



**Décontamination de sols pollués à la
chlordécone : validation de procédés de
dépollution physico-chimique et biologique,
étude des produits de dégradation et
amélioration de la sensibilité analytique.**

Rapport intermédiaire

BRGM/RP-58704-FR
juin 2010

C. Mouvet, S. Bristeau, C. Roques
Avec la collaboration de
J. Muller et P. Akeh (société Adventus)

1.89 3740.46 -625.5

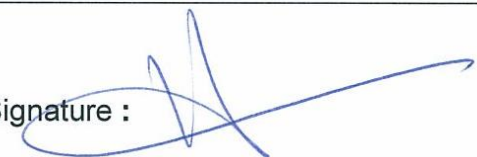


Géosciences pour une Terre durable

brgm

Étude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 2009 10POLA27 correspondant à la convention BRGM-MEEDDM n° SU 000 6693 MEEDDM/DGPR relative à la décontamination de sols pollués à la chlordécone.

Ce document a été vérifié par : Piantone Patrice date : 23/06/2010

Approbateur :		
Nom : GABORIAU	Date : 24/06/2010	Signature : 

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

Mots-clés : Chlordécone, Traitement sols contaminés, *In situ* Chemical Reduction, Daramend®.

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

Mouvet C., Bristeau S., Roques C. (2010) - Décontamination de sols pollués à la chlordécone : validation de procédés de dépollution physico-chimique et biologique, étude des produits de dégradation et amélioration de la sensibilité analytique. Rapport BRGM/RP-58704-FR, 26 p., 11 fig., 6 tabl., 1 ann.

© BRGM, 2010, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

La convention SU 000 6693 MEEDDM/DGPR mandate le BRGM pour travailler sur la décontamination de sols pollués à la chlordécone, en i) validant des procédés de dépollution physico-chimique et biologique, ii) étudiant des produits de dégradation, et iii) améliorant la sensibilité analytique. Le présent rapport concerne l'avancement des travaux sept mois après la signature de la convention.

Des premiers essais ont été réalisés avec le procédé DARAMEND[®] de la société ADVENTUS. Appliqué à un mélange constitué de 99 % de sable dopé en chlordécone et 1 % de sol agricole contaminé en pentachlorophénol -utilisé comme inoculum bactérien-, le procédé a engendré en deux semaines une diminution d'un facteur 10 de la concentration initiale en chlordécone (19 mg/kg). Une série de produits de transformation sont mis en évidence par CPG/SM et CPG/DCE. Les premiers essais d'identification de ces produits se heurtent à de nombreuses difficultés.

Des prélèvements des trois principaux types de sols antillais, andosol, nitisol et ferralsol, ont été réalisés en Guadeloupe pour mettre en œuvre des expériences en laboratoire à Orléans sur des mésocosmes à l'échelle pilote (entre 80 et 120 kg en poids frais, pour des volumes d'environ 80-120 litres par mésocosme, chiffres variables selon le type de sol). Ces échantillons (environ 1 500 kg au total) sont actuellement en transit maritime vers la métropole avec une disponibilité à Orléans prévue pour la mi-juillet. Les difficultés rencontrées pour l'organisation de ces prélèvements a engendré un retard dans l'ensemble des travaux qui nécessitera une prolongation de la durée de la convention.

Pour la synthèse de l'étalon analytique de la dihydrochlordécone, une consultation menée auprès de grandes sociétés mondiales spécialistes de la synthèse organique s'étant soldée par un échec, une étude spécifique sur la faisabilité de cette synthèse a été confiée à la société française @rtmolecule. Malgré les efforts investis, la dihydrochlordécone n'a pu être synthétisée.

Une synthèse « à façon » de la chlordécone marquée au carbone 14 a pu être réalisée. Le produit, pur à 99,9 %, a été livré au BRGM le 11 juin et sera mis en œuvre dans les expérimentations débutant fin juillet.

La sélection d'un fournisseur pour le renforcement des capacités analytiques du BRGM en CPG/SM/SM a été réalisée. La livraison du matériel Varian (GCMS 230 triple quadripôle) est envisagée semaine 28, et l'opérationnalité semaine 34.

En lien avec la convention, une participation active a été assurée lors de l'atelier prospectif international « Remédiation à la pollution par la chlordécone aux Antilles » qui s'est tenu aux Antilles entre les 17 et 22 mai.

Sommaire

1. Premiers essais avec le procédé DARAMEND®	6
1.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES	6
1.1.1. Matrice solide utilisée	6
1.1.2. Analyses chromatographiques et mesures de redox.....	6
1.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION	7
1.2.1. Redox et concentrations en chlordécone.....	7
1.2.2. Produits de transformation.....	7
2. Prélèvements de sols aux Antilles	11
2.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES	11
2.2. RÉSULTATS	12
3. Synthèse de l'étalon analytique de la dihydrochlordécone	18
4. Synthèse de chlordécone marquée au ¹⁴C	18
5. Fourniture du CG/SM/SM	19
6. Atelier prospectif international « Remédiation à la pollution par la chlordécone aux Antilles »	19
7. Conclusion	20
8. Bibliographie	20

Liste des figures et/ou tableaux

Figure 1 : Chromatogrammes CPG/DCE d'un extrait du sol non traité.	8
Figure 2 : Chromatogrammes CPG/DCE d'un extrait du sol traité.	8
Figure 3 : Chromatogrammes CPG/SM (Ionisation en impact électronique et détection en mode Full-MS) d'extraits de sols.	9
Figure 4 : Chromatogrammes CPG/SM (Ionisation en impact électronique et détection en mode Full-MS) d'extraits de sols.	10
Figure 5 : Vue sur la parcelle FRL/SRD.....	12

Figure 6 :	Plan d'échantillonnage de la parcelle FRL/SRD sur fond Orthophoto 2004 de l'IGN.	13
Figure 7 :	Vue sur la parcelle AND/HFN.	14
Figure 8 :	Plan d'échantillonnage de la parcelle AND/HFN sur fond Orthophoto 2004 de l'IGN.	15
Figure 9 :	Vue sur la parcelle NIT/MNR.	16
Figure 10 :	Plan d'échantillonnage de la parcelle NIT/MNR sur fond Orthophoto 2004 de l'IGN.	17
Figure 11 :	Chromatogramme de la chlordécone [¹⁴ C(U)] obtenu en HPLC couplée à un détecteur bêta.	19

Liste des tableaux

Tableau 1 :	Abondance relative (%) des masses en fonction du nombre de chlores présents dans le fragment.	10
Tableau 2 :	Nombre minimum d'atomes de chlores des substances contenant du chlore apparues suite au traitement.	10
Tableau 3 :	Coordonnées GPS des points de prélèvements de la parcelle FRL/SRD en WGS84 UTM20N.	13
Tableau 4 :	Coordonnées GPS des points de prélèvements de la parcelle AND/HFN en WGS84 UTM20N.	16
Tableau 5 :	Coordonnées GPS des points de prélèvements de la parcelle NIT/MNR en WGS84 UTM20N.	18
Tableau 6 :	Temps de rétention et surfaces des pics observés lors de l'analyse de la chlordécone [¹⁴ C(U)] en HPLC couplée à un détecteur bêta.	18

Liste des annexes

Annexe 1 :	Rapport d'étude de la société @rtmolecule.	21
------------	---	----

1. Premiers essais avec le procédé DARAMEND®

Le procédé DARAMEND®, breveté par la société américaine ADVENTUS, est basé sur le concept de la réduction chimique *in situ* (*In Situ Chemical Reduction*). Le principe consiste à provoquer une très forte baisse du potentiel oxydo-réducteur du milieu (sols, eaux, sédiments) par l'ajout de réactifs appropriés (le DARAMEND®) en conditions d'anaérobiose momentanée. Une phase d'aérobiose est ensuite instaurée pour maximiser l'intervention bactérienne dans la transformation des substances organo-chlorées que le traitement vise à éliminer. Cette alternance anaérobiose/aérobiose constitue un cycle qui doit être répété un nombre variable de fois en fonction de la récalcitrance de la substance et des objectifs de dépollution à atteindre.

Des essais préliminaires ont été réalisés en microcosme avec une matrice solide simplifiée pour tester le potentiel du procédé et précalibrer les expériences à mener à l'échelle pilote en mésocosmes avec les sols antillais. Ces essais ont été menés dans les laboratoires de la société Adventus, en concertation étroite entre le Dr Jim Mueller (Adventus) et le Dr C. Mouvet (BRGM).

1.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES

1.1.1. Matrice solide utilisée

Le choix s'est porté sur un sable tamisé à < 2 mm auquel a été ajoutée de la chlordécone dissoute dans l'acétone. Les 4 kg de sable ont été brassés pour homogénéiser l'ensemble, puis laissés à température ambiante pour permettre la lente évaporation du solvant. Un sol agricole avec un historique de contamination par du pentachlorophénol a ensuite été ajouté à raison de 1 % en poids. Ce sol sert d'inoculum bactérien.

Douze microcosmes de 250 g ont été mis en place avec cette matrice solide, amenée avec de l'eau distillée à 90 % de sa capacité au champ, mesurée à 20 %. La teneur en eau était de la matrice solide expérimentale était donc de 18 %. Le pH était de 7,92. Trois microcosmes ont servi de témoin sans ajout de DARAMEND® ; les neuf autres microcosmes ont servi au test de trois formulations différentes de DARAMEND®, chaque fois en triplicat, et avec un ajout correspondant, par cycle, à 2 % en poids de la matrice solide (soit 5 g d'amendement pour 250 g de solide). La durée des cycles était de 7 jours, 5 jours en anaérobiose suivis de 2 jours en aérobiose.

1.1.2. Analyses chromatographiques et mesures de redox

Avant l'extraction du sol par un mélange acétone/hexane (1 : 1) en Soxhlet à 160 °C pendant 3,5 heures (méthode EPA 3541), deux traceurs ont été ajoutés, le 2, 4, 5, 6 tétrachloro-M-xylène, et un décachlorobiphényle. Le taux de récupération de ces deux substances permet de juger de l'efficacité de l'extraction. Pour les analyses de

micropolluants organiques dans les sols, des taux de récupération entre 80 et 120 % sont considérés comme satisfaisants par la communauté scientifique.

Avant l'injection en GC, du pentachloronitrobenzène a été ajouté comme étalon interne à chaque extrait. Cet étalon permet de vérifier l'absence de problèmes liés à la chromatographie, la détection et la quantification.

Les analyses ont été réalisées en GC/ECD par l'équipe d'Adventus. Certains des extraits ont également été analysés par le BRGM en GC/MS.

Le potentiel redox est mesuré par électrode dans chaque microcosme pendant la phase d'anaérobiose.

1.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

1.2.1. Redox et concentrations en chlordécone

Le potentiel redox (valeurs non corrigées du potentiel de l'électrode de référence) dans les microcosmes est de + 284 mV pour le témoin, - 457 mV pour le traitement 1, - 453 mV pour le traitement 2 et - 654 mV pour le traitement 3.

Après deux cycles de traitement (soit un apport de 4 % d'amendement et une durée de 14 jours), les traitements 1 et 2 aboutissent à une réduction respective de 17 et 24 % de la concentration initiale en chlordécone, le traitement 3 engendrant une réduction de 86 % (moyenne des trois microcosmes). L'objectif étant ici de tester le potentiel du procédé, seuls les résultats du traitement 3 seront détaillés dans la suite du rapport.

Trois éléments indépendants étayent cette efficacité du traitement DARAMEND 3 appliqué à la matrice solide étudiée. Tout d'abord le fait que l'abattement d'un facteur 10 de la concentration en chlordécone est observé par deux laboratoires indépendants, l'un travaillant en CPG/DCE (chromatographie en phase gazeuse et détecteur à capture d'électrons), l'autre en CPG/SM (chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse). Par ailleurs, les résultats des trois microcosmes d'un même type sont très reproductibles, avec des coefficients de variation de l'ordre de 19 %. Enfin, les rendements d'extraction des deux traceurs sont compris entre 88 et 102 %.

Ces résultats prometteurs sont bien sûr à relativiser puisqu'ils ont été obtenus à partir d'une matrice simple dopée, pas avec des sols antillais avec leur complexité pédologique et leur contamination de longue date par la chlordécone.

1.2.2. Produits de transformation

Les chromatogrammes en CPG/ECD (fig. 1 et 2) montrent clairement dans les extraits de sols traités l'apparition de pics qui n'existent pas dans le contrôle non traité. Ce massif de pics est essentiellement situé entre 14 et 17 minutes de chromatographie. En l'absence d'étalons analytiques, il est impossible en CPG/ECD d'identifier les pics formés suite au traitement. Des injections en CPG/SM ont donc été effectuées.

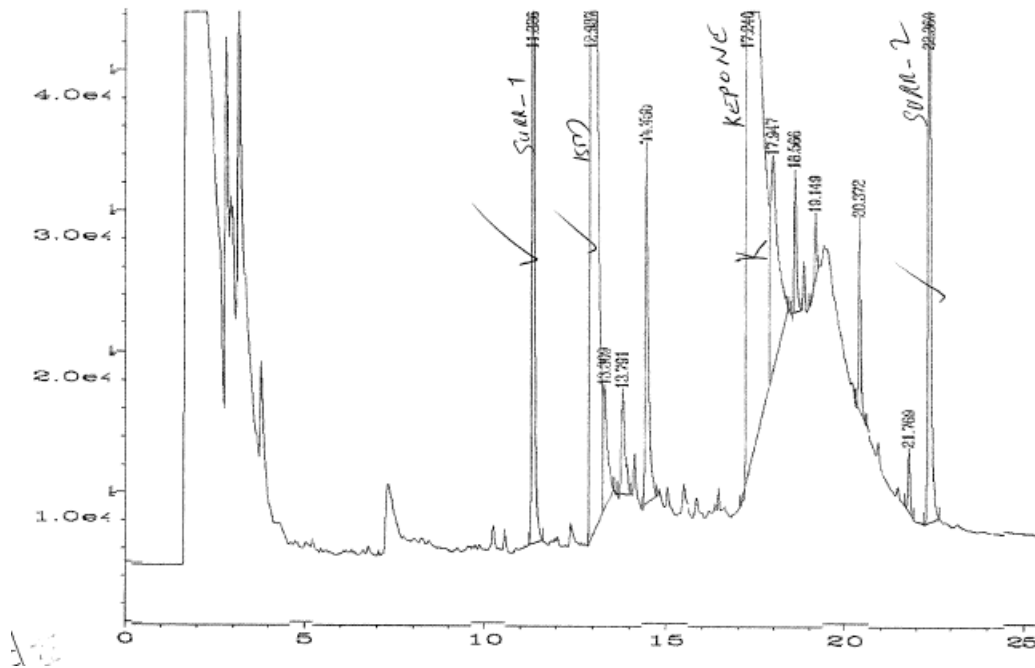


Figure 1 : Chromatogrammes CPG/DCE d'un extrait du sol non traité.

Surr-1 et -2 = traceurs ajoutés pour le calcul du rendement d'extraction. Kepone = chlordécone. ISTD = étalon interne.

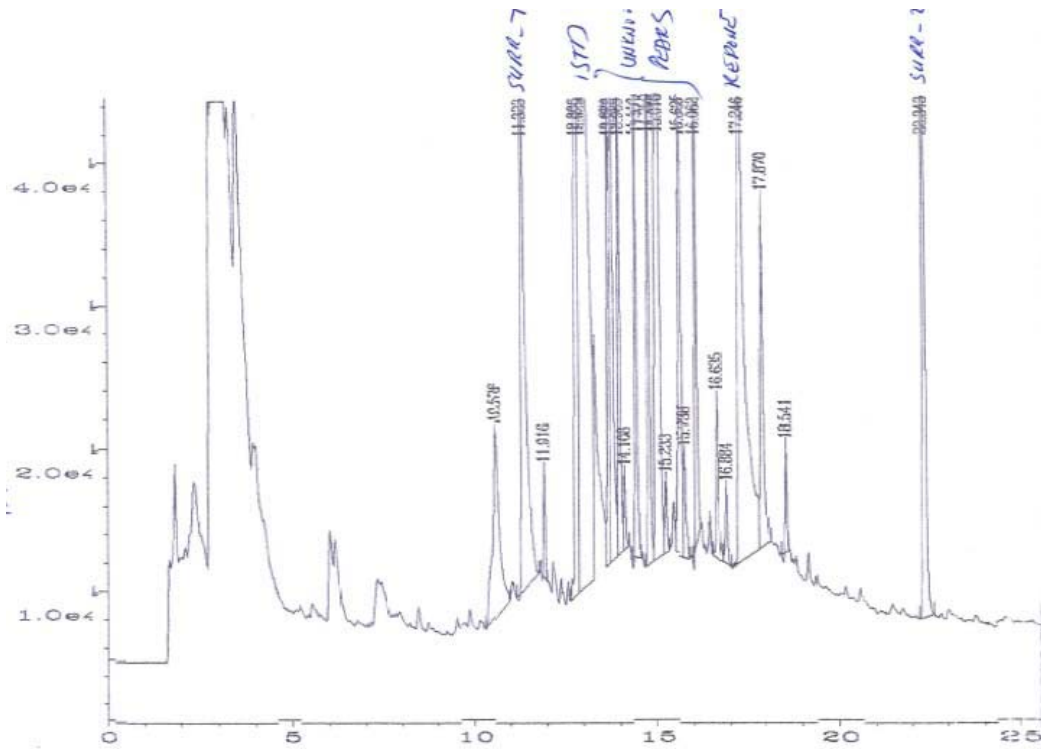


Figure 2 : Chromatogrammes CPG/DCE d'un extrait du sol traité.

Surr-1 et -2 = traceurs ajoutés pour le calcul du rendement d'extraction. Kepone = chlordécone.

ISTD = étalon interne. Unknown peaks = pics apparus suite au traitement.

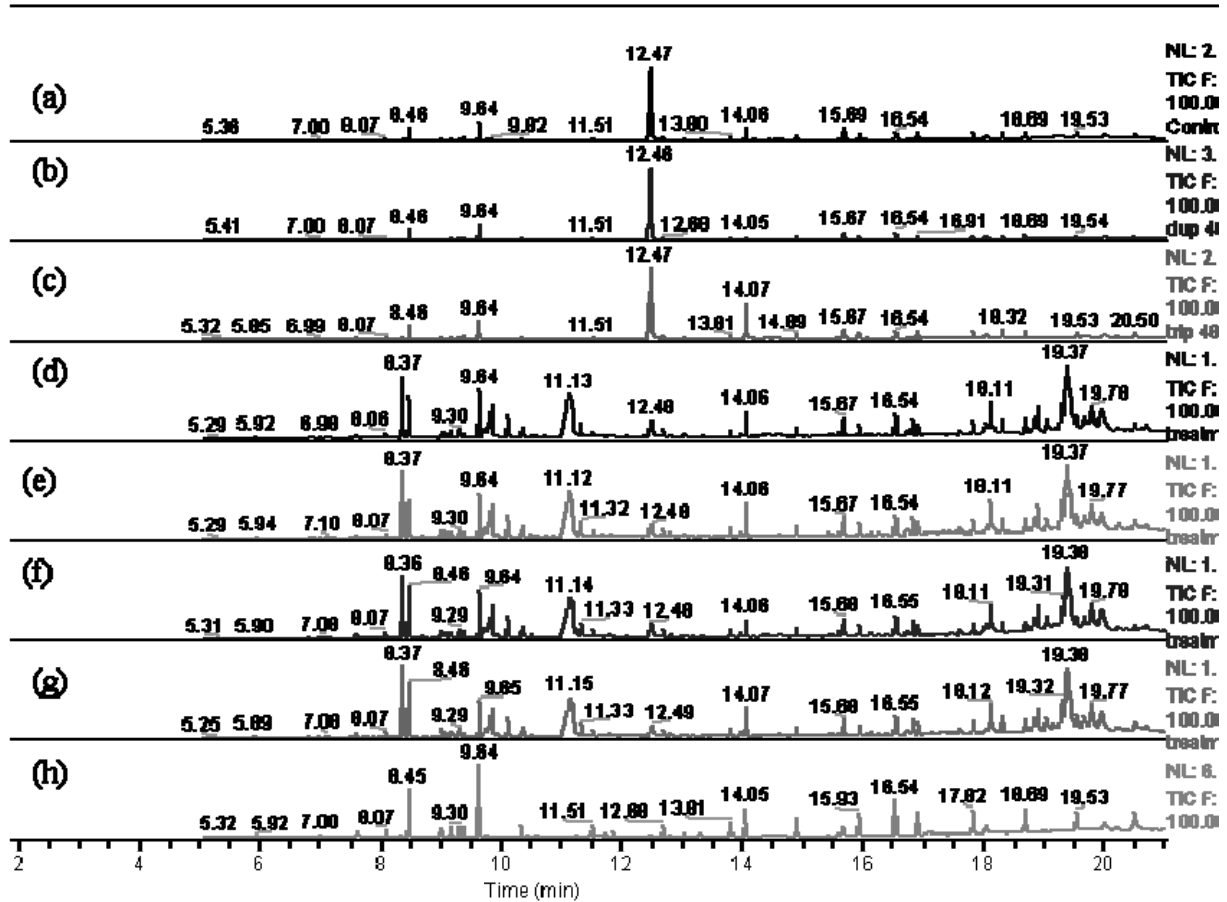


Figure 3 : Chromatogrammes CPG/SM (Ionisation en impact électronique et détection en mode Full-MS) d'extraits de sols.

contrôle non traité (a), duplicat du contrôle (b), triplicat du contrôle (c), sol traité Daramend (d), duplicat sol traité Daramend (e), triplicat sol traité Daramend (f), quadruplicat sol traité Daramend (g), blanc (h). La chlordécone est le pic à 12.47 +/- 0.01 minute.

Les analyses effectuées en CPG/SM confirment l'apparition de pics dans les triplicats de microcosmes traités (fig. 3, parties d à g), pics absents des triplicats des microcosmes contrôles (fig. 3, parties a à c) et du blanc (fig. 3, partie h).

Pour les 21 pics détectés en CPG/SM présents uniquement dans les extraits de sols traités, une identification a été tentée par comparaison des spectres de masse avec les spectres de masse des bibliothèques telles que NIST 2008. La probabilité d'identification donnée par la librairie de spectres de masse pour confirmer la présence d'une molécule identifiée n'est suffisante que pour deux molécules, la chlordécone et le stigmasteron-3B-ol.

Afin de progresser dans l'essai d'identification, la présence de chlores dans les pics non identifiés a été recherchée à partir des profils des spectres de masse. Grâce à la distribution isotopique naturelle du chlore, 75 % de Cl^{35} et 25 % de Cl^{37} , il est possible

de savoir si le fragment étudié contient des chlores et le nombre minimum de chlores présents dans la molécule mère avant fragmentation (tableau 1).

HordeconA Control 48791

03/07/2010 07:57:50 PM

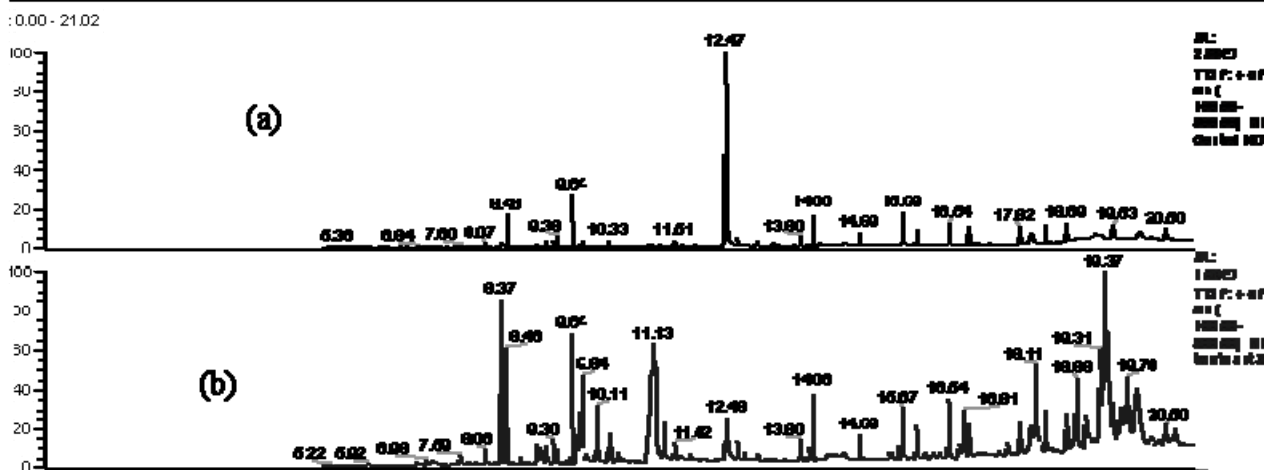


Figure 4 : Chromatogrammes CPG/SM (Ionisation en impact électronique et détection en mode Full-MS) d'extraits de sols. contrôle non traité (a), sol traité Daramend (b). La chlordécone est le pic à 12.47 +/- 0.01 minute. La figure est un zoom de la figure 13.

Nombre de Cl dans le fragment	Abondance relative théorique (%) des masses						
	m/z	m/z+2	m/z+4	m/z+6	m/z+8	m/z+10	m/z+12
1	100	32	0	0	0	0	0
2	100	64	10	0	0	0	0
3	100	96	31	3	0	0	0
4	78	100	50	10	1	0	0
5	62	100	64	20	3	0,2	0
6	52	100	80	34	8	1	0,1

Tableau 1 : Abondance relative (%) des masses en fonction du nombre de chlores présents dans le fragment.

Appliqué aux 21 pics apparus suite au traitement, ce réexamen des données suggère que quatre pics correspondent à des substances contenant au moins 2, 3 ou 4 chlores (Tableau 2).

Pic n°	Temps de rétention (min)	Présence de chlores (nombre minimum)
2	8,7	2
4	9,1	3
6	10,1	4
14	16,1	4

Tableau 2 : Nombre minimum d'atomes de chlores des substances contenant du chlore apparues suite au traitement.

Une dernière approche a été suivie pour commencer à cerner les types de structures chimiques des produits formés par le traitement DARAMEND®. La phase de réduction physico-chimique par du fer zérovalent incluse dans ce procédé est en effet plus ou moins analogue des réactions de déchlorination réductrice engendrées par la vitamine B12 étudiées par Scwrauzer et Nathan Katz (1978). Ces auteurs ont provoqué la réduction de la chlordécone par un réducteur introduit en excès (NABH₄, 1-thioglycerol, 2,3-dimercaptopropanol ou l'acetoïne) dans le milieu. Un certain nombre de composés apparaissent et pour 6 d'entre eux, les auteurs donnent les fragments provoqués lors de l'ionisation en CPG/SM.

Les fragments de ces six composés ont été recherchés dans les extraits de sols traités par DARAMEND®. Un seul est reconnu, avec une probabilité d'identification relativement faible, la dihydrochlordécone. L'aire de ce pic chromatographique est 10 fois plus élevée dans le traitement que dans le contrôle ; son temps de rétention en CPG est plus élevé que la chlordécone.

Dans cette phase intermédiaire des travaux, les tentatives d'identification de ces quatre produits formés n'ont pas été poussées plus loin. Ce sera une des priorités des mois à venir.

2. Prélèvements de sols aux Antilles

Afin de tester les procédés industriels sur des sols réels, des prélèvements des trois principaux types de sols antillais, andosol, nitisol et ferralsol ont été effectués. Initialement prévus sur les deux îles, les prélèvements ont été réalisés en Guadeloupe grâce aux indications fournies par le Dr Y. M. Cabidoche (INRA Guadeloupe).

2.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les prélèvements ont été effectués sur 25 points par parcelle selon une grille en étoile spatialisée (un point par 17-20 m selon la superficie de la parcelle et un décalage de 7 à 10 m des bordures de parcelle), sur une profondeur d'environ 30 cm, et ceci jusqu'à obtention d'un poids frais total d'environ 550 kg pour l'ANDOSOL, 400 kg frais pour le NITISOL, 400 kg frais pour le FERRALSOL.

Les prélèvements unitaires ont été conditionnés dans des sacs plastiques solides avec un volume d'air d'environ 1/5 du volume de sol, puis fermés avec du scotch garantissant autant que possible le maintien de l'humidité du sol. Les cantines ont été de plus cerclées de scotch à la jointure entre couvercle et base, pour limiter les échanges avec l'extérieur.

Les cantines ont été enlevées par le transitaire SDV Guadeloupe le vendredi 04/06/2010.

2.2. RÉSULTATS

Le texte ci-dessous détaille les conditions de prélèvements pour chaque parcelle.

28/05/2010 : Prélèvement de la parcelle FRL/SRD (Ferralsol), située à l'est de Sainte-Marie au lieu-dit « La Sarde ».

Condition météo : Nuageux avec pluie le matin. Sol relativement humide.

La parcelle concernée est en exploitation avec de jeunes pousses de bananiers. La terre a été fraîchement retournée pour la plantation.

Une zone d'environ 1 ha a été préalablement sélectionnée (fig. 5) sous SIG. Cette zone sélectionnée présente une topographie en plateau sur les $\frac{3}{4}$ de sa surface située au nord. Plus au sud, la parcelle présente une légère pente descendante.

Le prélèvement concerne un poids total prévu de 400 kg frais sur 25 points d'échantillonnage. Le volume prélevé a été réparti dans 25 sacs d'environ 16 ± 1 kg chacun et conditionné dans six cantines.



Figure 5 : Vue sur la parcelle FRL/SRD.

Les prélèvements ont été effectués selon une maille carrée de 20 m de côté et à 10 m des bordures de la parcelle.

Deux prélèvements composites supplémentaires (5 kg environ) ont été extraits à raison de 200 g environ par point de prélèvement répartis dans 2 sacs destinés à certains tests spécifiques nécessaires avant le lancement des mésocosmes.

La figure 6 présente le plan d'échantillonnage.



Figure 6 : Plan d'échantillonnage de la parcelle FRL/SRD sur fond Orthophoto 2004 de l'IGN.
 Trait Rouge = Limite parcellaire du BD_PARCELLAIRE de l'IGN (RGE 2004).
 Trait bleu = surface échantillonnée d'environ 1 ha.

Le tableau suivant présente les coordonnées GPS (précision ± 4 m) de chacun des points de prélèvements, exprimés dans le système géographique universel WGS84, projection UTM20N.

ID	NOM_ECH	X_WGS84	Y_WGS84
1	FRL/SRD_01	652732	1780808
2	FRL/SRD_02	652751	1780814
3	FRL/SRD_03	652768	1780820
4	FRL/SRD_04	652788	1780827
5	FRL/SRD_05	652807	1780834
6	FRL/SRD_06	652815	1780820
7	FRL/SRD_07	652796	1780809
8	FRL/SRD_08	652779	1780802
9	FRL/SRD_09	652759	1780794
10	FRL/SRD_10	652739	1780789
11	FRL/SRD_11	652742	1780769
12	FRL/SRD_12	652764	1780777
13	FRL/SRD_13	652786	1780783
14	FRL/SRD_14	652804	1780790
15	FRL/SRD_15	652818	1780797
16	FRL/SRD_16	652822	1780776
17	FRL/SRD_17	652805	1780768
18	FRL/SRD_18	652789	1780763
19	FRL/SRD_19	652768	1780754
20	FRL/SRD_20	652749	1780747
21	FRL/SRD_21	652753	1780733
22	FRL/SRD_22	652769	1780737
23	FRL/SRD_23	652786	1780743
24	FRL/SRD_24	652781	1780729
25	FRL/SRD_25	652763	1780723

Tableau 3 : Coordonnées GPS des points de prélèvements de la parcelle FRL/SRD en WGS84 UTM20N.

01/06/2010 : Prélèvement de la parcelle AND/HFN (Andosol Perhydraté) à l'Ouest de Capesterre au lieu dit « Féfé ».

Condition météo : Nuageux avec pluie le matin. Sol relativement humide.

Une zone actuellement en jachère, d'environ 0,75 ha, a été sélectionnée (cf. fig. 7).

Cette zone présente une topographie en pente vers le sud-est. Elle est située au milieu de parcelles bananières exploitées.

Le prélèvement concerne un poids total prévu de 550 kg frais sur 25 points d'échantillonnage. Le volume prélevé a été réparti dans 50 sacs (deux par point de prélèvement) d'environ 11 ± 1 kg) chacun et conditionné dans neuf cantines.

Les prélèvements ont été effectués selon une maille carrée de 17 m de côté et à 10 m des bordures de la parcelle.

Deux prélèvements composites supplémentaires (5 kg environ) ont été extraits à raison de 200 g environ par point de prélèvement répartis dans deux sacs destinés à certains tests spécifiques nécessaires avant le lancement des mésocosmes.



Figure 7 : Vue sur la parcelle AND/HFN.

La figure 8 présente le plan d'échantillonnage.



Figure 8 : Plan d'échantillonnage de la parcelle AND/HFN sur fond Orthophoto 2004 de l'IGN.
 Trait Rouge = Limite parcellaire du BD_PARCELLAIRE de l'IGN (RGE 2004).
 Trait bleu = surface échantillonnée d'environ 1 ha

Le tableau suivant présente les coordonnées GPS (précision ± 4 m) de chacun des points de prélèvements, exprimés dans le système géographique universel WGS84, projection UTM20N.

ID	NOM_ECH	X_WGS84	Y_WGS84
1	AND/HFN_01	647378	1776851
2	AND/HFN_02	647363	1776855
3	AND/HFN_03	647347	1776860
4	AND/HFN_04	647328	1776864
5	AND/HFN_05	647333	1776879
6	AND/HFN_06	647353	1776876
7	AND/HFN_07	647371	1776870
8	AND/HFN_08	647388	1776881
9	AND/HFN_09	647373	1776885
10	AND/HFN_10	647356	1776891
11	AND/HFN_11	647338	1776895
12	AND/HFN_12	647321	1776901
13	AND/HFN_13	647305	1776905
14	AND/HFN_14	647287	1776908
15	AND/HFN_15	647284	1776892
16	AND/HFN_16	647281	1776874
17	AND/HFN_17	647297	1776871
18	AND/HFN_18	647300	1776888
19	AND/HFN_19	647296	1776927
20	AND/HFN_20	647309	1776921
21	AND/HFN_21	647322	1776916
22	AND/HFN_22	647341	1776911

ID	NOM_ECH	X_WGS84	Y_WGS84
23	AND/HFN_23	647357	1776906
24	AND/HFN_24	647373	1776899
25	AND/HFN_25	647389	1776897

Tableau 4 : Coordonnées GPS des points de prélèvements de la parcelle AND/HFN en WGS84 UTM20N.

02/06/2010 : Prélèvement de la parcelle NIT/MNR (Nitisol), située au sud-ouest de Capesterre-Belle-Eau, Habitations Les Mineures.

Condition météo : Temps dégagé avec pluie la veille. Sol relativement humide (Arrosage automatique par « gouttes à gouttes »).

Une zone d'environ 0,8 ha a été préalablement sélectionnée (fig. 9) sous SIG.

Cette zone présente une topographie plane. Elle est située au milieu de parcelles bananières exploitées.

Le prélèvement concerne un poids total prévu de 400 kg frais sur 25 points d'échantillonnage. Le volume prélevé a été réparti dans 50 sacs (deux par point de prélèvement) d'environ 8 +/- 1 kg) chacun et conditionné dans cinq cantines.

Les prélèvements ont été effectués selon une maille carrée de 17 m de côté et à 10 m des bordures de la parcelle.

Deux prélèvements composites supplémentaires (5 kg environ) ont été extraits à raison de 200 g environ par point de prélèvement répartis dans deux sacs destinés à certains tests spécifiques nécessaires avant le lancement des mésocosmes.



Figure 9 : Vue sur la parcelle NIT/MNR.

La figure 10 présente le plan d'échantillonnage.



Figure 10 : Plan d'échantillonnage de la parcelle NIT/MNR sur fond Orthophoto 2004 de l'IGN.
 Trait Rouge = Limite parcellaire du BD_PARCELLAIRE de l'IGN (RGE 2004).
 Trait bleu = surface échantillonnée d'environ 1 ha.

Le tableau suivant présente les coordonnées GPS (précision ± 4 m) de chacun des points de prélèvements, exprimés dans le système géographique universel WGS84, projection UTM20N.

ID	NOM_ECH	X_WGS84	Y_WGS84
1	NIT/MNR_01	651362	1771841
2	NIT/MNR_02	651373	1771832
3	NIT/MNR_03	651388	1771820
4	NIT/MNR_04	651400	1771810
5	NIT/MNR_05	651413	1771796
6	NIT/MNR_06	651423	1771786
7	NIT/MNR_07	651399	1771787
8	NIT/MNR_08	651386	1771796
9	NIT/MNR_09	651376	1771808
10	NIT/MNR_10	651363	1771819
11	NIT/MNR_11	651352	1771830
12	NIT/MNR_12	651339	1771818
13	NIT/MNR_13	651353	1771807
14	NIT/MNR_14	651365	1771795
15	NIT/MNR_15	651376	1771783
16	NIT/MNR_16	651390	1771771
17	NIT/MNR_17	651403	1771759
18	NIT/MNR_18	651415	1771750
19	NIT/MNR_19	651428	1771737
20	NIT/MNR_20	651411	1771771
21	NIT/MNR_21	651425	1771760
22	NIT/MNR_22	651439	1771753

ID	NOM_ECH	X_WGS84	Y_WGS84
23	NIT/MNR_23	651450	1771764
24	NIT/MNR_24	651460	1771752
25	NIT/MNR_25	651436	1771775

Tableau 5 : Coordonnées GPS des points de prélèvements de la parcelle NIT/MNR en WGS84 UTM20N.

3. Synthèse de l'étalon analytique de la dihydrochlordécone

Les travaux réalisés pour cette tâche ont visé la synthèse de la dihydrochlordécone, un des deux dérivés de la chlordécone mentionné dans la littérature scientifique (Alley *et al.*, 1973 ; Alley *et al.*, 1974 ; Harless *et al.*, 1978 ; Huckins *et al.*, 1982) mais non disponible en tant qu'étalon analytique. La consultation menée auprès de grandes sociétés mondiales (Sigma-Aldrich, Moravek, Quotient Bioresearch, LGC Standards, Dr Ehrenstorfer Reference Materials (CIL-Cluzeau) susceptibles de synthétiser cette molécule s'étant soldée par un échec, une étude spécifique sur la faisabilité de cette synthèse a été confiée à la société @rtmolecule. Sur base de la littérature scientifique et de leur expérience interne, cette société a essayé la réduction de la chlordécone par voie photochimique, la réduction avec un catalyseur au palladium et la réduction à l'aide d'un organolithien. Malgré les efforts investis, la dihydrochlordécone n'a pu être synthétisée (cf. annexe 1).

4. Synthèse de chlordécone marquée au ^{14}C

Un appel d'offres a été lancé pour la synthèse de chlordécone uniformément marquée au carbone 14 avec une activité spécifique entre 30 et 60 mCi/mole et une pureté d'au moins 95 %. L'examen des offres a conduit à la sélection de la société américaine Moravek qui a fourni la molécule le 11 juin.

Result Table (Uncal - L:\int51683 - Unit 5 Radio)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]
1	2.767	1.368	0.398	0.01	0.1	0.05
2	6.133	9773.109	587.352	99.99	99.9	0.25
	Total	9774.477	587.750	100.00	100.0	

Tableau 6 : Temps de rétention et surfaces des pics observés lors de l'analyse de la chlordécone [$^{14}\text{C}(U)$] en HPLC couplée à un détecteur bêta.

La figure 11 illustre la pureté radiologique, 99,9 %, du produit fourni qui sera utilisé pour les expérimentations dont le lancement est prévu à partir de mi-juillet.

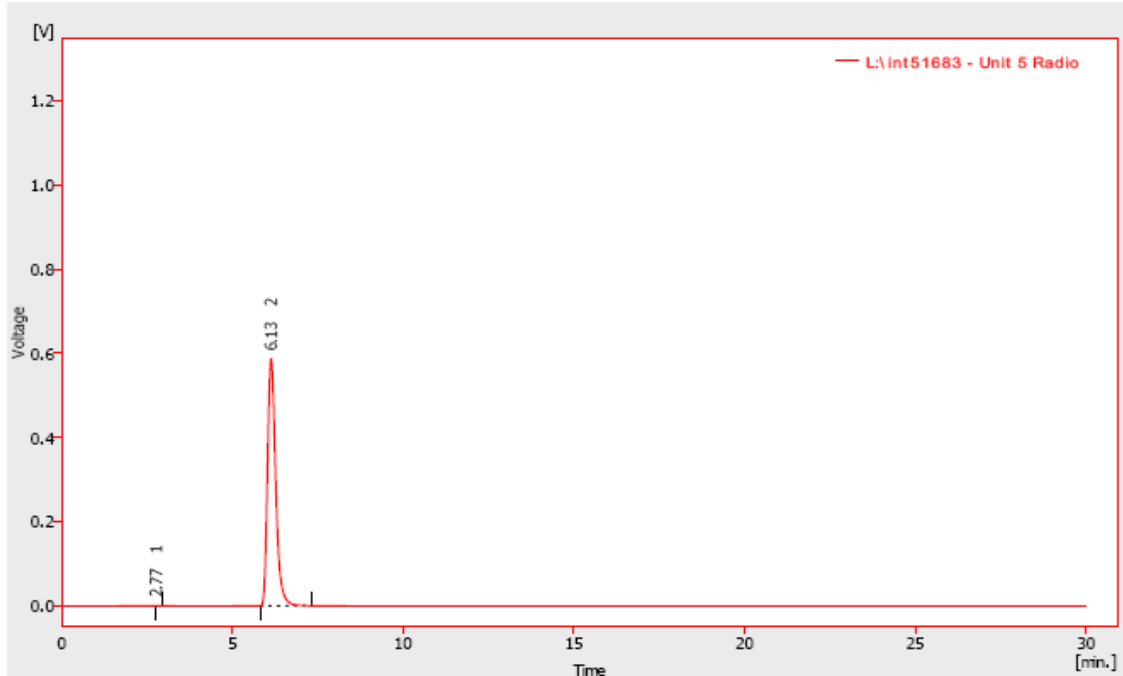


Figure 11 : Chromatogramme de la chlordécone [¹⁴C(U)] obtenu en HPLC couplée à un détecteur bêta.

5. Fourniture du CG/SM/SM

La sélection d'un fournisseur pour le renforcement des capacités analytiques du BRGM en CG/SM/SM a été réalisée. La livraison du matériel Varian (GCMS 230 triple quadripôle) est envisagée semaine 28, et l'opérationnalité semaine 34.

6. Atelier prospectif international « Remédiation à la pollution par la chlordécone aux Antilles »

En lien avec la convention, une participation active a été assurée lors de l'atelier prospectif international « Remédiation à la pollution par la chlordécone aux Antilles » qui s'est tenu aux Antilles entre les 17 et 22 mai.

7. Conclusion

Des avancées significatives ont été réalisées dans chacune des tâches prévues à la convention.

Le procédé DARAMEND[®], appliqué à un système très simplifié (99 % sable, 1 % sol agricole, le tout dopé en chlordécone), fait baisser en 14 jours la concentration en chlordécone d'un facteur 10 et entraîne l'apparition de plusieurs produits de transformation. L'identification de ces produits s'avère très délicate : des travaux spécifiques à ce sujet seront conduits dans les prochains mois. Au vu des caractéristiques spécifiques des sols antillais, il est probable que les résultats obtenus sur ces sols différeront de ceux obtenus dans la phase préliminaire présentée ici. Les mois prochains seront très instructifs à ce propos.

Malgré de sérieuses difficultés de diverses natures, des masses importantes (1 500 kg au total) des trois principaux types de sols antillais ont été prélevés en Guadeloupe et sont en transit vers le BRGM Orléans. Le retard de quatre mois avec lequel ces sols vont être disponibles nécessite un report de l'échéance d'achèvement des travaux.

La synthèse réalisée de la chlordécone marquée au ¹⁴C permettra dans la seconde partie des travaux d'aborder certaines questions liées à la compréhension des mécanismes microbiologiques impliqués dans la transformation de la chlordécone. L'échec actuel dans la synthèse de la dihydrochlordécone illustre la difficulté du sujet.

8. Bibliographie

Alley E.G., Dollar D.A., Layton B.R., Minyard J.P. (1973) - Photochemistry of Mirex. *J. Agric. Food Chem.* **21**(1), 138-139.

Alley E.G., Layton B.R., Minyard J.P. (1974) - Identification of Photoproducts of Insecticides Mirex and Kepone. *J. Agric. Food Chem.* **22**(3), 442-445.

Harless R.L., Harris D.E., Sovocool G.W., Zehr R.D., Wilson N.K., Oswald E.O. (1978) - Mass-Spectrometric Analyses and Characterization of Kepone in Environmental and Human Samples. *Biomed. Mass Spectrom.* **5**(3), 232-237.

Huckins J.N., Stalling D.L., Petty J.D., Buckler D.R., Johnson B.T. (1982) - Fate of Kepone and Mirex in the Aquatic Environment. *J. Agric. Food Chem.* **30**(6), 1020-1027.

Scwrauzer C.N. and Nathan Katz R. (1978). - Reductive Dechlorination and Degradation of Mirex and Kepone with Vitamin B_{12s}. *Biorganic chemistry*, **9**, 123- 143.

Annexe 1

Rapport d'étude de la société @rtmolecule



SIRET n°449 357 300 00010

SARL @rtMolecule - 40 avenue du Recteur Pineau - 86022 POITIERS Cedex - France
☎/Fax +33 (0)5 49 45 41 21
e-mail : contact@artmolecule.fr – www.artmolecule.fr

Rapport

Préparé pour

BRGM Service MMA

3 avenue Claude Guillemin - 45060 ORLEANS Cedex 2 - France

**Etude de faisabilité de synthèse chimique
de la DIHYDROCHLORDECONE**

Référence de l'étude :

ARTM1003

A – Préambule

1 – Services

Le présent rapport décrit les différents essais et résultat obtenus correspondant à l'étude de faisabilité pour préparer la DIHYDROCHLORDECONE à partir de la KEPONE.

2 – Contacts

BRGM Service MMA
 Mme Laurence AMALRIC
 3 avenue Claude Guillemin
 45060 ORLEANS Cedex 2
 ☎ +33 (0)2 38 64 34 92
 e-mail : l.amalric@brgm.fr

@rtMolecule
 Dr. Fabien ZUNINO
 ☎ +33 (0)5 49 45 41 21
 e-mail : fabien.zunino@artmolecule.fr

3 – Historique

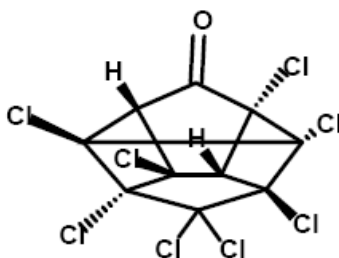
Devis ARTM1003	11/01/2010
Date du bon de commande du BRGM – réf 2010-105789 / 0	23/02/2010
Début de l'étude / @rtMolecule	02/03/2010
Arrêt de l'étude / @rtMolecule	14/04/2010

4 - Références pour cette étude

Etude : **ARTM1003**

Code produit **KZ1002**

5 – Formule de la DIHYDROCHLORDECONE



KZ1002

B – Stratégie de synthèse retenue pour ces essais

@rtMolecule ne disposant pas d'information suffisante pour s'engager directement dans la synthèse de la DIHYDROCHLORDECONE, la stratégie décrite ci-dessous est envisagée pour mener des essais de faisabilité

- Essais préliminaires
 - Réduction photochimique directement à partir de la kepone
- Analyses des bruts réactionnels
 - évaluation de la stabilité à la paillasse du composé obtenu
 - identification par GC-MS (ou LC-MS)
 - évaluation de la méthode de purification

C – Procédures expérimentales

1 – Procédures générales

Les solvants organiques sont achetés anhydres excepté les solvants suivants : Tetrahydrofuranne (THF) et diéthyl ether qui, avant utilisation, sont séchés par distillation sur sodium en présence de benzophénone.

Les réactions sont conduites sous atmosphère inerte (azote).

Les phases organiques obtenues lors des extractions sont séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et le solvant est éliminé sous pression réduite.

L'avancement des réactions est suivi par chromatographie sur couche mince (CCM) de silice sur aluminium (Merck, 60F₂₅₄). Les plaques CCM sont révélées par fluorescence dans l'ultraviolet (254 nm) ou par trempage dans une solution d'acide phosphomolydique avant révélation thermique.

Toutes les séparations sont réalisées par flash chromatographie sur gel de silice (Chromagel, Silice 60 ACC, 40-63µm) ou sur Combiflash.

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton et du carbone 13 sont enregistrés respectivement à 400 MHz et 100 MHz sur un spectromètre Bruker UltraShield 400 Mhz NMR en prenant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne. Les spectres de masse sont réalisés sur un LC/MS Waters 3100 Mass detector.

Pour chaque essai les produits, résidus ou bruts réactionnels sont contrôlés par CCM, ¹H NMR et MS si nécessaire.

Les points de fusion sont déterminés avec un appareil STUART Melting Point Apparatus SMP3.

Les spectres HPLC sont obtenus sur une chaîne HPLC Waters avec un détecteur UV (barrette de diode) et un réfractomètre en série.

2 – Résultats

a – Essais de réduction photochimique de la képone

L'obtention de dihydrochlordécone par réduction directe de la képone est décrite dans la littérature mais le produit, identifié dans un mélange complexe, n'a pas été isolé à l'état pur par les auteurs^{1,2}.

Dans ces mêmes conditions de réduction photochimiques nous n'avons pas pu identifier la dihydrochlordécone dans les mélanges obtenus.

La complexité des bruts réactionnels, nous a conduits à essayer d'autres conditions de réduction pour améliorer la sélectivité de la réaction.

a – Essais de réduction de la képone avec un catalyseur au palladium.

Réf: #RB6-90 et #FB6-254

Pour ce premier essai, le couple réducteur palladium en présence de formiate d'ammonium a été utilisé³

La képone en solution dans le méthanol en présence de Pd/C (10%) et de formiate d'ammonium a été chauffé à 80°C pendant 90 minutes.

Après traitement du brut réactionnel et filtration sur silice, la RMN ainsi que la spectrométrie de masse indiquent la présence des produits de réduction mono et di-hydrogénolysés en mélange d'isomères. Le faible rendement et la complexité de ce brut ne permet pas d'envisager une séparation des différents composés formés.

Un second couple réducteur utilisant le palladium en présence d'un diène fréquemment utilisé⁴ comme réaction d'hydrogénation par transfert catalytique a conduit au même résultat non exploitable. En effet, la képone, en solution dans l'acétonitrile, en présence de Pd/C

¹ Biomedical Mass Spectrometry, vol. 5, N° 3, 1978, pp.232-237

² J. Agr. Food. Chem., Vol. 22, N°3, 1974, pp.442-445

³ Synthesis, N°13, 2003, pp.2023-2026

⁴ Tetrahedron Letters, 51, 2010, pp786-789

(10%) et de cyclohexadiène, après chauffage à 80°C durant une nuit, n'a pas permis d'obtenir le produit désiré.

Nous avons également observé que la fonction cétone de la képone réagit de façon très rapide avec les alcools comme le méthanol pour conduire à l'hémiacétal correspondant.

Ces échecs de réduction sélective nous ont conduit à essayer une lithiation de la képone en vue de faire un échange avec le proton d'un acide de Bronsted.

b – Essai de réduction de la képone à l'aide d'un organolithien.

Réf: #FC2-26

La képone en solution dans du THF anhydre est traitée par du butyllithium à basse température. Le mélange réactionnel est ensuite piégé sur de l'acide acétique.

Dans ces conditions nous obtenons principalement le produit de départ et des produits secondaires en mélange complexe dont la spectrométrie de masse ne permet pas d'identifier la présence de dihydrochlordécone.

3 – Conclusion

Les différentes méthodes de réduction de la képones mises en œuvre dans cette étude de faisabilité pour obtenir la dihydrochlordécone, ne nous ont pas permis de mettre au point une méthode efficace de production. Par conséquent nous ne sommes pas en mesure de vous proposer une étude pour la synthèse de dihydrochlordécone utilisable comme standard analytique.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Centre scientifique et technique

Service environnement industriel et procédés innovants

3, avenue Claude-Guillemin

BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34