HAL open science

Séquestration des polluants halogénés par des biochars et charbons actifs afin de limiter leur transfert à l'écosystème, la flore et l'animal : le projet PIEGEACHLOR

Matthieu Delannoy, Angelina Razafitianamaharavo, Antoine Richard, Giovanni Caria, Emmanuelle Montargès-Pelletier, Guido Rychen, Cyril Feidt

To cite this version:

Matthieu Delannoy, Angelina Razafitianamaharavo, Antoine Richard, Giovanni Caria, Emmanuelle Montargès-Pelletier, et al.. Séquestration des polluants halogénés par des biochars et charbons actifs afin de limiter leur transfert à l'écosystème, la flore et l'animal : le projet PIEGEACHLOR. 4ème Rencontres nationales de la Recherche sur les sites et sols pollués, ADEME, Nov 2019, Montrouge, France. hal-03954055

HAL Id: hal-03954055

https://hal.univ-lorraine.fr/hal-03954055

Submitted on 24 Jan 2023

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Quatrièmes Rencontres nationales
de la Recherche sur les sites et sols pollués

26 et 27 novembre 2019, Le Beffroi de Montrouge
(Portes de Paris)

Candidature pour : ☒ Communication orale ☐ Communication poster ☐ Communication poster avec présentation d'outil ☐ Vidéo de 180s

Séquestration dans le sol de la chlordécone par des biochars et charbons actifs : effet sur la disponibilité environnementale et la biodisponibilité relative

Matthieu DELANNOY[1,2*], Angelina RAZAFITIANAMAHARAVO[3], Antoine RICHARD[4], Giovanni CARIA[4], Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER[3], Guido RYCHEN[1,2], Cyril FEIDT[1,2]

[1] : URAFPA, Université de Lorraine, 2 av Forêt de Haye, 54 500 Vandœuvre-lès-Nancy
[2] : URAFPA, INRA, 2 av Forêt de Haye, 54 500 Vandœuvre-lès-Nancy
[3] : Université de Lorraine, CNRS, 15 Avenue du Charmois, F-54500 VANDOEUVRE-LES-NANCY
[4] : Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux UMR 7360 CNRS - Université de Lorraine

* contact : matthieu.delannoy@univ-lorraine.fr

Résumé
La contamination des sols par des polluants organiques persistants (POP) peut générer des effets néfastes écotoxicologiques voir sanitaires. Parmi les options de gestion disponibles, la stratégie de séquestration permettrait de limiter l'étape clé qu'est le transfert des polluants du sol à la cible animale ou humaine. Cette stratégie s'appuie sur la forte affinité de ces polluants hydrophobes aux matrices hautement carbonées et poreuses, immobilisant par adsorption les polluants. Ainsi, l'hypothèse scientifique de l'étude est que l'utilisation d'un amendement de sols contaminés par ces matrices permettrait de réduire leur biodisponibilité et donc leurs potentiels effets néfastes. Pour pouvoir évaluer cette hypothèse nous avons mené des essais *in vitro* de disponibilité environnementale et des essais *in vivo* de biodisponibilité relative sur des sols artificiels ou naturels antillais contaminés par de la chlordécone. Le projet s'intéresse à une gamme de matériaux condensés.

Introduction

La chlordécone (CLD), du fait de son usage comme pesticide contre le charançon du bananier, a intensément été utilisée dans certains territoires d'outre-mer (Guadeloupe, Martinique). La chlordécone a été épandue directement au pied des bananiers. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques (K_{ow} élevé), ce composé est peu soluble en milieu aqueux. Il est également très persistant, du fait de sa faible mobilité (lixiviation faible) [1] et de sa résistance à la dégradation biotique et abiotique. Cette persistance peut durer plusieurs décennies voire siècles [2].

Les sols et sédiments contaminés posent la question de l'exposition des écosystèmes et de l'Homme. Les modes de transfert des polluants organiques du sol varient suivant la nature de la cible de ce transfert. Dans le cas de l'animal les conditions présentes dans le tube digestif vont altérer l'organisation du sol, notamment de part une acidification du milieu [3].

La séquestration a pour but de protéger ces différentes cibles biologiques en diminuant cette exposition. En effet les matrices carbonées du fait de leur forte porosité et de leur grande stabilité seraient à même d'adsorber et séquestrer les polluants organiques. Ces polluants, piégés, ne pourraient être mobilisés par les processus digestifs limitant leur transfert à l'animal [4]–[6].

La présente étude a pour objectif de tester et d'évaluer une stratégie d'amendement des sols contaminés par des biochars et des charbons actifs comme une solution de réduction de la disponibilité environnementale puis de la biodisponibilité de la chlordécone.

Matériel et méthodes

Fabrication et achat des matières carbonées

4 matières carbonées (biochar) ont été fabriquées par un industriel (CARBO France – Montier-sur-Saulx en Meuse) partenaire du projet PIEGEACHLOR. Cette fabrication réalisée à façon a permis de constituer un lot

de biochar composé de chêne et de résineux pyrolisés à 2 température : 500°C et 700°C. Un lot de chêne 700°C a subi également une activation soit par acide phosphorique, soit par vapeur d'eau. Trois autres matrices seront achetées auprès d'un producteur de charbon actif (CABO®). Le lot de 8 matrices (puis 5 pour l'expérimentation *in vivo*) testées a été finement broyé (et tamisé à 500µm)

Caractérisation du volume de porosité et la surface spécifique active
Les charbons obtenus ont été caractérisés en termes de volume de porosité ainsi que la surface spécifique par adsorption de gaz N_2 et/ou CO_2 à basse température (LIEC, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy).
Sol artificiel
Des sols artificiels ont été fabriqués suivant la norme OCDE n°207, norme largement employée en écotoxicologie pour tester l'innocuité de substances chimiques (OECD, 1984). Ce substrat contient une phase minérale (sable de Fontainebleau, kaolinite) couplée avec une phase organique standard (Tourbe de Sphaigne). L'étape de contamination des sols a été réalisée telle que précédemment décrit (Delannoy, Schwarz, et al., 2014). En bref, la fraction aqueuse du sol artificiel a été contaminée par de la chlordécone dans du méthanol (qualité analytique pesticide résidu) pour obtenir une concentration finale de 50µg de chlordécone par g^{-1} de sol sec. Trois jours après la contamination 2le sol artificiel standard a été amendé à 2% (poids sec : poids sec) par les différentes matrices carbonées. Ces sols amendés, ainsi qu'un sol standard ont été mis à maturer pendant 8 semaines (20-22°C, à l'abris de la lumière). Un lot témoin n'a pas été amendé.

Sols naturels prélevés
Un nitisol de Guadeloupe a été prélevé. La concentration de chlordécone retrouvée dans ce sol était de 2,3 mg/Kg de sol sec. 2% (poids sec de sol) d'une des matrices carbonées a été ajoutées au sol artificiel standard, un lot témoin n'a pas été amendé. Le sol a été mis à maturé pendant 8 semaines avant les tests de disponibilité environnementale et de biodisponibilité relative

Détermination de la disponibilité environnementale
La disponibilité environnementale de la chlordécone dans les sols amendés a été évaluée suivant la norme ISO 16751 partie A.

Détermination de la biodisponibilité relative
Des porcelets castrés, sevrés à 28 jours ont été disposés dans des cages individuelles. Trois porcelets (n=3) ont été assignés à chaque groupe correspondant aux sols amendés. Un sol non amendé a servi de référence. Les animaux ont été exposés pendant 10 jours à raison de 0,2 gramme de sol par kg et par jour. A la fin de l'exposition le foie et le tissu adipeux péri-caudal ont été prélevés après mise à mort des animaux. L'expérimentation a été réalisée en stricte conformité avec la réglementation actuelle, dans les locaux agréés de la plateforme Bio-DA (plateforme biodisponibilité-bioactivité) et a été approuvée par le comité éthique lorraine en matière d'expérimentation animale.

Détermination des concentrations en chlordécone
Les concentrations de chlordécone dans les solutions du test de disponibilité environnementale et dans les tissus ont été déterminé par le LDA 26.

Calcul et analyses statistiques
Afin d'évaluer l'incidence des matrices sur la disponibilité environnementale et la biodisponibilité relative de la CLD une analyse de variance a été réalisée. Les analyses statistiques ont été réalisées à l'aide du logiciel R (R-software, version 3.5.2). Les différences ont été considérées comme significatives lorsque $P < 0.05$. Sont présentés dans le document la moyenne suivie de l'écart-type (ET).

Résultats et discussion

1- Caractéristiques des biochars et charbons actifs

Les surfaces spécifiques sont bien supérieures pour les charbons actifs (800à 1200 $m^2.g^{-1}$) que pour les biochars (50 à 400$m^2.g^{-1}$). L'ORBO™ présente ainsi la surface spécifique la plus importante (1 163 $m^2.g^{-1}$) suivi par le DARCO™ (794 $m^2.g^{-1}$). L'ensemble des biochars produits possèdent des caractéristiques différentes suivant la température de pyrolyse. Ainsi A 700°C de pyrolyse tous les biochars disposent d'une surface active entre 333 et 377 $m^2.g^1$. A 500°C de pyrolyse, une plus forte hétérogénéité des surfaces spécifiques est observée (entre 52,5 et 212 $m^2.g^{-1}$) (*cf* Tableau 1).

	BET surface area	Surface microporeuse	Surface non microporeuse	Ratio de microporosité
	$m^2.g^{-1}$	$m^2.g^{-1}$	$m^2.g^{-1}$	%
DARCO® (AC)	793.8±14.5	486.8	382.1	56%
ORBO™ (AC)	1126.3±11.9	971.8	242.4	80%
AC Chêne	1290±5	NA	NA	NA
Chêne 500°C	144.4 ± 7.8	76.6	79.0	49%
Chêne 700°C	357.0 ± 10.1	314.0	74.3	81%
Résineux 500°C	211.6 ± 10.6	119.9	104.3	53%
Résineurx 700°C	376.7 ± 12.0	319.0	86.0	79%

Tableau 1 : Caractérisation des surfaces microporeuses des matrices carbonées

CC BY NC ND

2- Disponibilité environnementale sur sol artificiels et naturels prélevés

Il a pu être observé de fortes disparités de réduction de disponibilité environnementale suivant la nature de la matrice amendée. La disponibilité environnementale du sol standard non amendé a été de 62,5%, indiquant que la majorité de la CLD de ce sol est disponible. Aucune réduction de disponibilité environnementale n'a été observée pour les sols amendés par des biochars. (59-74%, p>0,05). Si une légère diminution de la disponibilité environnementale a tout de même pu être observée pour les amendements de biochar provenant de la pyrolyse la plus poussée (700°C), aucun effet significatif (1) du type de bois (2) de la température de pyrolyse n'a pu être montré pour les biochar (p>0,05).

Ceci diffère des résultats obtenus pour les charbons actifs qui ont montré une importante réduction de la disponibilité environnementale. Ainsi la plus faible disponibilité environnementale a été obtenue pour un sol amendé par de l'ORBO™ (0.2%). Du fait du peu de variabilité de la disponibilité environnementale provenant de l'amendement des sols par du biochar, seule les biochars de chêne ont été conservés ainsi que les charbons activés pour les tests ultérieurs (*cf* Figure 1).

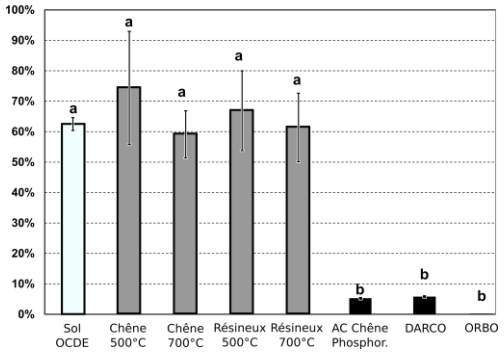

Figure 1 : Disponibilité environnementale sur sols artificiel

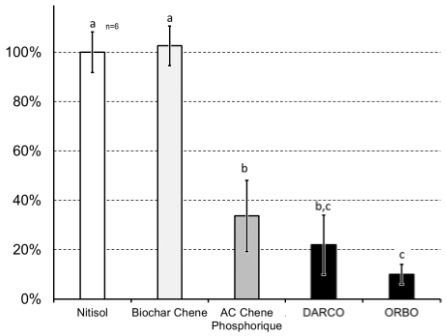

Figure 2 : Disponibilité environnementale sur sols prélevés

La disponibilité environnementale est exprimée en %. Les valeurs correspondent à la moyenne ± ET. Les barre d'histogramme avec différentes lettres (a,b,c) sont significativement distinctes

Un amendement de ce nouveau lot de charbon a été testé sur un nitisol prélevé en Guadeloupe et dont la concentration de chlordécone était de 2,3 µg.g^{-1} de matière sèche. Comme observé sur sol artificiel, l'amendement par du biochar de chêne ne diminue par la disponibilité environnementale de la chlordécone (103±8%, moyenne±CV). Les charbons actifs obtenus de cette matière première permettent une réduction importante de disponibilité environnementale (34±11%, et 35%±15%, pour respectivement AC chêne phosphorique et AC chêne vapeur d'eau). Les charbons actifs commerciaux DARCO™ et ORBO© présentent les réductions de disponibilité les plus importantes (respectivement 22±12% et 10±4%) (*cf* Figure 2).

3- Biodisponibilité relative de la CLD après amendement de sols artificiels

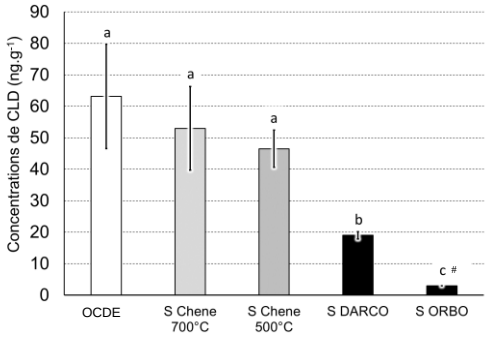

Figure 3 : Concentration de CLD dans le tissu adipeux

	Biodisponibilité relative	Ecart-type
OCDE	100%[a]	26%
S Chêne 700°C	84% [a]	21%
S Chêne 500°C	74% [a]	9%
S DARCO	30% [b]	2%
S ORBO	5% [a#]	0%

Tableau 2 : Biodisponibilité relative de la CLD

Les concentrations de Chlordécone sont exprimées en ng.g^{-1} de matière sèche. Les facteurs de biodisponibilité sont exprimés en %. Les valeurs moyennes disposant de lettres différentes sont significativement différents. # : valeurs inférieures à la limite de quantification.

Au moment de l'écriture du document seules les données de biodisponibilité relative issues de sols artificiels ont pu être analysées. Comme observé précédemment les plus fortes concentrations de CLD dans les tissus ont été obtenues dans le groupe exposé au sol standard dépourvu d'amendement (groupe SS) (respectivement 586±108 et 63±17 ng CLD par g de poids frais de tissue adipeux et de foie). Le groupe exposé à un sol amendé par du biochar présentait les même concentrations de chlordécone dans leurs tissus (586±108 et 65±10 ng.g^{-1} dans respectivement le foie et le tissue adipeux). Les groupes exposés aux sols

CC BY NC ND

amendés par le charbon actif DARCO ou ORBO présentaient les niveaux en chlordécone les plus faibles (respectivement 213±7 et 5,2±0,9 ng.g^{-1} de chlordécone dans le foie ; 19±1,2 et 3(LOQ) ng.g^{-1} de chlordécone dans le tissu adipeux). Les facteurs de biodisponibilité à partir de ces données montrent ainsi une réduction entre 16 et 26% pour les biochar de chêne pyrolysés respectivement à 700°C et 500°C. Tandis que les charbons actifs permettent une réduction de 70% voir plus de 95% respectivement pour le DARCO™ et l'ORBO© (*cf* Figure 3 et Tableau 2)

4- Corrélation entre les données *in vitro* et *in vivo*

Les premiers résultats obtenus permettent d'établir une première comparaison entre les données issues du test *in vitro* de disponibilité environnementale et les données de biodisponibilité relative obtenus *in vivo*, reconnus en évaluation des risques. Ainsi ces premières données permettent de montrer une corrélation forte entre les données *in vitro* et *in vivo* ($p<0,05$) (*cf* Figure 4). Une corrélation forte et négative a pu être mise en évidence entre la surface de porosité de ces matrices et la biodisponibilité relative (*cf* Figure 5). Ces premiers résultats souffrent toutefois des données extrêmement contrastées obtenues entre les biochars et les charbons actifs. Ces données pourront être étoffées avec les tests sur sols prélevés prochainement.

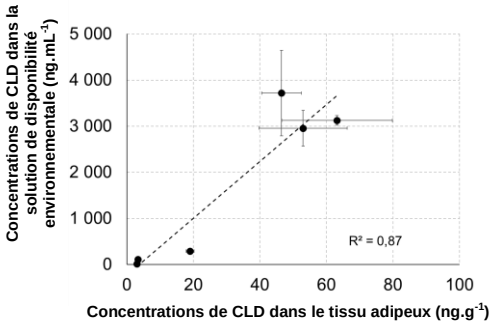

Figure 4 : Corrélation entre le test *in vitro* de disponibilité environnementale et les données *in vivo*

L'abscisse correspond à la concentration de CLD retrouvée dans le tissu adipeux. L'ordonnée correspond à la concentration de la solution de disponibilité environnementale.

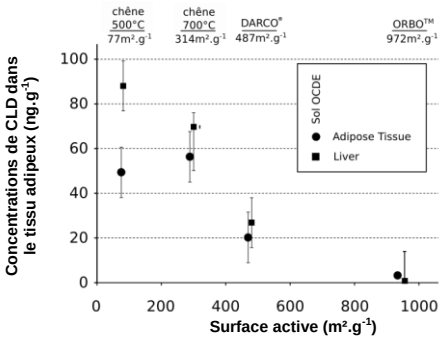

Figure 5 : Corrélation entre la biodisponibilité relative la surface de microporosité des matrices carbonées.

L'abscisse correspond à la surface spécifique mesurée (m².g^{-1}). L'ordonnée correspond à la biodisponibilité et la barre d'erreur à l'intervalle de confiance à 95% (n=4).

Conclusion et perspectives

Les biochars utilisés comme amendement se sont avérés peu efficaces pour réduire la disponibilité et la biodisponibilité de la chlordécone. A contrario, les charbons actifs apparaissent des matériaux extrêmement efficaces pour réduire le transfert de la chlordécone à l'animal lorsqu'utilisé en amendement. Ainsi les concentrations dans les tissus adipeux et le foie ont été réduit de plus de 70%. Ces premiers résultats appellent des essais complémentaires afin d'investiguer l'innocuité de ces amendements sur le microbiote et la microflore du sol. Ils appellent également à développer la recherche autour des matrices microporeuses afin d'obtenir un process industriel économiquement soutenable lorsqu'un traitement de larges surfaces de sols s'avère nécessaire. Dans cette optique le projet PIEGEACHLOR financé par l'ADEME procédera à la fabrication à façon de biochar et charbons actifs et testera leur innocuité et efficacité de réduction de transfert sur les microorganismes du sol, les vers, certains légumes et le poulet. Ces étapes sont des préalables nécessaires aux expérimentations de terrain en conditions réelles.

Références

[1] HSDB (2010). « HSDB: Polychlorinated Biphenyls », TOXNET Toxicology Data Network.

[2] Y.-M. Cabidoche *et al.* (2011). « Pollution durable des sols par la chlordécone aux Antilles: comment la gérer? », *Innov. Agron.*, vol. 15, p. 117–133.

[3] M. Delannoy *et al.* (2018), « Amendment of soil by biochars and activated carbons to reduce chlordecone bioavailability in piglets », *Chemosphere*, vol. 210, p. 486-494.

[4] M. Delannoy *et al.* (2014). « Effects of Standard Humic Materials on Relative Bioavailability of NDL-PCBs in Juvenile Swine », *PLoS ONE*, vol. 9, nº 12, p. e115759.

[5] M. Delannoy *et al.* (2015). « Impact of soil characteristics on relative bioavailability of NDL-PCBs in piglets », *Chemosphere*, vol. 139, p. 393-401.

[6] M. Delannoy *et al.* (2014). « Effects of condensed organic matter on PCBs bioavailability in juvenile swine, an animal model for young children », *Chemosphere*, vol. 104, p. 105-112.

CC BY NC ND