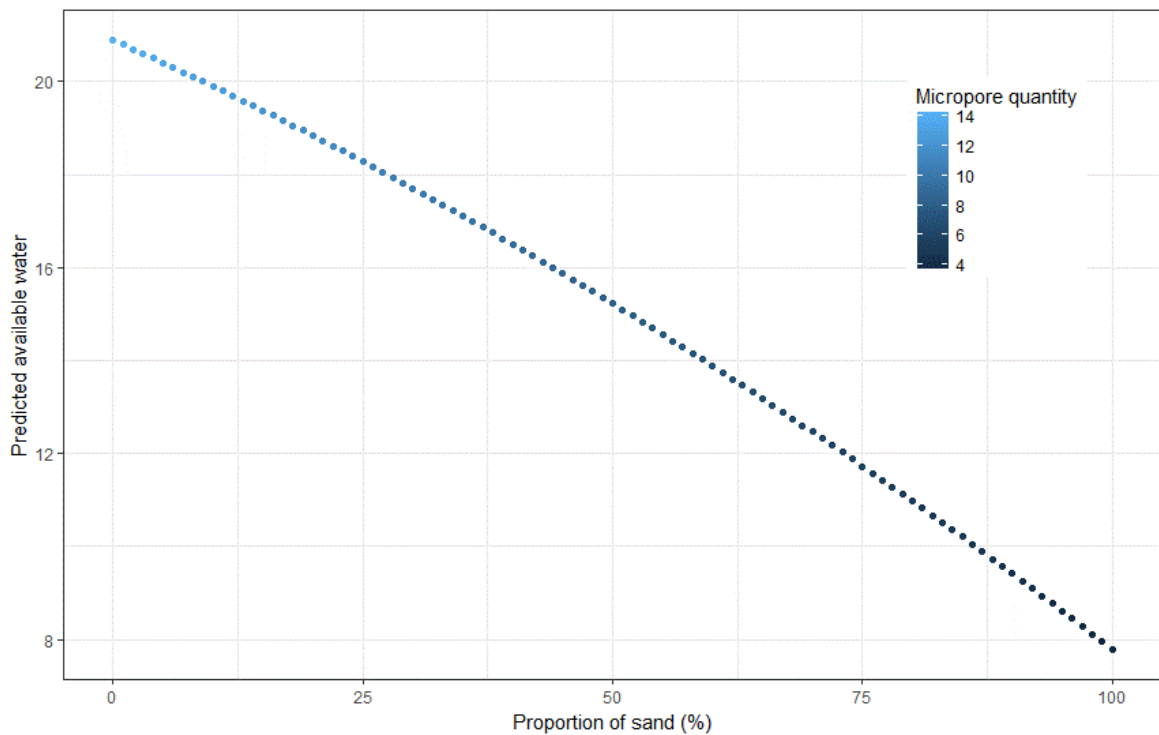


FIGURE 32: Évolution de la capacité de rétention du milieu en fonction de la proportion de sable

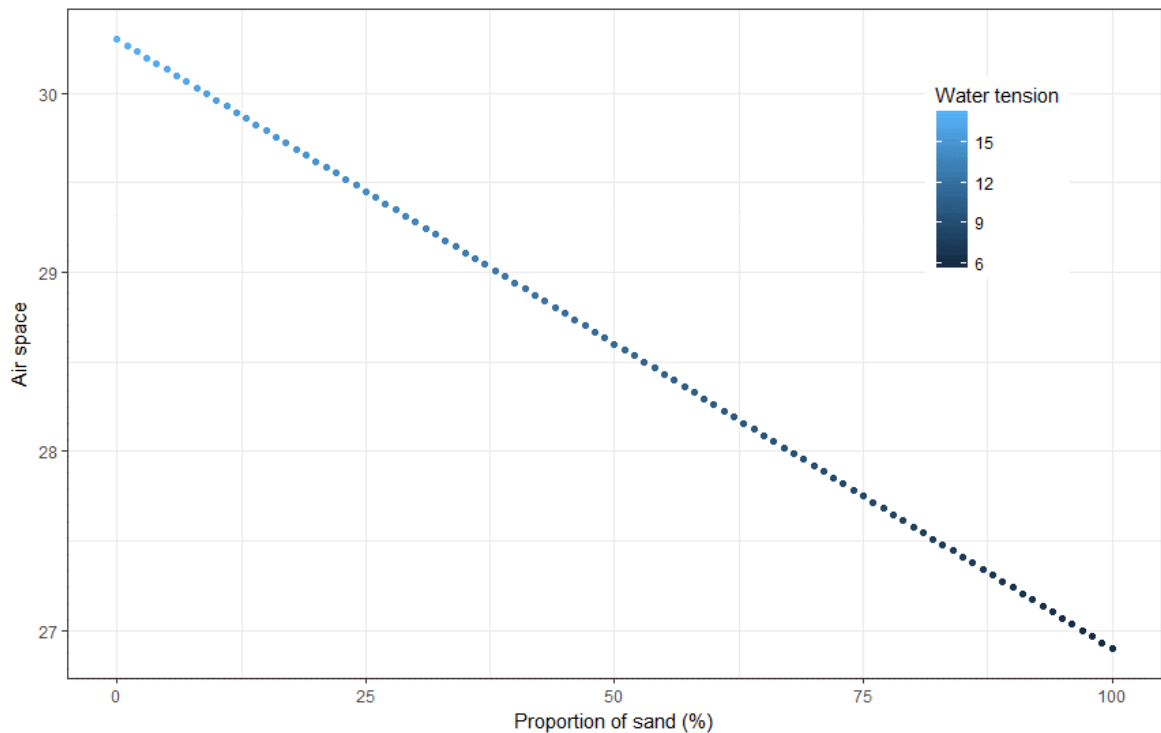


FIGURE 33: Évolution du volume d'air du milieu en fonction de la proportion de sable

Selon les auteurs, le milieu de culture idéal aurait une tension superficielle comprise entre 15 et 25 cm et un ratio Eau disponible (%vol) / Air (%vol) égal à 1. Ces conditions sont difficiles à atteindre en ayant recours à un mélange perlite/sable uniquement. Toutefois, la nature exclusivement minérale du milieu de culture est indispensable pour pouvoir permettre le suivi du transfert de la chlordécone dans la plante sans que celle-ci interagisse avec le substrat de culture (adsorption). L'idée est donc maintenant de tirer parti des avantages des deux matériaux en composant des mélanges sur la base de ces données. D'après les figures 31,32 et 33, avec un ratio 1/1 entre le sable et la perlite, nous obtiendrions un milieu avec les propriétés suivantes : 27,2 % (volume) d'air, 15,2 % (volume) d'eau disponible et une tension superficielle à 12 cm. Avec un ratio 2/1 les propriétés seraient les suivantes : 27,7% d'air, 11,8% d'eau disponible et 8,7 cm de tension superficielle. Avec un ratio 1/2, nous retrouverions : 29,4% d'air, 18,2% d'eau disponible et 14,4 de tension superficielle.

Peu importe les proportions, il n'est pas possible d'atteindre la situation idéale décrite ci-dessus. En revanche, en diminuant la proportion de sable on semble s'y rapprocher. Toutefois, il faut garder en tête que la situation d'idéalité dont il est question ici ne tient compte que du volet agronomique. On essaye en effet de composer un milieu permettant à la plante de se développer. Mais l'autre nécessité, c'est de s'assurer que le substrat

choisi soit inerte vis-à-vis de la chlordécone. Or la porosité est une caractéristique physique susceptible de jouer sur l'adsorption de la chlordécone. Et logiquement, la porosité du milieu augmente quand la proportion de perlite augmente (Figure 32). Ainsi, la qualité agronomique du substrat serait susceptible d'augmenter avec la proportion de perlite tandis que la neutralité du substrat serait susceptible d'augmenter avec la proportion de sable. Pour vérifier ces deux hypothèses, on se propose de réaliser une série d'expérience dont les matériel et méthodes sont décrits ci-dessous.

A.2.2 Matériel et méthodes

Cette expérience de mise au point a pour objectif de constituer un substrat de culture pour lequel :

- La capacité de rétention de l'eau disponible est élevée;
- L'évaporation est minimale;
- L'adsorption de la chlordécone dans le temps est minimale;
- La plante peut transpirer toute l'eau ajoutée dans le milieu.

Une gamme de 5 substrats a été préparée en triplicat : perlite pure; sable-perlite 1/1; sable-perlite 7/3; sable-perlite 9/1; sable pur. La capacité de rétention en eau des mélanges de substrats ainsi que leur capacité à évaporer seront calculés. Deux triplicats supplémentaires 100% sable et 100% perlite traités à l'acide sulfurique seront aussi testés.

A.2.2.1 Préparation des substrats

Le sable et la perlite ont d'abord été tamisés de façon à obtenir des granulométries comprises entre 2 et 4 mm pour les deux matériaux. Une quantité de 900 g de sable a ensuite été placée dans un erlenmeyer d'une contenance de 5L rempli jusqu'au trait de jauge par de l'acide sulfurique 1M (acide/sable 1 :2 m/m). Une quantité de 100 g de perlite a également été placée dans un erlenmeyer de 500 mL rempli jusqu'au trait de jauge avec de l'acide sulfurique 0.1 M (acide/perlite 1 :2 m/m). Les deux erlenmeyers ont ensuite été agités mécaniquement pendant une nuit, avant d'être rincés à plusieurs reprises dans de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH redescende à 7. Les substrats ont été séchés 24h à l'étuve à 70°C.

A.2.2.2 Capacité de rétention en eau

Trois pots en verre étiquetés ont été pesés à vide avant d'être remplis par 254 cm^3 (hauteur verre = 9 cm) de sable tamisé (densité = $1,18 \text{ g/cm}^3$) (mélange S). Le poids total obtenu pour chacun des pots a été mesuré. Les mêmes étapes ont ensuite été répétées avec :

- 3 volumes de 254 cm^3 de perlite tamisée (densité = $0,126 \text{ g/cm}^3$) (mélange P).
- 3 volumes d'un mélange de 127 cm^3 de perlite et de 127 cm^3 de sable (s/p 1 :1) (mélange FI).
- 3 volumes d'un mélange de 76 cm^3 de perlite et de 178 cm^3 de sable (s/p 3 :7) (mélange FII).
- 3 volumes d'un mélange de 25 cm^3 de perlite et de 229 cm^3 de sable (s/p 1 :9) (mélange FIII).

Chacun des trois pots ont ensuite été saturés avec une masse connue d'eau distillée (m_1) avant d'être versés intégralement dans trois entonnoirs recouvert chacun d'un papier filtre. Une fois les substrats bien égouttés, les masses (m_2) correspondant aux poids mouillés ont été mesurées. La quantité d'eau retenue par le substrat est déduite par différence entre m_2 et m_1 .

A.2.2.3 Capacité d'évaporation

Les fractions de masse m_2 de l'étape précédente ont été placées dans leurs pots respectifs avant d'être pesées puis placées aléatoirement dans une armoire climatique. Le suivi de l'évaporation par pesée a été réalisé toutes les 24h pendant une semaine.

A.2.2.4 Cinétique d'adsorption sur le substrat

Comme précédemment, trois répliqués ont été préparés pour chacune des 5 modalités de substrat. Un supplément de trois pots contenant du sable nettoyé à l' H_2SO_4 1M a été préparé (mélange S*). Idem pour la perlite nettoyée à l' H_2SO_4 0,1M (mélange P*). Chacun des 21 pots a ensuite été saturé avec le volume de solution radioactive correspondant à la capacité de rétention des mélanges préalablement déterminée. Une cinétique d'adsorption a été réalisée en prélevant dans chacun des 21 pots 1 mL de solution selon le pas de temps suivant : 5min, 10 min, 20 min, 30 min, 50 min, 1h20, 2h10, 3h30, 5h40, 9h10, 14h50, 24h, 38h50, 54h50 et 72h.

A.2.3 Résultats

A.2.3.1 Capacité maximale de rétention en eau

Pot	Poids verre (g)	Poids verre + substrat sec (g)	Poids substrat sec (g)	Masse d'eau ajoutée m_1 (g)	Poids substrat égoutté m_2 (g)	Capacité de rétention en eau (cm ³)	Moyennes	% du volume du verre en eau
P1	208	237	29	162	63	34	38	14,8%
P2	207	236	29	125	68	39		
P3	210	239	29	125	69	40		
FI1	209	371	162	103	189	27	27	10,6%
FI2	210	372	162	102	190	28		
FI3	210	372	162	93	188	26		
FII1	208	434	226	95	247	21	21	8,4%
FII2	210	436	226	98	249	23		
FII3	209	435	226	103	246	20		
FIII1	208	480	272	93	290	18	18	7,0%
FIII2	211	484	273	95	292	19		
FIII3	209	482	273	90	289	16		
S1	209	510	301	103	315	14	14	5,5%
S2	210	511	301	104	315	14		
S3	208	508	300	102	314	14		

TABLEAU 12: Classement des mélanges selon leur capacité de rétention de l'eau

Le classement des substrat du plus efficace au moins efficace en terme de rétention d'eau est le suivant : 100% perlite, perlite/sable 1 :1, perlite/sable 3 :7, perlite/sable 1 :9, 100% sable (Table 12). La capacité de rétention en eau croît avec la teneur en perlite, ce qui est une conséquence de la porosité importante du matériau. La perlite est donc sans surprise le substrat le plus efficace pour la rétention d'eau et le sable le plus mauvais.

A.2.3.2 Capacité d'évaporation

Pot	05/05/2017	08/05/2017	Δ 3 jours	08/05/2017	10/05/2017	Δ 2 jours	13/05/2017	Δ 3 jours	Cumul 8 jours (mL)	Moyenne
P1	276	263	13	276	270	6	259	11	30	29
P2	271	260	11	271	262	9	256	6	26	
P3	278	264	14	280	271	9	262	9	32	
FI1	399	386	13	399	391	8	386	5	26	26
FI2	400	386	14	400	394	6	388	6	26	
FI3	398	386	12	401	394	7	386	8	27	
FII1	455	445	10	457	450	7	445	5	22	21
FII2	458	447	11	459	453	6	449	4	21	
FII3	455	445	10	457	452	5	447	5	20	
FIII1	498	490	8	500	499	1	495	4	13	11
FIII2	503	496	7	496	495	1	494	1	9	
FIII3	497	490	7	500	499	1	495	4	12	
S1	525	519	6	527	527	0	524	3	9	8
S2	526	521	5	528	528	0	525	3	8	
S3	521	516	5	525	525	0	524	1	6	

TABLEAU 13: Classement des mélanges selon leur capacité d'évaporation

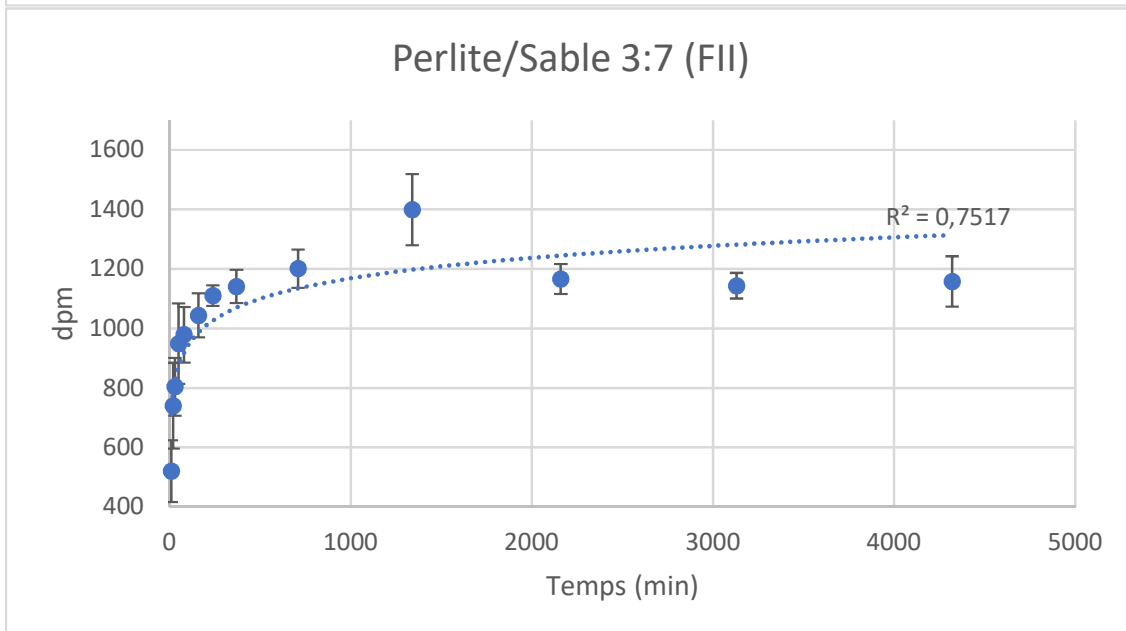
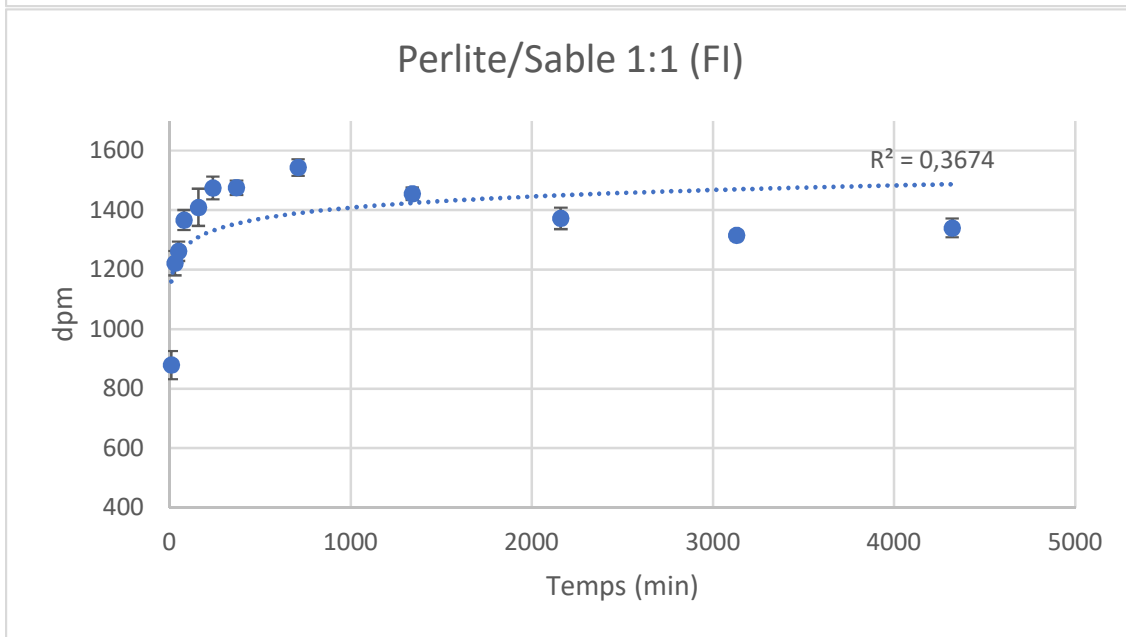
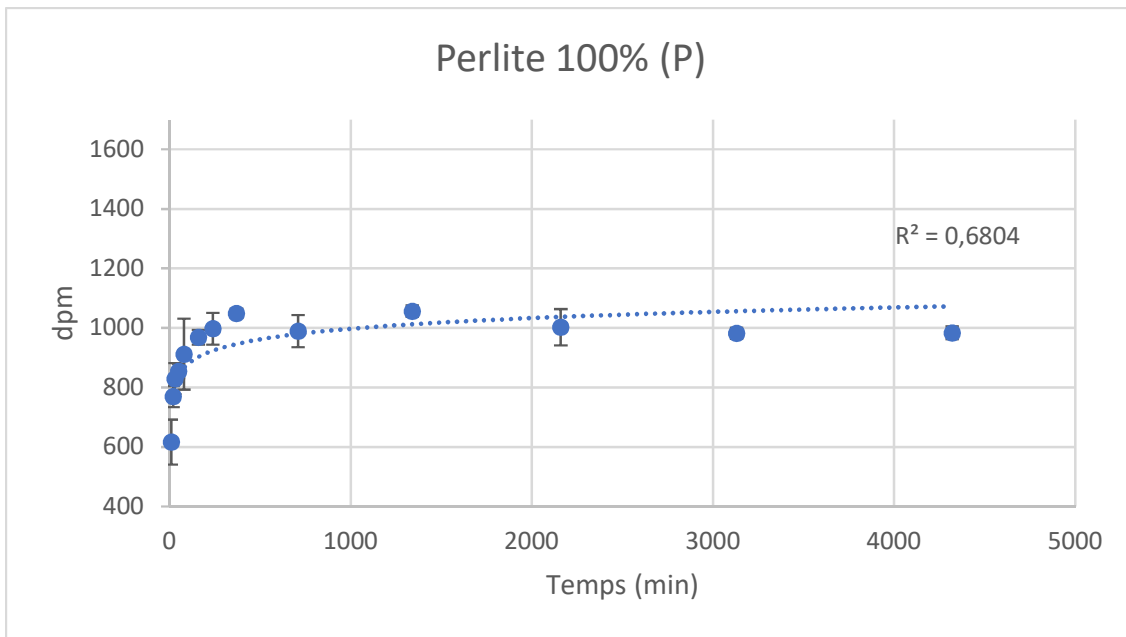
Étonnamment, la modalité 100% sable est celle qui évapore le moins. Encore une fois, l'augmentation de la teneur en perlite entraîne l'augmentation du paramètre mesuré en l'occurrence la capacité du substrat à évaporer.

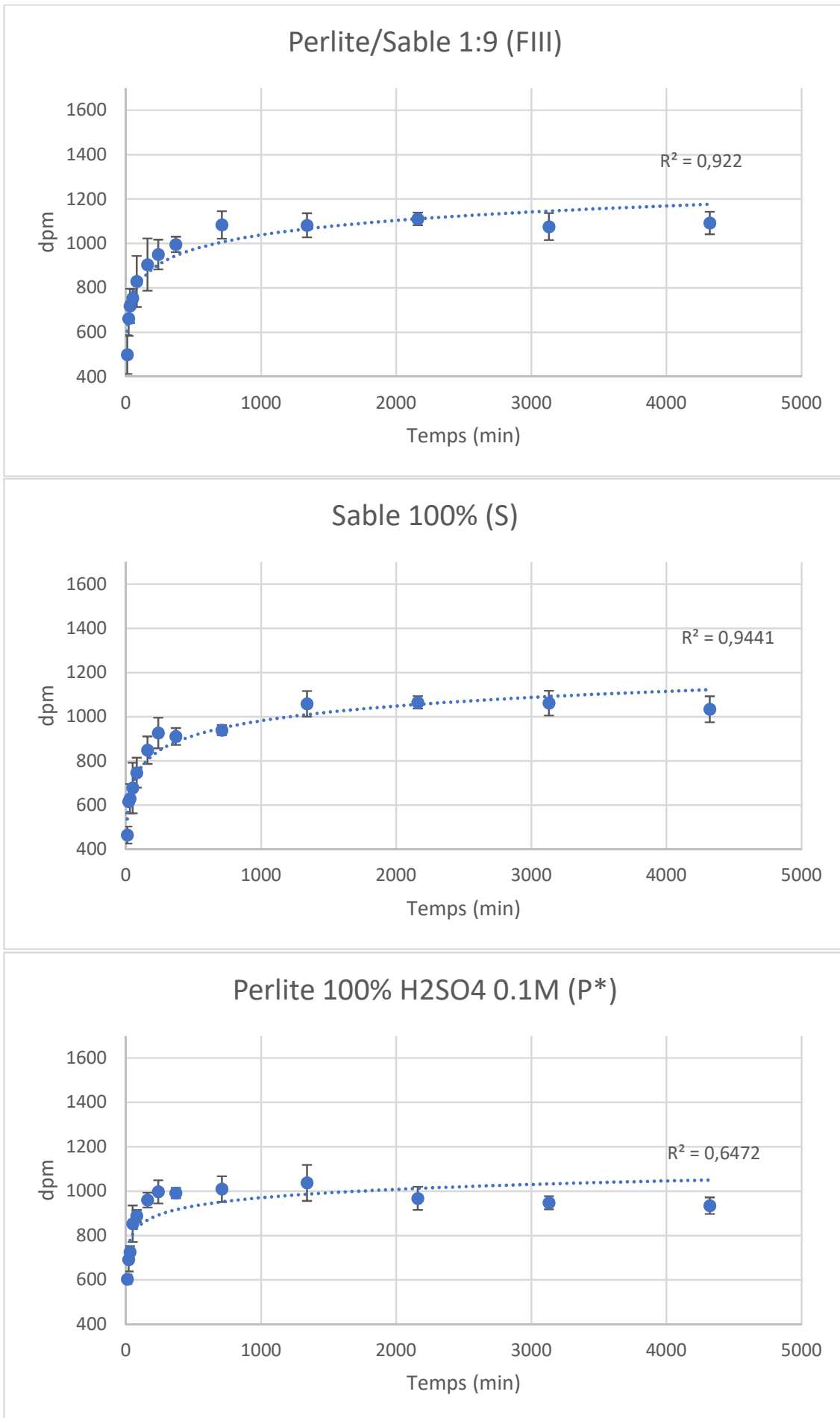
A.2.3.3 Cinétique d'adsorption de la chlordécone sur le substrat

Pour les tests d'adsorption de la chlordécone, les mélanges ont été saturés avec une solution radioactive de chlordécone à la concentration totale de $0,33 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ correspondant à une activité massique de $7\,170 \text{ dpm} \cdot \mu\text{g}^{-1}$. Ainsi dans la suite, une activité de 7170 dpm correspondra donc à une quantité de chlordécone égale à $1 \mu\text{g}$. Les résultats sont présentés en dpm, soit la grandeur mesurée. Le tableau 14 et la figure 34 ci-dessous représentent pour chaque modalité et pour chaque triplicat l'évolution des quantités de chlordécone perdue par adsorption sur le substrat, avec P=perlite, FI= perlite/sable 1/1, FII=perlite/sable 3/7, FIII=perlite/sable 1/9 et S= sable.

Time (min)	P1	P2	P3	F11	F12	F13	F111
Solution T0	0	0	0	0	0	0	0
10	658	661	529	895	917	826	404
20	805	734	768	641	1186	-496	575
30	885	821	782	1190	1268	1207	696
50	868	869	827	1262	1295	1229	798
80	900	1037	799	1400	1332	1368	871
160	940	988	978	1345	1415	1469	959
240	936	1028	1028	1492	1502	1431	1074
370	1057	1059	1032	1482	1495	1448	1077
710	960	1052	955	1575	1527	1528	1126
1340	1037	1075	1057	1465	1432	1471	1264
2160	945	1066	996	1333	1379	1405	1115
3130	987	997	961	1300	1315	1330	1095
4320	959	1001	990	1324	1320	1377	1065
Time (min)	F112	F113	F1111	F1112	F1113	S1	S2
Solution T0	0	0	0	0	0	0	0
10	554	603	588	414	495	507	457
20	843	802	740	585	658	602	621
30	830	885	806	686	664	641	689
50	988	1060	800	727	736	646	805
80	1038	1027	942	712	832	735	820
160	1078	1095	1022	786	907	838	916
240	1143	1113	1020	886	944	855	933
370	1165	1181	982	1035	969	867	924
710	1238	1238	1154	1056	1040	913	952
1340	1443	1491	1135	1027	1083	1043	1123
2160	1216	1168	1113	1082	1138	1063	1094
3130	1176	1161	1094	1008	1126	1001	1112
4320	1231	1178	1132	1035	1110	1095	1029
Time (min)	S3	P1*	P2*	P3*	S1*	S2*	S3*
Solution T0	0	0	0	0	0	0	0
10	431	579	612	618	461	434	387
20	627	743	696	636	467		548
30	558	743	739	693	524	538	500
50	583	931	860	768	479	602	557
80	687	915	888	861	542	583	573
160	793	975	983	922	671	624	642
240	993	1057	968	966	695	618	681
370	940	1019	978	978	701	648	732
710	953	1072	958	997	749	630	752
1340	1010	1130	1001	981	856	831	770
2160	1038	1024	920	959	867	826	838
3130	1072	976	916	951	859	788	799
4320	977	956	891	956	883	866	828

TABLEAU 14: Cinétique d'adsorption de la chlordécone dans les mélanges composés





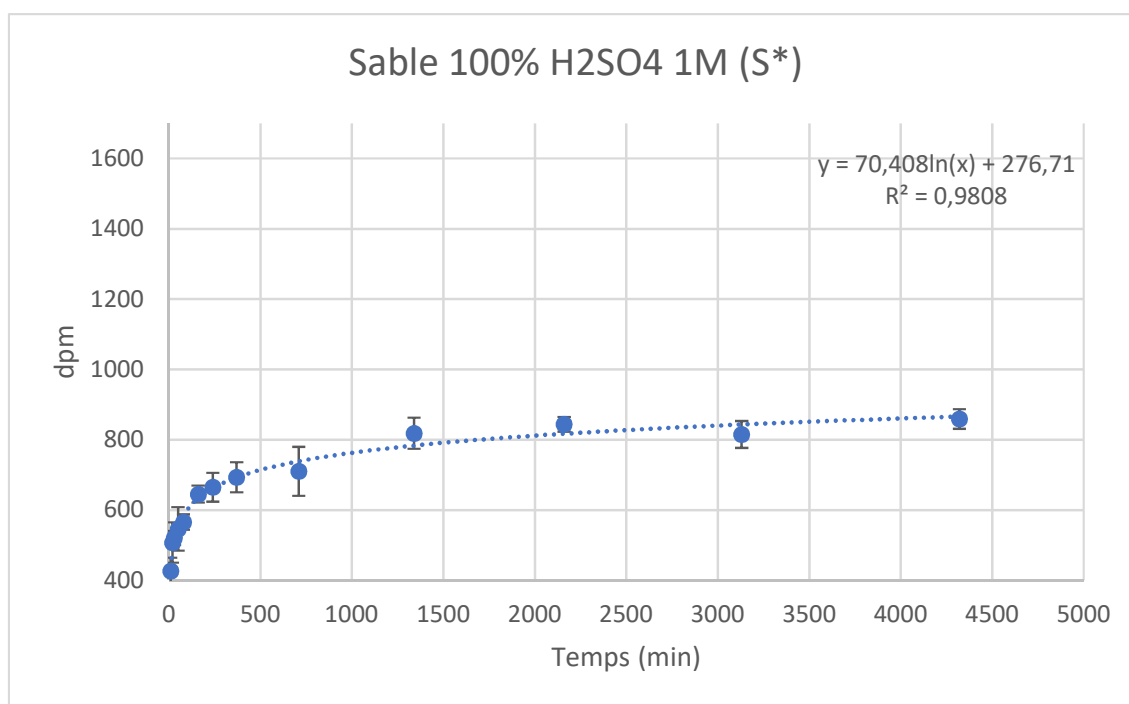


FIGURE 34: Évolution de l'adsorption de la chlordécone sur différents substrats en fonction du temps

A la lecture de ces graphiques, il apparaît de manière nette que le sable lavé à l'acide sulfurique est le substrat qui présente le plus faible taux d'adsorption de la chlordécone. Plus important encore, sur ce matériau, on observe peu de fluctuations des quantités adsorbées au cours du temps ($R^2=0,98$). Ces fluctuations, provoquées par le jeu des équilibres d'adsorption et de désorption, sont susceptibles de modifier la concentration biodisponible de la chlordécone au cours du temps. C'est pourquoi on souhaite les éviter. En connaissant la quantité totale de radioactivité ajoutée via l'arrosage des pots et la quantité de radioactivité perdue par adsorption à l'équilibre (palier de saturation), il est possible de déterminer le % de la radioactivité initialement introduite dans le milieu qui est perdu (Tableau 15).

dpm à l'équilibre de sorption	Radioactivité perdue par adsorption à l'équilibre	dpm saturant 1g de substrat	% de radioactivité initiale perdue par adsorption à l'équilibre	
1049	124 132	4 280	44%	P
1543	162 041	1 000	65%	FI
1399	144 138	638	59%	FII
1083	111 549	409	45%	FIII
927	94 836	315	39%	S
997	114 647	4 046	42%	P*
844	81 870	273	35%	S*

TABLEAU 15: Bilan théorique des pertes par adsorption

Ainsi, le sable lavé est le milieu qui adsorbe le moins la chlordécone. C'est aussi le milieu le plus stable du point de vue de la fluctuation des concentrations. A contrario, le milieu sable/perlite 1 :1 est le plus mauvais du point de vue de l'adsorption. Ainsi, dans le meilleur des cas, on observe tout de même 35% d'adsorption de la chlordécone sur un matériau minéral. A noter que le pas de temps d'observation n'est ici que de trois jours et que sur une période de temps plus longue, il est possible que les équilibres soient différents. Au regard de tous les paramètres testés, il apparaît que le sable lavé à l'acide sulfurique est le matériau qui présentent les meilleures caractéristiques pour le suivi radiomarqué de la chlordécone dans la plante. Il arrive en tête pour deux des trois paramètres testés (évaporation et adsorption).

A.2.3.4 Qualité de la croissance et du transfert sur le substrat choisi

Quatre pots contenant 5 graines des variétés Barok, Musik, Apache, Arlequin ont été mis en culture pendant 1 mois sur le nouveau substrat choisi. Un pulse de 48h a été réalisée avec une solution nutritive contenant de la chlordécone radiomarquée à une concentration de $0,13 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Les quantités transpirées varient de 23 mL pour Apache, qui comptait deux individus de moins, à 49 mL pour Musik. Les plants se sont également bien développés durant le cycle (Figure 35).

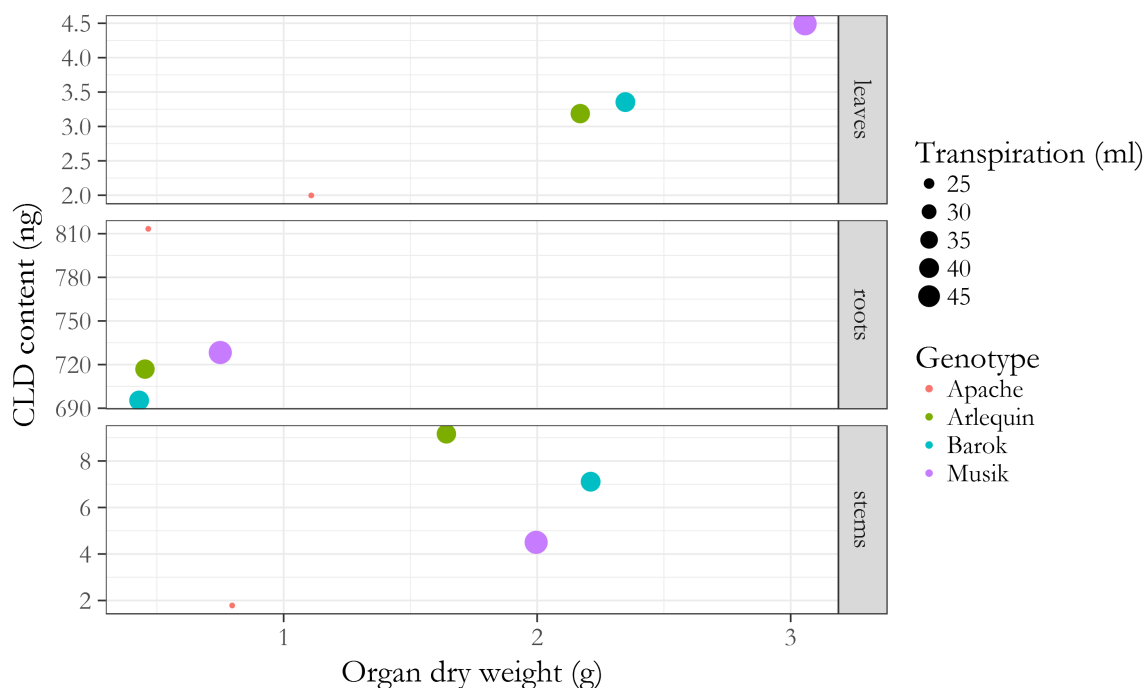


FIGURE 35: Évolution des teneurs en chlordécone dans la plante en fonction de la biomasse et de la transpiration

Le bilan de radioactivité montre un taux d'adsorption de la chlordécone sur le substrat autour de 25% (Tableau 16), ce qui est cohérent avec les résultats des travaux précédents (35%).

Pot	adsorbé sur sable	adsorbé sur racine	absorbé dans les tiges	absorbé dans les feuilles	Bilan de radioactivité
B9	30%	61%	0,12%	0,06%	91%
M10	28%	64%	0,07%	0,08%	92%
AP6	21%	45%	0,03%	0,04%	66%
AR15	25%	63%	0,16%	0,06%	88%

TABLEAU 16: Bilan de radioactivité

La différence de 10% s'explique aisément par la présence de la plante, notamment des racines qui ont adsorbés une grande quantité de la chlordécone ajoutée (60%). A noter que les bilans sont bons, excepté pour le pot Apache. Ce taux de 66% s'explique par la présence d'eau résiduelle radioactive dans le sable (non compté) du fait d'une moins bonne transpiration de ce pot. Tous les autres pots étaient secs. En définitive, le sable graveleux retenu permet la croissance du blé et garantit une neutralité relative vis-à-vis du contaminant organique.

A.3 Étapes de réalisation du modèle de croissance

A.3.0.1 Modèles journaliers de biomasses

La figure 36 présente l'évolution de la biomasse sèche de l'ensemble du jeu de données au cours du temps. On peut s'apercevoir que malgré le choix de travailler avec les deux génotypes les plus contrastés, la différence de développement entre Arlequin et Barok est faible.

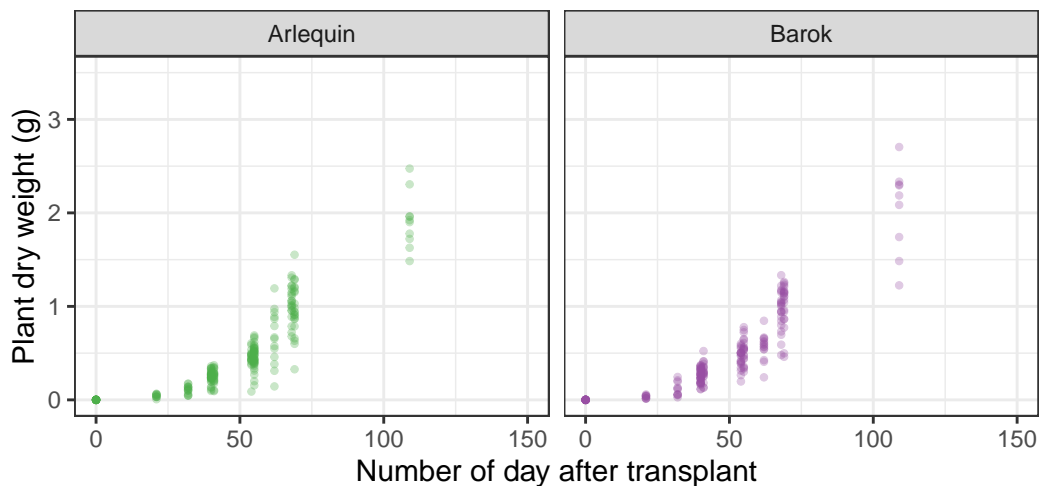


FIGURE 36: Évolution de la biomasse sèche mesurée par plant lors de chacune des récoltes

Afin de calculer les valeurs de biomasses journalières, l'option la plus simple consisterait à modéliser la croissance des plantes dans le temps via de la régression linéaire.

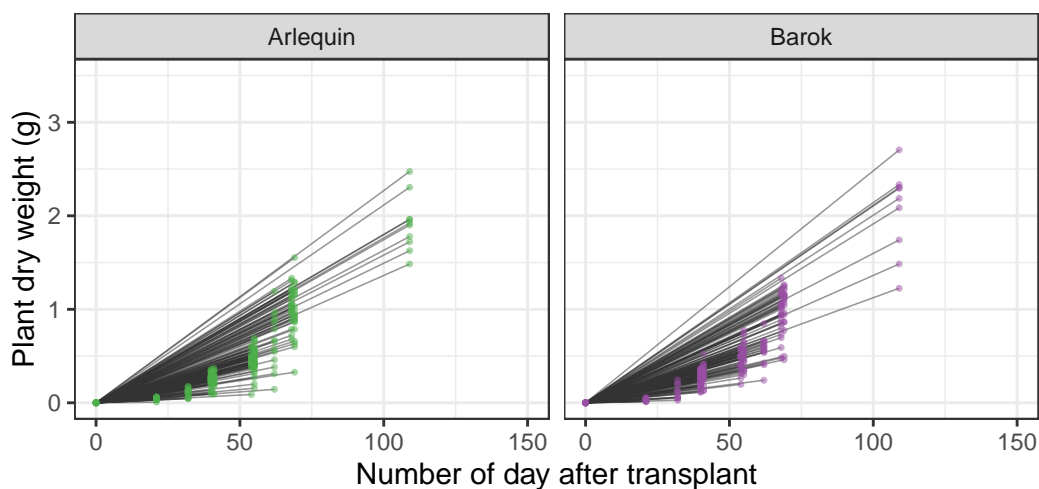


FIGURE 37: Ajustement du jeu de données par des droites de régressions linéaires

Cependant nous savons d'après la littérature que ce type d'interprétation de la croissance

des plantes ne correspond pas à la réalité, qui se rapproche plutôt d'une loi logistique² comme l'illustre la figure 38 ci-dessous. Ce type de modélisation moyenne présente l'inconvénient de mal représenter les individus extrêmes et les parcours individuels, ce qui dans notre contexte d'étude avec une forte variabilité biologique est problématique. C'est pourquoi nous avons opté pour une modélisation non linéaire par quantile.

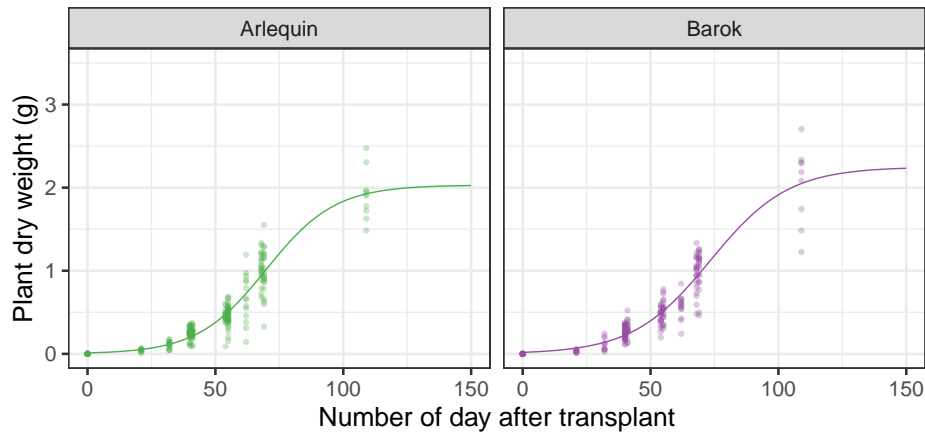


FIGURE 38: Ajustement moyen du jeu de données selon une loi logistique

La figure 39 ci-dessous représente ce type de régression. Pour chaque observation, il est possible d'identifier une courbe sigmoïde issue de cette régression et passant par le point mesuré. Afin d'identifier les paramètres de ces courbes individuelles, nous avons minimisé la différence entre la valeur prédite de chaque percentile et la valeur mesurée.

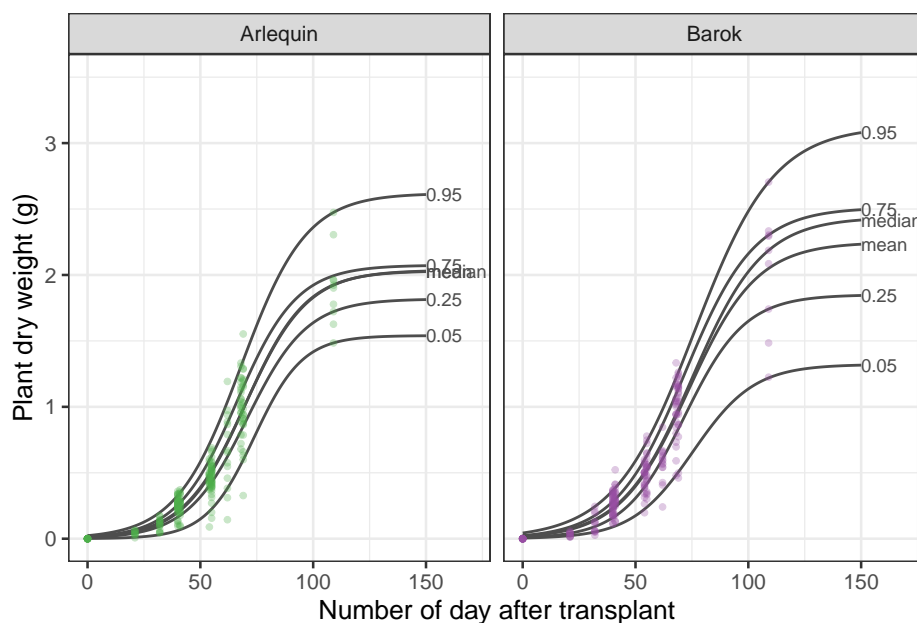


FIGURE 39: Ajustement par quantile du jeu de données selon une loi logistique

2. Paine, C.E.T., Marthews, T.R., Vogt, D.R., et al. (2012). How to fit nonlinear plant growth models and calculate growth rates : an update for ecologists. *Methods Ecol. Evol.* 3 : 245–256.

Pour l'essai d'exposition en continu, nous avons déduit de chaque observation à l'échelle du pot un incrément de biomasse journalier grâce la modélisation par régression quantile réalisée sur le jeu de données complet (Figure 40).

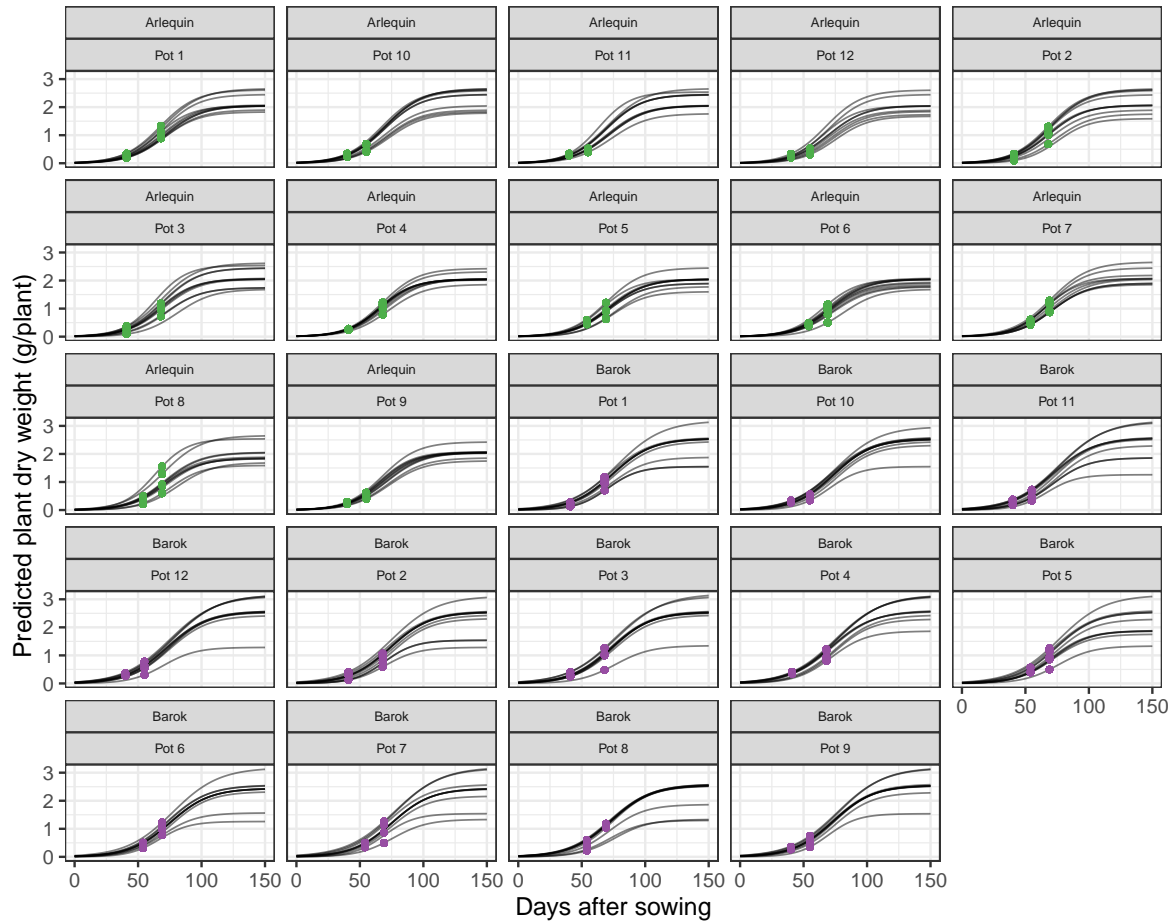


FIGURE 40: Incrément journalier de biomasse par plant et par pot issu de l'essai d'exposition en continu

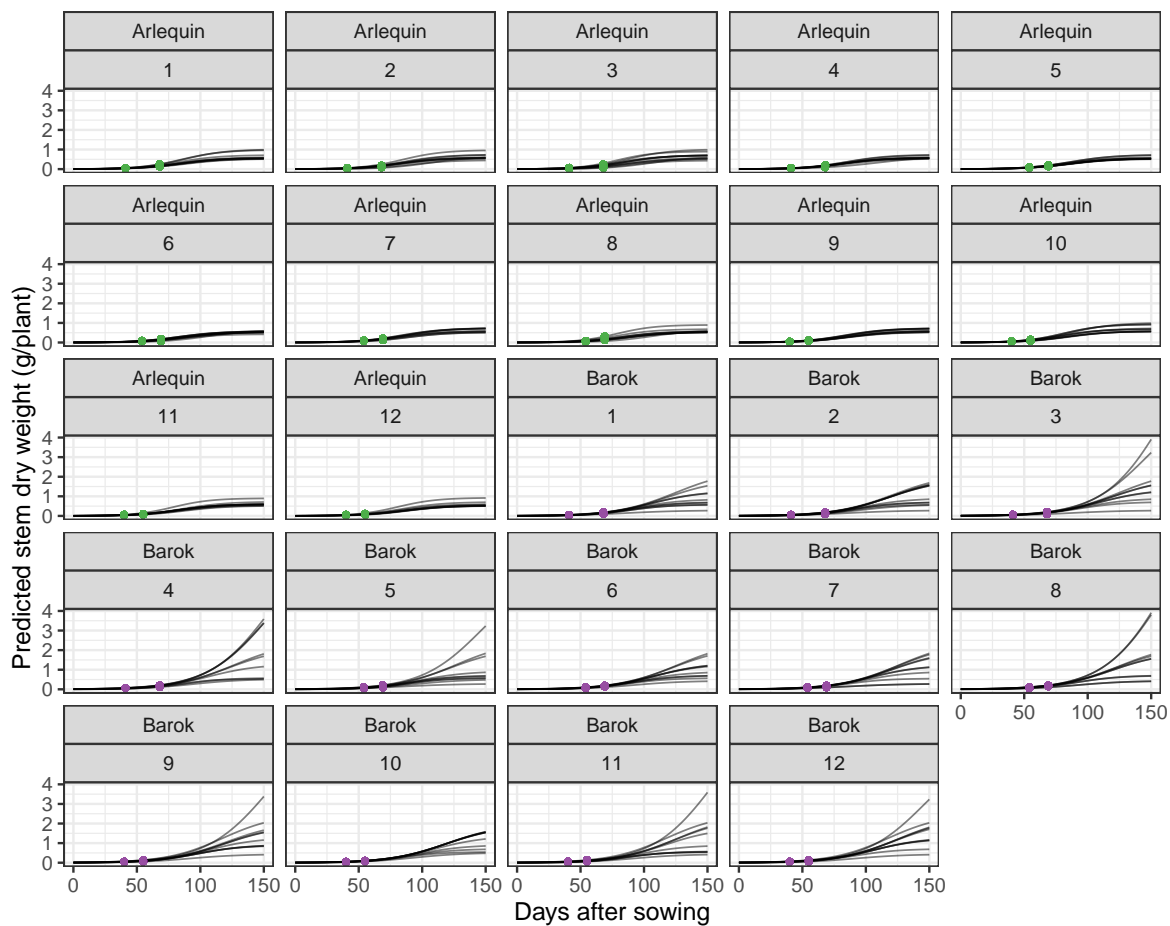


FIGURE 41: Incrément journalier de biomasse de tige par plant et par pot issu de l'essai d'exposition en continu

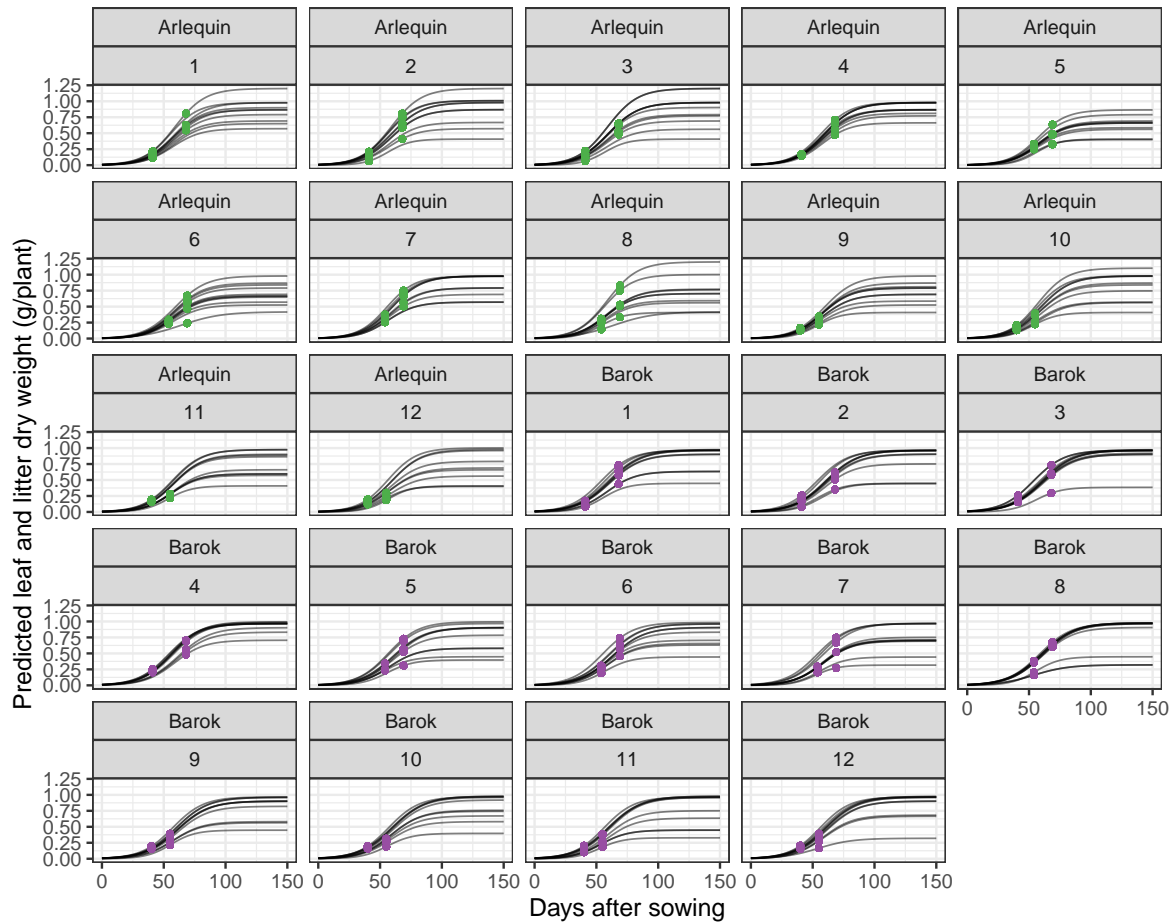


FIGURE 42: Incrément journalier de biomasse de feuille par plant et par pot issu de l'essai d'exposition en continu

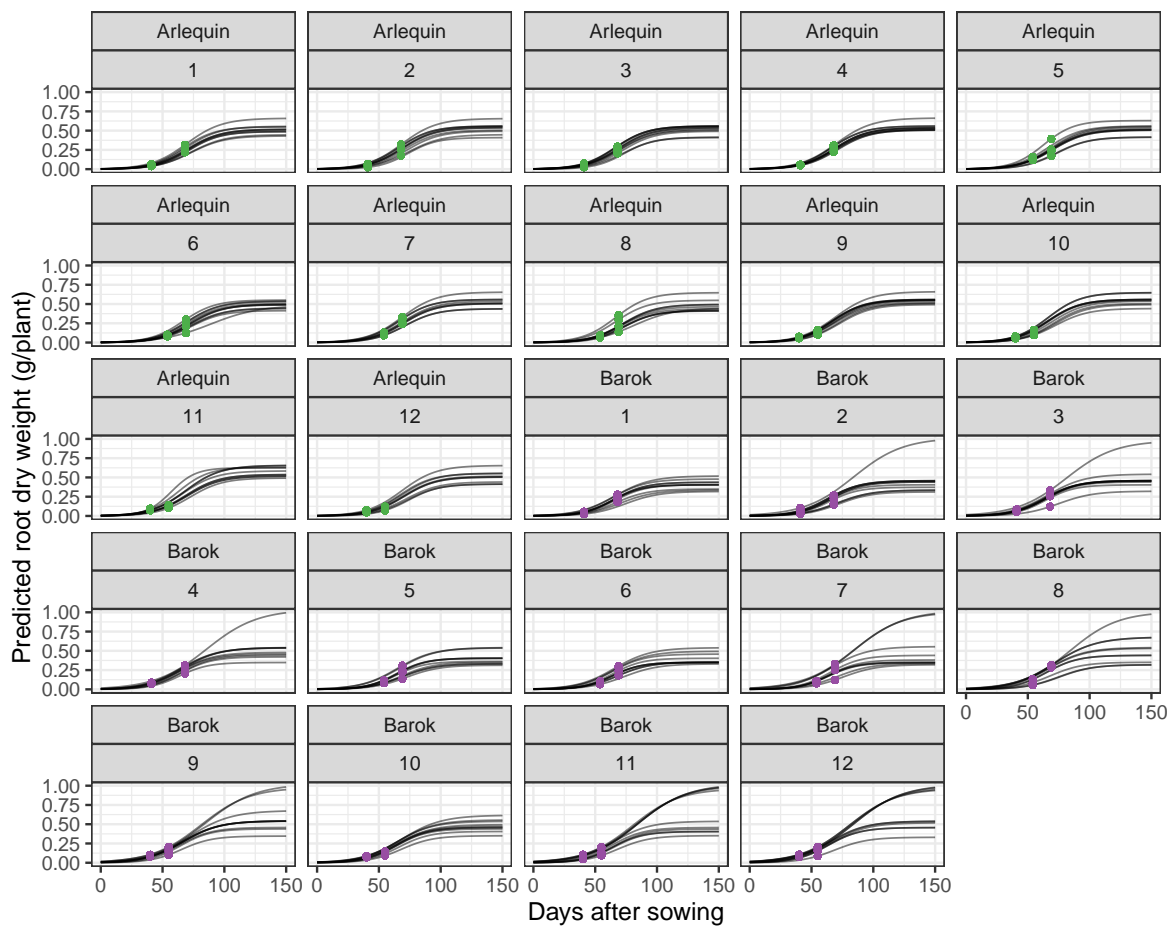


FIGURE 43: Incrément journalier de biomasse de racine par plant et par pot issu de l'essai d'exposition en continu

A.3.0.2 Modèle journalier de surface foliaire

Le modèle général par régression quantile pour l'ensemble des mesures de surfaces foliaires n'est pas présenté ici, mais il est donné à l'échelle de chaque pot (Figure 44).

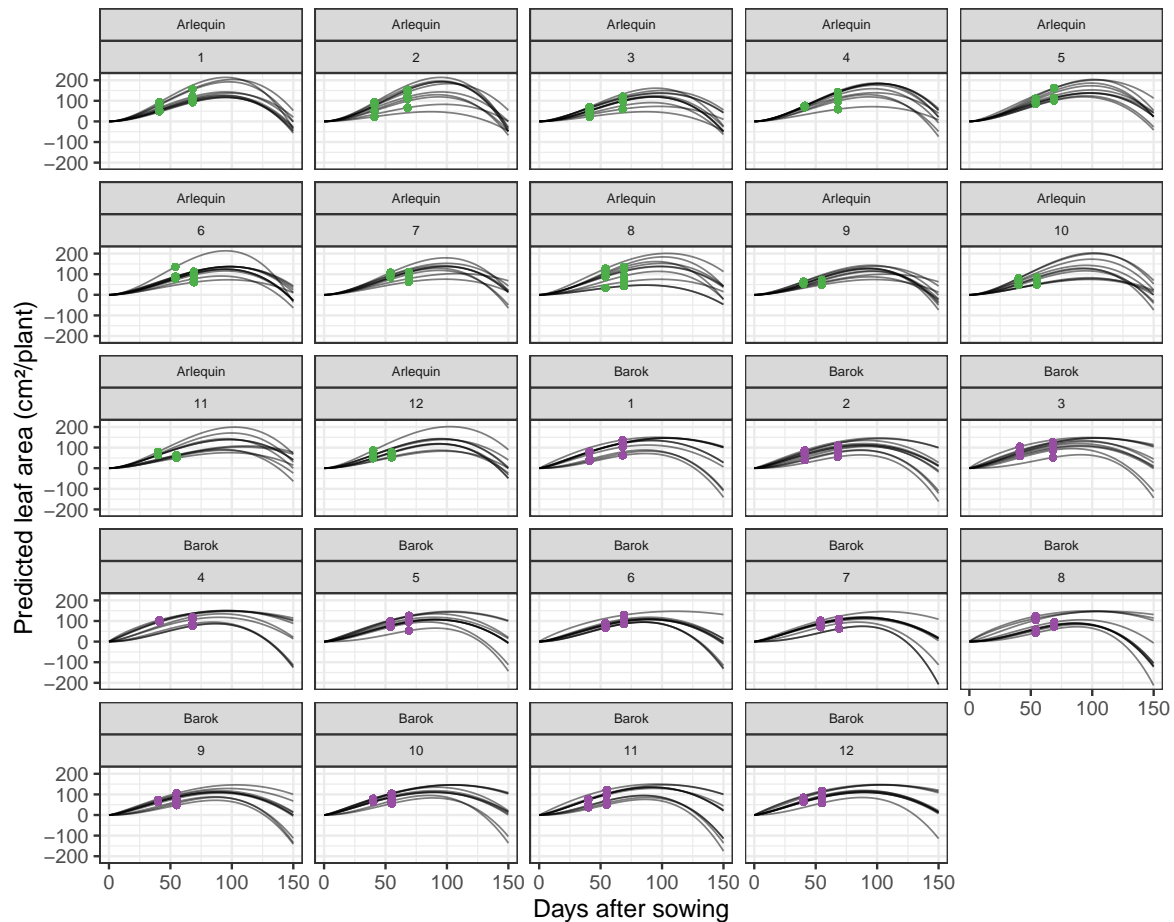


FIGURE 44: Incrément de surface foliaire journalier par plant et par pot issu de l'essai d'exposition en continu

A.3.0.3 Estimation des biomasses fraîches

Les biomasses fraîches mesurées pendant l'expérimentation sont imprécises. Les délais d'acquisition des différentes mesures peuvent être longs entre les premiers et les derniers échantillons traités. Pour corriger ce biais, un modèle capable de prédire journalièrement les coefficients de teneur en eau par organe a été créé à partir d'une loi de Gompertz. Les données d'entrées du modèle sont les ratios entre les biomasses sèches et fraîches par organe. Ce modèle a ensuite été utilisé pour simuler journalièrement les biomasses fraîches à partir des biomasses sèches, dont la mesure ne souffre pas d'imprécisions. Comme ces valeurs de biomasses ont été simulées tout les jours, elles ont aussi été simulées les jours où les biomasses fraîches ont été observées. La comparaison des données observées et

simulées nous permet de vérifier la validité du modèle (Figure 45). Les biomasses fraîches pour les feuilles et les tiges sont bien prédites, mais pas très bien pour les racines. Ce résultat est plutôt cohérent avec la réalité expérimentale : la mesure des traits racinaires est particulièrement compliquée à réaliser compte tenu de la rapidité de la déshydratation des tissus après déracinement. Entre le moment où les traits racinaires sont acquis sur le premier et le dernier individu d'un pot, il peut s'écouler jusqu'à 1 heure (la mesure de la surface racinaire via le scanner laser est particulièrement chronophage puisqu'il faut individualiser chaque filament de racine sur la plaque de lecture).

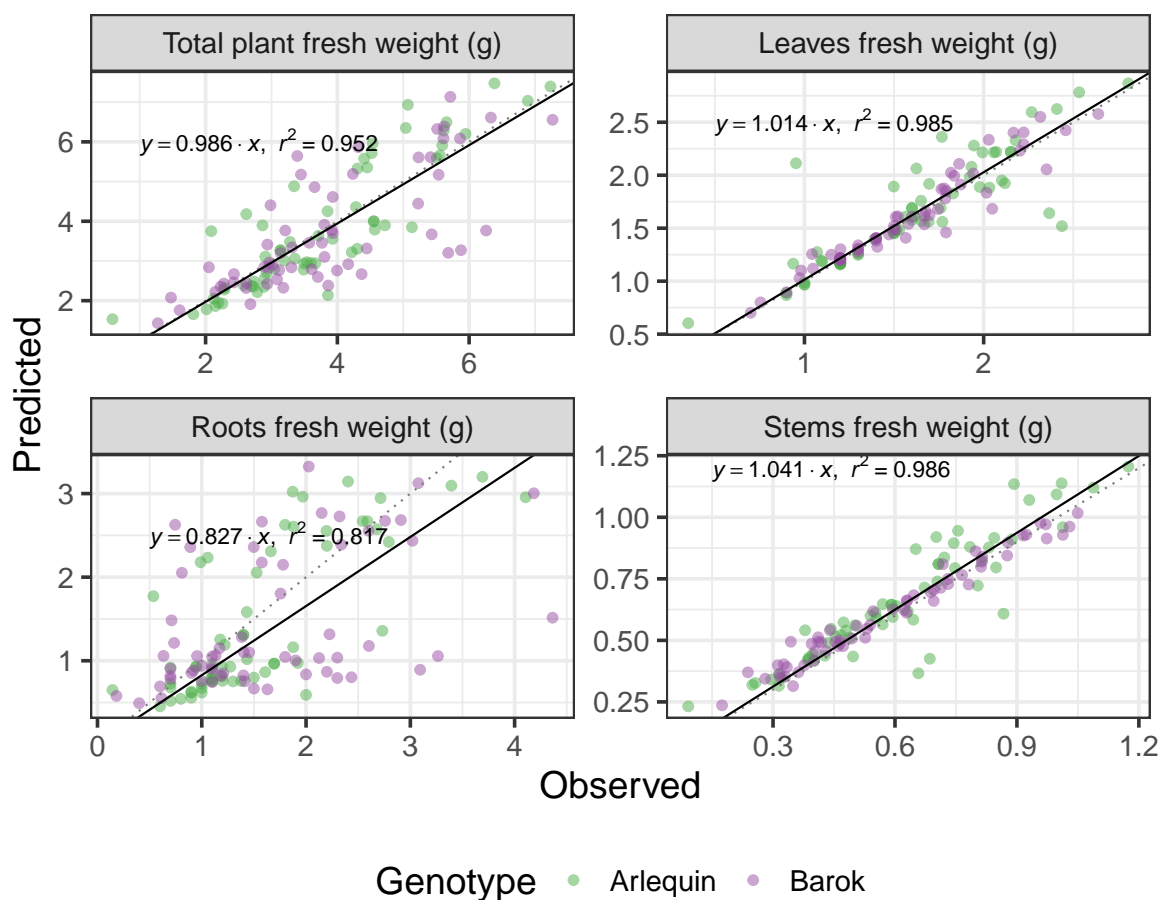


FIGURE 45: Comparaison des données observées et simulées

A.3.0.4 Calcul de la transpiration nette

La transpiration journalière à l'échelle de chaque pot se déduit de la transpiration journalière brute mesurée quotidiennement, de laquelle on enlève la biomasse prise et l'évaporation du sol sur le laps de temps séparant deux pesées. Ces résultats sont présentés sur la figure 46 pour Arlequin et sur la figure 47 pour Barok. On observe ainsi une augmentation continue de la transpiration chez tous les pots, jusqu'à une valeur plancher

d'environ 20 mL transpirés par jour. L'aspect en dent de scie des courbes s'explique par des chutes de transpiration consécutives à des épisodes de sécheresse dans les pots, principalement dus au pas de temps trop long entre deux arrosages. La contrainte que nous avions était de veiller à ce que tous les pots reçoivent la même quantité de nutriments et de chlordécone radiomarquée. Il n'était donc pas possible d'adapter les arrosages aux besoins des plantes. D'autre part, la petite contenance des pots nous imposait une quantité d'eau maximale à ajouter en une seule fois, quantité qui s'est avérée insuffisante sur les derniers jours du suivi.

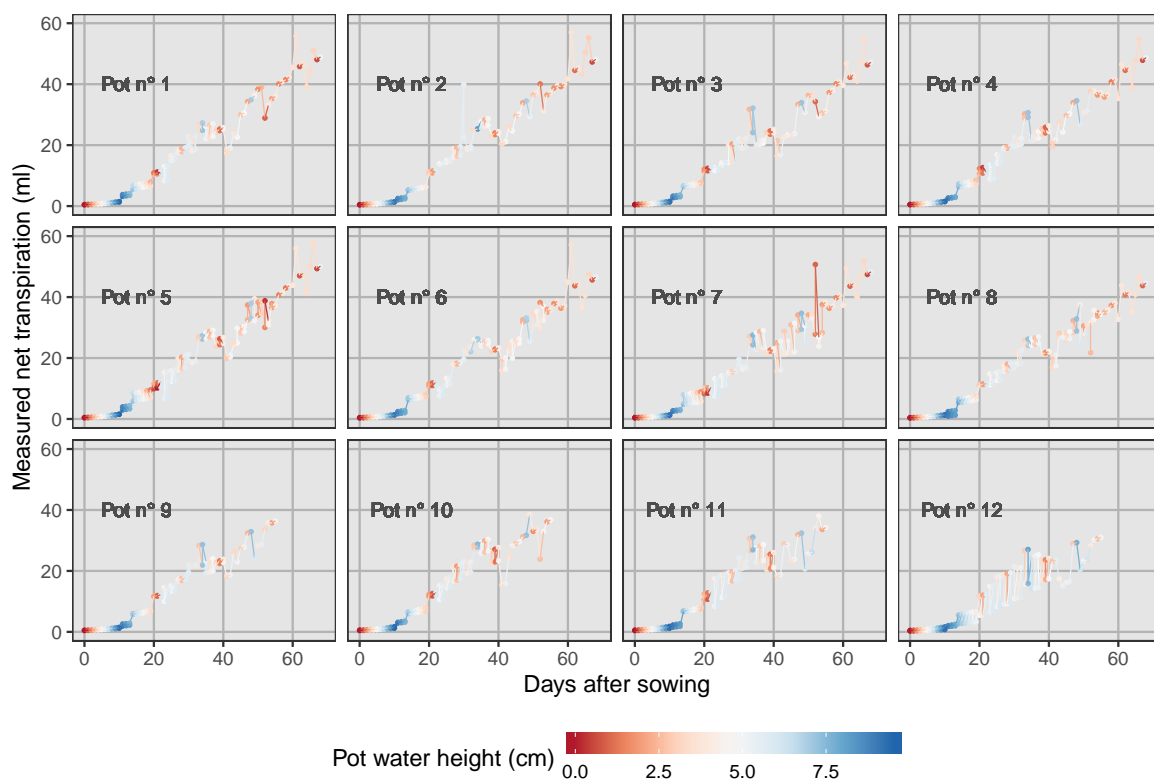


FIGURE 46: Transpiration nette par pot pour la variété Arlequin

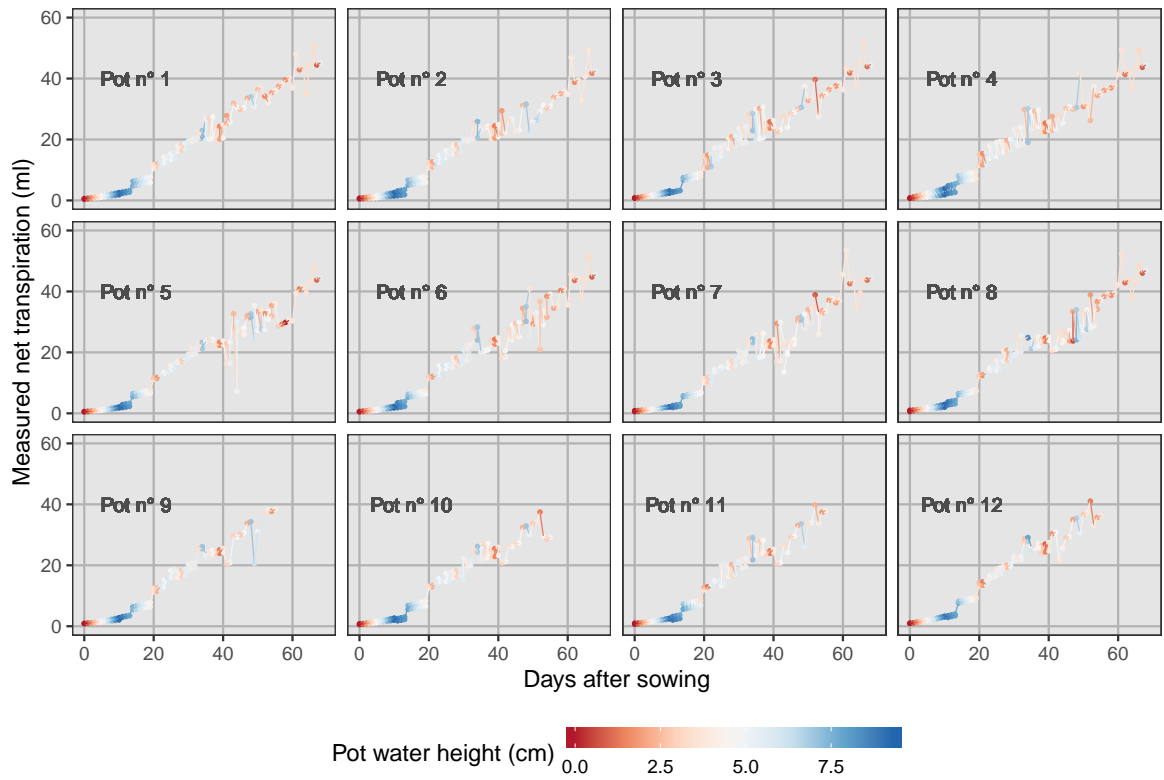


FIGURE 47: Transpiration nette par pot pour la variété Barok

A.3.0.5 Estimation journalière de la surface racinaire

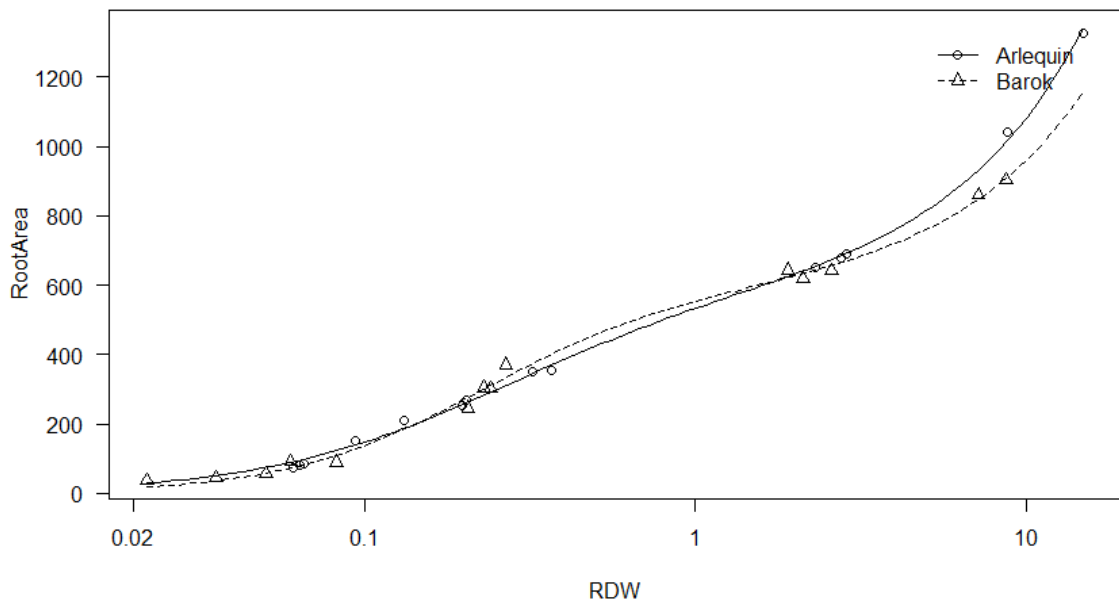


FIGURE 48: Relation allométrique entre la surface foliaire (cm^2) et la biomasse des racines sèches

Annexe B

Liste des acronymes

- ACM** Analyse des Correspondances Multiples. 114
- ACP** Analyse en Composante Principale. 85, 114
- AFM** Analyse Factorielle Multiple. 114, 143
- AUC** aire sous la courbe ou *Area Under the Curve*. 69
- BCF** facteur de bioconcentration (BCF) –ou *Bioconcentration Factor*. 11
- BFR** retardateurs de flamme brommé ou *Brominated Flame Retardants*. I
- CLD** chlordécone. 20
- DDE** dichlorodiphényldichloroéthylène –ou *Dichloro Diphenyldichloro Ethylene*. 13
- DDT** dichlorodiphényltrichloroéthane –ou *Dichloro Diphenyl Trichloroethane*. 2
- GC** chromatographie gazeuse ou *Gas Chromatography*. 34
- HRMS** spectrométrie de masse haute résolution ou *High Resolution Mass Spectrometry*.
36
- ISCR** réduction chimique in situ ou *In Situ Chemical Reduction*. 34
- K_d coefficient de partage –ou *partition coefficient*. 11
- K_{oc} coefficient de partage carbone organique/eau –ou *organic carbon-water partition coefficient*. 10
- K_{ow} coefficient de partage octanol/eau –ou *octanol-water partition coefficient*. 10
- LC** chromatographie liquide ou *Liquid Chromatography*. 36
- LMR** Limite Maximale de Résidus. xvii, 141

- MNAR** données manquantes de façon non aléatoire ou *Missing Not At Random*. 76
- MS** spectrométrie de masse ou *Mass Spectrometry*. 34, 110
- PBDE** polybromodiphényléthers –ou *Poly Brominated Diphenyl Ethers*. 2
- PCB** polychlorobiphényles –ou *Poly Chlorinated Biphenyls*. 2, I
- PCDD/F** polychlorodibenzo-p-dioxines et furanes –ou *Poly Chlorinated Dibenzo Dioxins and Furans*. 2
- POP** polluants organiques persistants –ou *Persitent Organic Pollutant*. 2, I
- RCF** facteur de concentration racinaire –ou *Root Concentration Factor*. 11
- RMN** Résonance Magnétique Nucléaire. 36
- SAU** Surface Agricole Utile. 24
- SEM** modélisation par équations structurales –ou *Structural Equation Modeling*. 82
- SRA** surface racinaire spécifique –ou *Specific Root Area*. 82
- TF** facteur de translocation –ou *Translocation Factor*. 12
- TPSA** surface polaire topologique –ou *Topological Polar Surface Area*. 111
- TSCF** facteur de concentration du courant de transpiration –ou *Transpiration Stream Concentration Factor*. 12
- TUE** efficacité d'utilisation de la transpiration –ou *Transpiration Use Efficiency*. 82, 149
- UNEP** programme des nations unies pour l'environnement –ou *United Nations Environment Program*. 8
- WUE** efficacité d'utilisation de l'eau –ou *Water Use Efficiency*. 79