



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Université de Lorraine

École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires

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

École Doctorale Sciences et Ingénieries des Ressources Naturelles (SIReNa)

THÈSE :

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

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie des Ressources Naturelles

Spécialité : Sciences Agronomiques

**Stratégies de séquestration de polluants organiques organochlorés
par des matrices carbonées**

Soutenue publiquement le 15 décembre 2021 par :

Nadine EL WANNY

Directeur de thèse :

FEIDT Cyril, Université de Lorraine

Co-directeur de thèse :

BAROUDI Moomen, Université Libanaise

Membres du jury :

MOUGIN Christian

Directeur de recherche, INRAE, Versailles

Rapporteur

SAAIDI Pierre-Loïc

Maître de conférences, HDR, Evry

Rapporteur

DUMAT Camille

Professeure, INP DYNAFOR et CERTOP, Toulouse

**Examinatrice,
Présidente de jury**

PIUTTI Séverine

Maître de Conférences, HDR, Université de Lorraine,
Vandoeuvre-lès-Nancy

Examinatrice

La contamination des sols par les polluants organochlorés est un problème pour la santé des écosystèmes et humaine. Il n'est pas toujours possible de dégrader ces molécules rémanentes. L'enjeu est d'empêcher leurs effets adverses sur le biote ou leur migration vers d'autres compartiments de l'agroécosystème. L'utilisation de matières carbonées nanoporeuses d'origine végétale peut être un moyen. Cette thèse a pour objectif de sélectionner parmi un panel de matrices carbonées celles qui sont capables de piéger efficacement les contaminants tels que les polychlorobiphényles (PCB), les polychloro-dibenzo-dioxines et furanes (PCDD/F), ainsi que la chlordécone (CLD). Ces matrices diffèrent entre elles par leurs propriétés (biochar vs charbon activé), conditionnées par le procédé de pyrolyse et/ou d'activation mis en œuvre ainsi que par la nature de la matière première végétale utilisée. L'enjeu est de produire, caractériser et sélectionner les matrices carbonées les plus efficaces pour maximiser cette séquestration. Des tests *in vitro* de disponibilité environnementale ou de bioaccessibilité ont été utilisés pour effectuer un screening, ensuite des tests *in vivo* ont été mis en place pour valider l'efficacité sur un nombre restreint de matières carbonées. Les tests *in vivo* ont été développés sur trois modèles de biote. Il ressort une interaction entre le type de test, la matrice carbonée utilisée et les contaminants. Il apparaît que l'efficacité de la stratégie dépend du biote cible ou de la méthode d'évaluation. Pour les contaminants, il apparaît que la structure de la molécule à séquestrer pouvait être à l'origine de comportements différents. Pour les matrices carbonées, les charbons activés étaient plus efficaces que les biochars. La surface spécifique et la microporosité jouent un rôle prépondérant dans l'efficacité des charbons et expliquent principalement la différence de la capacité de séquestration entre les biochars et les charbons activés.

Mots clés : Polluants Organiques Persistants, Charbons actifs, Biochars, Biodisponibilité, Séquestration

Soil contamination by organochlorine pollutants is a problem for ecosystem and human health. It is not always possible to degrade these persistent molecules. The challenge is to prevent their adverse effects on the biota or their migration to other compartments of the agroecosystem. The use of nanoporous carbonaceous materials originated from plants can be one way. The objective of this thesis is to select from a panel of carbon matrices those capable of effectively trapping contaminants such as polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-dioxins and furans (PCDD/Fs), as well as chlordecone (CLD). These matrices differ from each other by their properties (biochar vs activated carbon), conditioned by the pyrolysis and/or activation process used, as well as by the nature of the raw material used. The challenge is to produce, characterize and select the most efficient carbonaceous materials to maximize this sequestration. *In vitro* environmental availability or bioaccessibility tests were used to perform a screening and then *in vivo* tests were set up to validate the effectiveness on a small number of carbonaceous materials. The *in vivo* tests were developed on three models of biota. An interaction emerges between the type of test, the carbon matrix used and the contaminants. It appears that the effectiveness of the strategy depends on the target biota or the assessment method used. Regarding contaminants, it appears that the structure of the molecule could be at the origin of different behaviours. Regarding carbonaceous matrices, activated carbons were more efficient than biochars. Specific surface and microporosity are necessary conditions for the efficiency of activated carbons and mainly explain the difference in efficiency between biochars and activated carbons.

Keywords : Persistent Organic Pollutants, Activated Carbons, Biochars, Bioavailability, Sequestration

REMERCIEMENTS

À mes encadrants de thèse

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse M. Cyril Feidt et mon co-directeur M. Moomen Baroudi. Un grand merci à M. Matthieu Delannoy qui a eu un rôle majeur dans l'orientation des travaux de ma thèse. M. Moomen, je te remercie pour ton inestimable soutien moral, ta gentillesse et tes conseils avisés. Cyril et Matthieu, ce travail ne serait pas le même sans vous. Cyril, je te remercie énormément pour ta gentillesse, ta disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements que tu m'as prodigués. Merci pour ton humeur joviale qui m'a poussée à bien travailler durant ces années de thèse jusqu'à ma dernière ligne droite. Matthieu, je te remercie pour nos discussions malgré ton emploi de temps chargé. Grâce à toi j'ai appris la ponctualité, la rigueur et l'esprit de travail de recherche.

Aux membres de jury

Je remercie Monsieur Pierre-Loïc Saaidi et Monsieur Christian Mougin, qui ont accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Madame Camille Dumat, ainsi que Madame Séverine Piutti, pour avoir accepté d'examiner ces travaux. C'est un honneur de vous compter parmi les membres de mon jury.

Aux personnes du laboratoire

Je remercie le directeur de l'UR AFPA Monsieur Pascal Fontaine pour son accueil. Je remercie également l'ensemble des membres de l'équipe de l'UR AFPA pour leur soutien technique et moral. Je remercie Claire Soligeot pour son aide lors des analyses d'échantillons. Je tiens à remercier Pamela Hartemeyer pour son soutien précieux au laboratoire ainsi qu'à l'animalerie, sa bonne humeur et les discussions qu'on a menées ensemble. Je remercie également Yves Le Roux pour son aide lors des analyses statistiques, sa patience ainsi que sa disponibilité pour répondre à mes questions. Je remercie Catherine Larrière pour son soutien, non seulement administratif, mais aussi moral.

À mes amis et ma famille

Aurore, François, Lucile, Sylvain, Vincent, Perla, Barbara, Maxime, merci d'avoir rendu mon séjour agréable au laboratoire ainsi pour les beaux moments que nous avons passés ensemble à Nancy. Aurore, merci particulièrement à toi pour ton aide et ton soutien inestimables.

Leila et Marie, mes libanaises en France, merci pour nos agréables moments partagés ensemble.

Mariam, Nadia, Rita, Hiba, Dina, Odissa, mes amies d'enfance, merci pour votre soutien durant ces années de thèse.

Je remercie ma deuxième famille grenobloise, ammo Amer et tante Galina, pour leur accueil et pour tous les moments passés ensemble. Merci d'être mes seconds parents. Dima quant à toi, merci pour ton soutien moral et sans faille. Tu n'es pas une amie, tu es une sœur.

Papa, maman, merci d'avoir cru en moi. C'est votre encouragement et soutien qui m'ont permis d'arriver jusque-là. J'espère que vous êtes fiers de moi. Merci pour mes sœurs, mon frère, leurs époux et épouse : Abir, Sarah, Oussama, Dani, Bassem, Dana de remplir ma vie. Je n'oublie pas mes nièces et neveux, Majd, Lana, Clara, Karim, votre innocence m'a permis de retrouver la joie pendant les moments difficiles malgré la distance qui nous sépare. Ma famille, je vous aime et vous remercie du fond de mon cœur.

Fawaz, tu sais déjà tout. Il n'existe pas des mots qui peuvent exprimer mon remerciement. Merci de m'avoir accompagnée durant ces 3 années de thèse. Ton soutien, tes conseils, ta tendresse, merci d'être toujours à mes côtés. Voilà notre rêve qui se transforme en réalité, nous allons maintenant pouvoir continuer nos chemins ensemble. Je t'aime.

PUBLICATIONS

- **Internationales**

Feidt, C., **El Wanny, N.**, Ranguin, R., Gaspard, S., Baroudi, M., Yacou, C., Rychen, G., Delannoy, M., 2021. *In vitro* and *in vivo* assessment of a CLD sequestration strategy in Nitisol using contrasted carbonaceous materials. *Environmental Geochemistry and Health*, pp. 1-8.

El Wanny, N., Le Roux, Y., Fournier, A., Baroudi, M., Woignier, T., Feidt, C., Delannoy, M. Organochlorine POPs sequestration strategy by carbonaceous amendments: toward a better understanding of the transfer reduction to laying hens. En révision dans *Journal of Hazardous Materials*.

Piutti, S., **El Wanny, N.**, Slezack S., Feidt C., Delannoy M. Assessment of a NDL-PCBs sequestration strategy in soil using contrasted carbonaceous materials through *in vitro* and *Cucurbita pepo* assays. En révision dans *Journal of Applied Science*.

COMMUNICATIONS ORALES

- **Internationales**

Amutova, F., **El Wanny, N.**, Feidt, C., Konuspayeva, G., Jurjanz, S., Delannoy, M., 2021. Assessment and management of transfer of persistent organic pollutants from soil to outdoor reared animals. SETAC, 03-06 mai, Seville, Espagne.

COMMUNICATIONS AFFICHEES

- **Internationales**

El Wanny, N., Delannoy, M., Baroudi, M., Fournier, A., Feidt, C., 2021. Reduction in the transfer of persistent organic pollutants from soils to laying hens with biochar and activated carbon amendments. SETAC, 03-06 mai, Seville, Espagne.

- **Séminaire de l'école doctorale SIRENA**

El Wanny, N., Delannoy, M., Baroudi, M., Fournier, A., Feidt, C., 2021. Réduction de la biodisponibilité relative des POP chez la poule pondeuse par amendements de sol par des matrices carbonées. Séminaire de l'école Doctorale SiRena, 26 mars, Vandoeuvre, France.

El Wanny, N., Delannoy, M., Baroudi, M., Rychen, G., Feidt, C., 2020. Évaluation de stratégies de séquestration de la chlordécone afin de limiter sa biodisponibilité chez le porcelet. Séminaire de l'Ecole Doctorale SiRena, 13 février, Vandoeuvre, France.

COMMUNICATIONS AVEC ACTES

- **Nationales**

Delannoy, M., Gaspard, S., Ranguin, R., Yacou, C., **El Wanny, N.**, Baroudi, M., Feidt, C., Rychen, G., 2020. Potentiel d'une stratégie de séquestration de la chlordécone. Les Transitions Ecologiques en Transactions & Actions, 22-23 juin, Toulouse, France.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	5
Partie 1 : Contamination des sols en polluants organiques persistants et transfert vers les biotes... ..	6
1. Définition des polluants organiques persistants (POP).....	6
2. Diversité et propriétés	7
3. Persistance des POP dans les sols	9
4. Transfert des POP vers l'animal et les produits animaux suite à l'ingestion de sol	10
4.1. Le sol : voie d'exposition majeure des produits animaux	10
4.2. Libération des polluants durant le transit intestinal et accumulation dans les tissus.	11
4.3. Réglementations	12
4.3.1. Chlordécone	12
4.3.2. PCB, PCDD/F	13
5. Intégration de la thèse dans les projets PIEGEACHLOR et INSSICCA: Limitation du transfert des POP vers les biotes par amendement des sols en matrices carbonées	14
6. Transfert des polluants vers les cucurbitacées	15
6.1. Mécanismes associés au transfert des polluants aux différents compartiments de la plante... ..	16
6.1.1. Mécanisme d'absorption racinaire des polluants du sol.....	16
6.1.2. La distribution des polluants aux différents tissus par la sève montante et perte de charge de polluants	17
6.1.3. Diminution de charge de polluants dans la partie aérienne en fonction de la distance au-dessus des racines	18
6.2. Facteurs influençant l'absorption et l'accumulation de polluants du sol par les plantes... ..	19
6.2.1. Influence de la concentration en polluants dans le sol	19
6.2.2. Influence de la plantation continue de plantes	20
6.2.3. Influence de la densité de la population et l'espèce de plante	21
6.2.4. Influence des caractéristiques physico-chimiques des polluants	22
Partie 2 : Notion de disponibilité environnementale, bioaccessibilité, biodisponibilité relative : Outils de mesure de l'effet de stratégie de séquestration	24
1. Définitions.....	24
2. Méthodologie de mesure.....	25

2.1.	Disponibilité environnementale.....	26
2.2.	Bioaccessibilité.....	27
2.3.	Biodisponibilité	28
Partie 3 : Séquestration de polluants organochlorés par des matrices carbonées.....		31
1.	Formation et structure du biochar	31
2.	Propriétés physico-chimiques d'un biochar.....	34
2.1.	Surface spécifique et porosité.....	34
2.2.	pH	36
3.	Mécanisme de sorption de polluants organiques aux biochars	36
4.	Formation du charbon actif.....	39
4.1.	Activation physique	39
4.2.	Activation chimique	39
5.	Propriétés physico-chimiques du charbon actif	40
6.	Essais de séquestration sur sol	40
6.1.	Approches <i>in vitro</i>	40
6.2.	Mesure de la réduction en polluants dans la colonne d'eau	41
6.3.	Mesure de la réduction en polluants chez les cucurbitacées	44
6.3.1.	Influence des caractéristiques poreuses de la matrice carbonée.....	45
6.3.2.	Influence de la dose de la matrice carbonée.....	45
6.3.3.	Importance des matrices carbonées dans la séquestration par rapport à d'autres matières organiques	46
6.3.4.	Effet du mode d'application des matrices carbonées dans le sol	46
6.3.5.	Efficacité des matrices carbonées sur le long terme (plusieurs années de traitement).....	47
6.4.	Mesure de réduction de polluants par évaluation de la biodisponibilité orale chez le modèle animal.....	49
6.4.1.	Modèle murin	49
6.4.2.	Animaux d'élevage	49
Conclusion de l'approche bibliographique		53
Orientation des travaux de thèse		55
Chapitre 2: <i>In vitro</i> and <i>in vivo</i> assessment of a CLD sequestration strategy in Nitisol using contrasted carbonaceous materials		59
1.	Introduction.....	61
2.	Material and Methods	63
2.1.	Experimental design	63

2.2.	Carbon sources preparation and characterization and nitisol amendment	63
2.3.	Bioaccessibility assays	64
2.4.	Relative bioavailability assays.....	64
2.5.	Analyses of biological matrices.....	65
2.6.	Data analyses	65
2.6.1.	Quality control.....	65
2.6.2.	Tissues concentrations of CLD	66
2.6.3.	Relative Bioaccessibility and Relative bioavailability (RBA) factor calculation.....	66
3.	Results.....	66
3.1.	Determination of the CLD Relative Bioaccessible fraction	66
3.2.	Determination of the CLD relative bioavailability (RBA) fraction	68
4.	Discussion.....	69
4.1.	Bioaccessibility and relative bioavailability as complementary exposure assessment tools... ..	69
4.2.	Carbonaceous material characteristics limiting CLD transfer.....	71
5.	Conclusion	72
Chapitre 3: Organochlorine POPs sequestration strategy by carbonaceous amendments: toward a better understanding of the transfer reduction to laying hens		74
1.	Introduction.....	76
2.	Materials and Methods.....	78
2.1.	Production and acquisition of condensed materials	78
2.2.	Characterization of carbonaceous matrices	78
2.3.	OECD soils preparation.....	78
2.4.	Determination of CLD relative bioavailability.....	79
2.4.1.	Animals	79
2.4.2.	Sampling.....	81
2.4.3.	Analytical processes	81
2.5.	Data analysis.....	81
2.5.1.	Statistical analyses.....	81
2.5.2.	Relative bioavailability (RBA) estimates calculation	82
2.5.3.	Assessing the impact of porosity and characteristics of the molecules to pollutants sequestration	82
3.	Results and Discussion	84
3.1.	ACs and BCs textural characteristics	84

3.2.	Organochlorine POPs relative bioavailability	84
3.3.	Characteristics of POPs and carbonaceous material driving the sequestration	88
3.4.	Explanation of RBAs levels for each pairs of matrix-pollutant	92
4.	Conclusion	94
Chapitre 4: Assessment of a NDL-PCBs sequestration strategy in soil using contrasted carbonaceous materials through <i>in vitro</i> and <i>Cucurbita pepo</i> assays		96
1.	Introduction.....	99
2.	Material and methods.....	100
2.1.	Experimental Design	100
2.2.	Production and acquisition of condensed materials	100
2.3.	Soils preparation	100
2.4.	Environmental availability assays	101
2.5.	Plant Cultivation of <i>Cucurbita pepo</i>	101
2.6.	Analytical processes	102
2.7.	Data analysis.....	102
2.7.1.	Statistical analyses.....	102
2.7.2.	Relative environmental availability and relative bioavailability estimates calculation	102
3.	Results.....	104
3.1.	Test on OECD soils	104
3.1.1.	Environmental availability	104
3.1.2.	<i>Cucurbita pepo</i> assay	106
3.1.3.	Selection of the sequestering materials	106
3.2.	Validation on an historically contaminated soil	108
3.2.1.	Environmental availability	108
3.2.2.	<i>Cucurbita pepo</i> Assay	108
4.	Discussion	112
4.1.	<i>In vitro</i> assessment of interactions between pollutants and carbonaceous materials.....	112
4.2.	Effect of plant on the interactions between pollutants and carbonaceous materials assessment of PCB sequestration by carbonaceous materials	112
5.	Conclusion	114
Chapitre 5: CLD sequestration strategy by activated carbons in order to reduce transfer to zucchini and laying hens		117
1.	Introduction.....	119

2. Materials and methods	120
2.1. Site description and soil preparation	120
2.2. Production of carbonaceous materials	120
2.3. Experimental design and sample collection for zucchini tissue	121
2.4. Experimental design and sample collection for laying hens tissue	121
2.5. Analytical procedure.....	121
2.6. Statistical analyses	122
2.6.1. Relative bioavailability (RBA) estimates calculation	122
3. Results and discussion	122
3.1. CLD concentrations in <i>C. pepo</i>	122
3.2. CLD concentrations in laying hens' tissues	123
4. Conclusion	125
Chapitre 6 : Discussion générale	127
1. Impact des caractéristiques des matrices carbonées	128
2. Impact des propriétés des molécules ainsi de la méthode d'évaluation utilisée sur la séquestration des contaminants par les matrices carbonées	129
3. Effet de la nature et de la composition du sol sur la rétention des contaminants	132
4. Évaluation environnementale et économique suite à l'application de charbons actifs et de biochars sur sol à grande échelle et défis	133
Conclusion générale et perspectives.....	136
Références bibliographiques	140
Annexe	155

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure chimique de certains POP	7
Figure 2 : Structure de la molécule de chlordécone	8
Figure 3 : Équilibre de la forme cétone avec la forme gem-diol de la chlordécone	9
Figure 4 : Concentrations en PCB ($\mu\text{g g}^{-1}$) dans différents compartiments d'une partie aérienne de <i>C pepo</i> Howden dans un terrain <i>in situ</i>	19
Figure 5 : Schéma récapitulatif du transfert des polluants du sol à une plante de Cucurbitacées	23
Figure 6 : Relation entre disponibilité environnementale, bioaccessibilité et biodisponibilité	25
Figure 7 : Représentation schématique de la disponibilité environnementale et biodisponibilité des contaminants dans le sol pour les plantes, vers de terre et micro-organismes.....	27
Figure 8 : Détermination de la biodisponibilité relative par la méthode de dose unique.....	30
Figure 9: Effet de la température de pyrolyse sur la structure du biochar	33
Figure 10: Micrographies de microscopie électronique à balayage (SEM) d'échantillons de biochars	33
Figure 11 : Mécanisme de diffusion d'un contaminant au sein d'une matière organique	36
Figure 12: Mécanisme de sorption de polluants organiques aux biochars.....	37
Figure 13 : Facteurs influant l'efficacité de la stratégie d'amendement	53
Figure 14 : Relative Bioaccessibility obtained from each soil sample	67
Figure 15 : Concentrations of CLD in biological matrices (ng of CLD per g of DM)	68
Figure 16 : Correlation between Relative Bioaccessibility and Relative Bioavailability factors	70
Figure 17 : Concentrations of CLD, PCDD/F, PCB 77 and NDL-PCBs in egg yolks	86
Figure 18 : Dispersion of A-qualitative and B-quantitative variables describing carbonaceous materials (Dim1) and molecules (Dim2).....	89
Figure 19 : Unsupervised hierarchical classification of characterization data and cluster composition	90
Figure 20 : Environmental available concentrations of PCB 101, PCB 138, PCB 153 and PCB 180 present in artificial soil	105
Figure 21 : <i>In vivo</i> concentrations of PCB 101, PCB 138, PCB 153 and PCB 180 in aerial parts of <i>Cucurbita pepo</i>	107
Figure 22 : Environmental available concentrations of PCB 101, PCB 138, PCB 153 and PCB 180 present in S ^t Cyprien soil.....	110
Figure 23 : <i>In vivo</i> concentrations of PCB 101, PCB 138, PCB 153 and PCB 180 present in St Cyprien soil	111
Figure 24 : <i>In vivo</i> processes leading to PCB contamination of <i>C. pepo</i> aerial parts.	114
Figure 25 : Concentrations of CLD in plant shoots	123
Figure 26 : Concentration of CLD in biological matrices.....	124
Figure 27 : Intégration de la disponibilité environnementale, la bioaccessibilité et la biodisponibilité relative dans l'évaluation des risques écotoxicologique et sanitaire.....	132

LISTE DES TABLEAUX

Table 1 : Demies-vies et log K_{ow} des molécules de PCB, PCDD/F et CLD dans le sol.....	9
Table 2 : Teneurs maximales en PCDD/F et PCB dans les aliments d'origine animale.....	13
Table 3 : Schéma expérimental des expérimentations menées lors des travaux de thèse.....	57
Table 4 : Physico-chemical characterization of condensed materials.....	64
Table 5 : Composition of the different artificial soils and treatment of the experiment.....	80
Table 6 : Origin and physico-chemical characterization of ACs and BCs.....	83
Table 7 : Computation of relative bioavailability factors	87
Table 8 : Composition of the different set of soils	103
Table 9 : Transfer reduction found on a historically contaminated soil.....	109
Table 10 : Chemical composition of andosol and nitisol	120
Table 11 : Relative bioavailability factors of CLD in biological matrices (% and 95% confidence interval).....	124

LISTE DES ABBREVIATIONS

AC: Activated carbon

ADEME: Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

ANSES: Agence nationale de sécurité sanitaire

BC: Biochar

BET: Brunauer–Emmet–Teller

CAG: Charbon actif granuleux

CAP: Charbon actif poudreux

CLD: Chlordécone

COFRAC: French Accreditation Committee

DAOA: Denrées Alimentaires d'Origine Animales

DDT: Dichlorodiphényltrichloroéthane

DM: Dry Matter

FBC: Facteurs de Bioconcentration

GC-MS: Gas chromatography – mass spectrometry

GisFi: Groupement d'intérêt scientifique sur les friches industrielles

HAP: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

INRA: Institut National de la Recherche Agronomique

INSSICCA: Innovative Strategies to establish Safe livestock rearing systems In Chlordecone Contaminated Areas

K_{ow} : Coefficient de partition octanol/eau

LDA: Laboratoire Départemental d'Analyses

LMR: Limite Maximale de Résidus

LOQ: Limit of Quantification

MAAR: French Ministry of Agriculture for Animal Research

MEDDE: Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie

MG: Matière Grasse

MO: Matière Organique

MS: Matière Sèche

OECD: Organisation for Economic Co-operation and Development

OMS: Organisation Mondiale de la Santé

PCB: Polychlorobiphényles

PBET: Physiologically based extraction test

PCB-DL: PCB dioxin like

PCB-NDL: Polychlorobiphényles-non-dioxin-like

PCDD/Fs: Polychlorinated dibenzodioxins

PIEGEACHLOR: Piégeage des Composés Halogénés Lipophiles Organiques Rémanents

PF: Poids Frais

POM: Polyoxyméthylène

POP: Persistent Organic Pollutant

RBA: Relative BioAvailability

SD: Standard deviation

SE: Standard error

SS: Standard soil

SSA: Specific Surface Area

TCDD: 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine

TEF: Facteurs d'équivalent toxique

TEQ: Quantité d'équivalent toxique

US-EPA: United States Environmental Protection Agency

Introduction générale

La chlordécone (CLD), les polychlorobiphényles (PCB), les polychloro-dibenzo-dioxines et furanes (PCDD/F) sont des polluants organiques persistants qui peuvent être transférés le long de la chaîne alimentaire et causer des effets néfastes sur la santé humaine. Malgré leur interdiction, ces polluants sont accumulés dans le sol qui est considéré comme un réservoir de polluants en raison de ses teneurs élevées en certains composants comme la matière organique, le carbone organique et l'argile.

Les études récentes ont montré que de nombreux sols sont encore pollués. Ainsi par exemple, près de 20% de la Surface Agricole Utile (SAU) des îles antillaises françaises est toujours polluée à la CLD. Les travaux du réseau de mesure de la qualité des sols (RMQS) dans le Nord de la France ont montré que les PCB (138, 153 et 180) sont détectés à plus de 65%, le lindane à 100% et la 2,3,7,8 TCDD à 20%.

Ainsi, les contaminants existent de façon étendue et présentent un risque écotoxicologique ainsi qu'un risque sanitaire pour l'Homme soit par exposition directe ou par transfert trophique. La contamination humaine peut résulter de l'interaction entre le sol contaminé et les matrices animales et végétales qui sont directement en contact avec le sol.

Selon l'étude KANNARI, les denrées alimentaires d'origine animale et végétale sont contributrices à l'exposition humaine à la CLD aux Antilles françaises. À titre indicatif, il a été montré que les animaux d'élevage sont susceptibles d'ingérer involontairement d'importantes quantités de sol. Ces dernières peuvent atteindre 25% comme dose journalière dans des conditions d'élevage non optimales dans le cas de la poule pondeuse. Par conséquent, les teneurs en POP peuvent dépasser les limites maximales dans les œufs qui, en bioconcentrant les POP, deviennent non consommables puisqu'ils présentent un risque de surexposition pour les consommateurs.

Dans ce contexte, la sécurité sanitaire des aliments est un élément principal d'où la nécessité d'assurer une teneur minimale de contaminants dans les denrées. Une option de gestion est la réduction de la biodisponibilité de ces contaminants tout en maintenant les activités d'élevage et la cultivation des végétaux comestibles. Afin de pouvoir atteindre cet objectif, l'amendement de sols contaminés par des matières organiques séquestrantes peut constituer une solution de gestion. Cette stratégie repose sur le piégeage des contaminants au sein de la matrice carbonée, ce qui permet de réduire leur transfert du sol vers les biotes et donc réduire le risque écotoxicologique et sanitaire.

Cette thèse a pour objectif d'évaluer la capacité d'un panel de matrices carbonées (charbons actifs et biochars) à piéger les polluants organiques de propriétés contrastées dans le sol afin de réduire leur transfert aux biotes tels que le porcelet, la poule pondeuse ainsi que la courgette. La première partie de ce travail consiste en une synthèse bibliographique sur les aspects de transfert des polluants aux biotes, les différentes propriétés des matrices carbonées et les différents essais de séquestration. Le cœur de cette thèse décrit et discute les expérimentations *in vitro* et *in vivo* mises en place pour évaluer l'efficacité de la stratégie de séquestration des différents contaminants par différentes matrices. Enfin, une discussion générale et une brève conclusion sont proposées.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Partie 1 : Contamination des sols en polluants organiques persistants et transfert vers les biotes

1. Définition des polluants organiques persistants (POP)

Selon le protocole d'Aarhus de la Commission Économique des Nations Unies (UNECE, 1998), les Polluants Organiques Persistants ou POP, également appelés PBT (substances Persistantes, Bioaccumulables, Toxiques) sont définis comme des substances organiques qui possèdent des propriétés de toxicité, sont persistantes, sont bioaccumulables, peuvent être transportées dans l'atmosphère sur de longues distances et se déposer, sont susceptibles d'avoir des effets nocifs sur la santé humaine et l'environnement à proximité et loin de leurs sources d'émission.

Selon ce protocole, une substance est classée parmi les POP si elle possède les critères ci-dessus, qui sont définis comme suit :

Le potentiel de transport dans l'atmosphère sur de longues distances se traduit lorsque le composé possède une pression de vapeur inférieure à 1000 Pa et une demi-vie atmosphérique plus de deux jours. La persistance d'une substance est définie par une demi-vie plus de deux mois dans l'eau et plus de six mois dans le sol et les sédiments. Une substance est bioaccumulable lorsque son $\log K_{ow}$ est supérieur à 5. Le potentiel de toxicité résume tous les effets indésirables d'un composé à la santé humaine et / ou à l'environnement.

Selon la convention de Stockholm (UNEP, 2011), les POP sont classés en deux catégories : les composés chimiques produits intentionnellement, y compris les pesticides organochlorés tels que : DDT, aldrine, endrine, mirex, dieldrine, heptachlore, toxaphène et chlordane, et les produits chimiques industriels tels que les polychlorobiphényles (PCB) et l'hexachlorobenzène (HCB), et les sous-produits produits formés non intentionnellement comme les polychlorodibenzodioxines (PCDD), les polychlorodibenzofurannes (PCDF) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Neuf produits chimiques supplémentaires, pesticides (lindane, chlordécone...) ou retardateurs de flamme bromés ont récemment été ajoutés à cette liste.

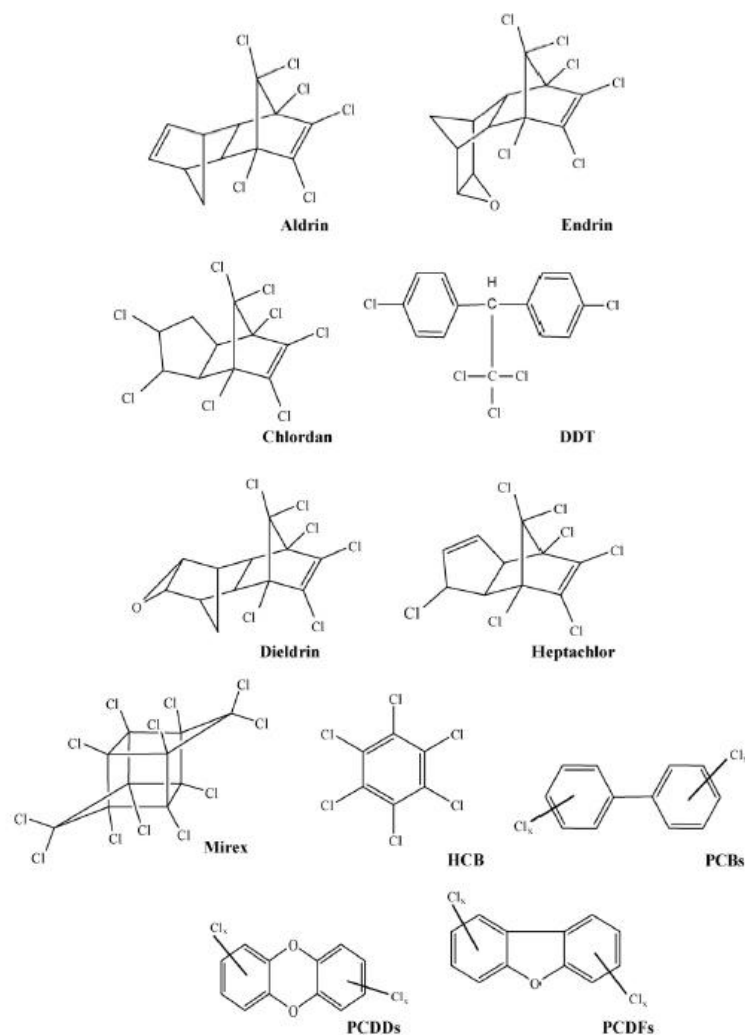


Figure 1: Structure chimique de certains POP

2. Diversité et propriétés

Les POP diffèrent entre eux par leur composition et leur structure, ce qui influe sur leur caractère lipophile et leur tendance à se métaboliser, expliquant leur propre comportement et devenir au sein des matrices environnementales. Ces différences sont observées entre les familles des molécules, mais également entre les molécules appartenant à la même famille.

Les PCDD/F forment une famille de 210 composés, dont 17 sont les plus couramment étudiés, car ils sont considérés comme les plus toxiques. Ils diffèrent les uns des autres par le nombre (au moins 4 en position 2,3,7,8) et la position des atomes de chlore (Cl) sur les deux noyaux benzéniques. Les activités anthropiques sont les plus largement contributeurs de l'émission des molécules de PCDD/F, à l'inverse des processus naturels. Les sources anthropiques peuvent être divisées en trois : les processus chimiques, les processus de combustion et des processus

secondaires (Alcock *et al.*, 1999). Ils sont solides à température ambiante, peu ou pas volatils et fortement lipophiles.

Les PCB constituent une famille de 209 congénères qui diffèrent entre eux par la position et le nombre d'atomes de chlore (1 à 10) associés à deux groupes phényles. Ils ont été utilisés dans le domaine industriel comme retardateurs de feu, fluides d'échangeurs de chaleur, fluides diélectriques, plastifiants, adhésifs, stabilisants chimiques dans les peintures, matériaux isolants. Ils ont été utilisés également dans la fabrication de l'aluminium, du cuivre, du fer et de l'acier, dans les produits en caoutchouc naturel et synthétique (Korytár *et al.*, 2002). Bien que leur fabrication ait été interdite à la fin des années 1970, les PCB sont toujours présents dans l'environnement. En effet, leur résistance à la dégradation leur permet de persister longtemps dans l'environnement et se propager via les mécanismes de transport par l'air et l'eau (Korytár *et al.*, 2002). Les PCB sont des composés semi-volatils, lipophiles et persistants. La stabilité des PCB augmente avec le nombre d'atomes de chlore présents sur la molécule. Deux groupes de PCB sont identifiés par l'Union Européenne, l'un de 12 PCB dioxin-like (PCB-DL) et l'autre de 6 PCB non dioxin-like (PCB-NDL).

La chlordécone (CLD) est un insecticide organochloré qui a été utilisé de 1971 à 1993 aux Antilles françaises dans le but de lutter contre le charançon noir du bananier (*Cosmopolites sordidus*). La CLD est hautement hydrophobe et possède un $\log K_{ow}$ estimé à 4,5 (Cabidoche *et al.*, 2009) en raison de sa chloration périphérique élevée (*cf.* figure 2) et un $\log K_{oc}$ égal à 3,5. La chlordécone est néanmoins fortement hygroscopique et évolue spontanément vers une forme hydratée, dite chlordécone-hydrate, lui donnant une fonction gem-diol (*cf.* figure 3). La forme réelle de la CLD dans l'environnement est la forme gem-diol.

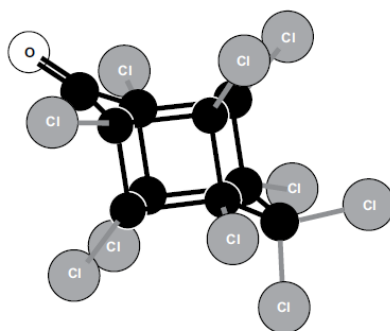


Figure 2 : Structure de la molécule de chlordécone
(Cabidoche *et al.*, 2009)

1,2,3,7,8,9-HxCDF	58	7,7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	52	7,6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	40	8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	35	8,2
OCDF	29	8,6
PCB 28	3	5,6
PCB 52	10	5,8
PCB 77	10	6,4
PCB 101	10	6,3
PCB 105	10	6,6
PCB 118	7	6,7
PCB 126	10	7
PCB 138	19	6,7
PCB 153	19	6,8
PCB 169	19	7,5
PCB 180	38	7,2
CLD	Jusqu'à 130	4,5

Du fait de leur forte affinité pour la matière organique (MO) du sol, les molécules de PCB (PCB-DL+PCB-NDL) et de PCDD/F ainsi que la CLD s'accumulent dans l'horizon de surface et possèdent des demi-vies importantes dans les sols qui peuvent durer des décennies voire des siècles.

4. Transfert des POP vers l'animal et les produits animaux suite à l'ingestion de sol

4.1. Le sol : voie d'exposition majeure des produits animaux

Le sol constitue un compartiment réservoir de POP, susceptible de contaminer tant les animaux suite à l'ingestion de sol, principale source d'exposition des animaux d'élevage (Fries *et al.*, 1982 ; Collas *et al.*, 2019). Les animaux d'élevage peuvent ingérer d'importantes quantités de sol soit directement soit par ingestion de fourrage salis par le sol (Jurjanz *et al.*, 2014). Les poules pondeuses peuvent par exemple ingérer jusqu'à 30 g de sol dans des conditions d'élevage non optimales (Jondreville *et al.*, 2010; Waegeneers *et al.*, 2009) et peuvent atteindre ou dépasser les normes de l'UE s'ils ingèrent des sols à des niveaux de contamination de 2 ng TEQ/kg pour les PCDD/F ou PCB-DL (Hoogenboom, 2013). Ainsi, Weber *et al.* (2018 a,b) ont suggéré que les niveaux de contamination du sol pour la production d'œufs des poules élevées en plein air devraient idéalement être inférieurs à 2 ng TEQ/kg de matière fraîche pour les PCDD/F et les PCB-DL. Il est également important d'évaluer les facteurs relatifs aux pratiques d'élevage influant sur la quantité de sols ingérés. Par exemple, les poules appartenant

à de petits troupeaux ont tendance à passer plus de temps à ingérer à l'extérieur et donc sont exposées à des quantités plus importantes de sols (Kijlstra *et al.*, 2007).

Concernant les bovins, la quantité de sol ingéré dépend de la qualité de la prairie et de la densité de l'herbe. Ainsi, pour une prairie productive et dense, un minimum de 3% de sol est supposé ingéré avec de l'herbe, tandis que pour les prairies avec de l'herbe courte en saison sèche et également avec de l'herbe sale pendant les saisons humides, la proportion de sol ingéré pourrait augmenter jusqu'à 10% (cité par Weber *et al.*, 2018a). Des résultats similaires ont été observés par Collas *et al.* (2019) qui ont remarqué une augmentation significative de l'ingestion de sol dans des conditions d'herbes sales et courtes. Jurjanz *et al.* (2017) ont également rapporté que le broutage des animaux près du sol augmente considérablement la quantité de sols ingérés et peut aller jusqu'à 10%.

Chez les vaches laitières, dans des conditions d'abondance fourragère, l'ingestion de sol ne dépasse pas 2,5 % de la matière sèche totale ingérée (Jurjanz *et al.*, 2012). Tandis que dans des conditions de fourragères réduites, l'ingestion de sol peut dépasser 1 kg de matière sèche par bovin et par jour (Jurjanz *et al.*, 2012). Une hauteur d'herbe inférieure à 50 mm aboutit à une augmentation de l'ingestion de sol (Jurjanz *et al.*, 2012).

Ainsi, il semblerait que l'ingestion de sol par les animaux dépend de plusieurs facteurs comme les conditions environnementales, l'espèce animale, la densité fourragère, la longueur d'herbe, etc. Dans toutes les situations, le sol peut présenter des niveaux élevés en polluants, d'où l'importance d'évaluer le risque de transfert de ces polluants aux animaux.

4.2. Libération des polluants durant le transit intestinal et accumulation dans les tissus

Suite à l'ingestion de sol par les animaux, les polluants sont extraits des particules de sol par les processus digestifs. La capacité des processus digestifs à extraire les polluants du sol a été évaluée en mesurant les concentrations dans les tissus suite à l'ingestion de sols contaminés ou d'huile contaminée (matrice de référence). Aucune différence significative des concentrations tissulaires entre les deux matrices n'a été observée. Ceci indique que les polluants sont complètement transférés aux animaux et que le sol ne retient pas les polluants durant les processus digestifs. Ce cas a été observé chez les ruminants suite au transfert de la CLD du sol aux agneaux (Jurjanz *et al.*, 2014), et chez les monogastriques suite au transfert de la CLD et

des PCB indicateurs du sol à la poule pondeuse (Fournier *et al.*, 2012; Jondreville *et al.*, 2013), et de la CLD du sol au porcelet (Bouveret *et al.*, 2013). Concernant la distribution de la CLD dans l'organisme animal, celle-ci possède un comportement particulier du fait de sa fonction cétone. Une fois ingérée, la CLD se transforme en chlordécol par une enzyme hépatique : l'aldocéto-réductase (Molowa *et al.*, 1986). Ce métabolite est alors excrété via les urines et la bile, ce qui crée une demi-vie inférieure à celle d'autres organochlorés comme les PCB et les dioxines dans les organismes animaux. De plus, contrairement aux autres organochlorés qui sont lipotropes et s'accumulent dans les tissus gras des animaux, la CLD s'accumule dans les tissus irrigués tels que le muscle, le cerveau, et surtout le foie (Molowa *et al.*, 1986).

Les POP sont donc bien présents dans les tissus des animaux d'élevage, y compris les oeufs. Plusieurs études ont témoigné de la contamination du jaune d'œuf, du tissu adipeux et du foie chez la poule pondeuse suite l'ingestion de sol contaminé : en PCB (Jondreville *et al.*, 2014), en PCDD/F (Stephens *et al.*, 1995) et en CLD (Jurjan *et al.*, 2020). Dans de nombreux cas, les contaminants sont présents avec des valeurs qui peuvent excéder les valeurs réglementaires européennes et peuvent présenter un risque pour les consommateurs (Jondreville *et al.*, 2010). Ce fut le cas par exemple lors d'enquêtes menées aux Pays-Bas et en Belgique où les œufs dépassaient les limites réglementaires de 3 pg OMS-TEQ PCDD/F.g⁻¹ MG dans 25% des élevages (Vries *et al.*, 2006).

Une fois ingéré, le sol contaminé, qui constitue une matrice-vecteur, entraîne la libération des contaminants dans la lumière intestinale et leur absorption à travers la membrane intestinale, ce qui les rend complètement disponibles. Les animaux accumulent ces contaminants dans leurs tissus en des teneurs qui peuvent dépasser les seuils réglementaires, ce qui présente un risque sanitaire pour l'Homme par consommation de denrées alimentaires d'origine animale et remet en question l'élevage sur zones contaminées.

4.3. Réglementations

4.3.1. Chlordécone

Afin de protéger la santé des consommateurs, la Commission Européenne par le règlement (CE) n°396/2005 a fixé une valeur de LMR (Limite Maximale de Résidus) de 20 µg kg⁻¹ PF pour

l'ensemble des denrées animales terrestres. Il s'agit de la concentration maximale de résidus de CLD autorisé légalement dans les denrées alimentaires.

En 2008, l'arrêté du 30 juin 2008 a fixé des LMR dans les produits animaux en considérant le caractère lipophile de la CLD comme suit :

- 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de matière grasse (MG) dans les denrées animales contenant 20% de MG (bovins, ovins, caprins, porcins)
- 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de MG dans les denrées animales contenant 10% de MG (viande de volaille)

En 2019, l'arrêté du 23 mai 2019 a redéfini les concentrations maximales de façon à ne pas dépasser la LMR de 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de PF dans le muscle à 27 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de MG pour les bovins, et 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de MG pour les porcins, ovins, caprins et volailles.

4.3.2. PCB, PCDD/F

L'Union européenne a défini des teneurs maximales pour les polychloro-dibenzo-dioxines et furanes (PCDD/F) et des polychlorobiphényles (PCB) dans les aliments d'origine animale (règlement UE n°1881/2006, 1259/2011) comme suit :

Table 2 : Teneurs maximales en PCDD/F et PCB dans les aliments d'origine animale

Denrées alimentaires	Teneurs maximales		
	Somme des dioxines (OMS-PCDD/ F-TEQ)	Somme des dioxines et PCB de type dioxine (OMS-PCDD/F-PCB-TEQ)	Somme des PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 et PCB180 (ICES- 6)
Viandes et produits à base de viandes (à l'exclusion des abats comestibles) provenant des animaux suivants :			
- Bovins et ovins	2,5 pg/g de graisses	4 pg/g de graisses	40 ng/g de graisses
- Volailles	1,75 pg/g de graisses	3 pg/g de graisses	40 ng/g de graisses
- Porc	1,0 pg/g de graisses	1,25 pg/g de graisses	40 ng/g de graisses
Foies des animaux terrestres cités ci-dessus et produits dérivés de ces foies	4,5 pg/g de graisses	10 pg/g de graisses	40 ng/g de graisses
Œufs de poules et ovoproducts	2,5 pg/g de graisses	5 pg/g de graisses	40 g/g de graisses

5. Intégration de la thèse dans les projets PIEGEACHLOR et INSSICCA: Limitation du transfert des POP vers les biotes par amendement des sols en matrices carbonées

L'alimentation est la principale voie d'exposition des POP aux humains et peut dépasser la dose journalière tolérable (DJT) pour chacun des POP (Weber *et al.*, 2018a, b). À titre d'exemple, plus de 80% de l'exposition humaine aux PCDD/F et aux PCB se fait via l'alimentation, notamment via la consommation d'aliments d'origine animale comme la viande, les produits laitiers, les œufs et les poissons (cité par Weber *et al.*, 2019). L'étude KANNARI a montré que les œufs consommés aux Antilles contribuaient majoritairement à l'exposition de la population française à la CLD en zone contaminée (ANSES, 2017). Concernant les plantes comestibles, la patate douce, l'igname, le radis et le taro sont classés parmi les productions sensibles aux Antilles, en raison de leur niveau de contamination élevé et du risque de dépassement de la LMR qu'ils peuvent présenter (Clostre *et al.*, 2017).

Les plantes de la famille des Cucurbitacées peuvent contribuer à l'exposition humaine aux contaminants. Concernant la LMR chez les cucurbitacées, celle-ci ne doit pas dépasser 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de PF pour la CLD. En effet, ces plantes accumulent les polluants depuis les racines jusqu'aux parties aériennes (White *et al.*, 2006). Elles ont montré leur potentiel élevé d'accumulation de contaminants dans leurs parties aériennes contrairement aux non-cucurbitacées (Otani *et al.*, 2007). C'est à partir de cette accumulation dans les parties aériennes que la quantité **absorbée** de contaminants au niveau des racines pourrait être estimée.

L'objectif est donc de limiter l'exposition des plantes ainsi que les animaux d'élevage aux polluants du sol, afin de limiter le transfert au sein de la chaîne alimentaire. Il est donc nécessaire de trouver des solutions visant à réduire ce transfert. Parmi ces solutions, agir directement sur la source de contamination semblerait être efficace lorsqu'il s'agit d'animaux d'élevage. L'arrêt de l'ingestion de sol contaminé aboutit à une décontamination des animaux ayant subi une contamination. Rychen *et al.* (2012) rapportaient que des animaux contaminés par des POP pouvaient être décontaminés dès qu'ils seront isolés des sources de contaminants (fourrages, sols, eaux). Le déplacement de ces animaux sur des sols non pollués, la pratique de méthode d'élevage limitant leur ingestion involontaire de sol contaminé ou la distribution d'aliments non contaminé contribuaient alors, à réduire leur exposition aux POP et favorisaient leur décontamination. Une autre solution, reposant sur l'amendement des sols contaminés par des matrices carbonées, est testée dans les travaux de cette thèse qui s'insèrent dans les projets PIEGEACHLOR et INSSICCA, puisque les matrices carbonées ont montré leur potentiel élevé

de séquestration dans le sol, conduisant à la réduction de la biodisponibilité de ces polluants à la fois aux cucurbitacées (Denyes *et al.*, 2012; Hilber *et al.*, 2009a) et aux animaux (Delannoy *et al.*, 2018a; Yehya *et al.*, 2017).

Le projet PIEGEACHLOR a pour objectif de tester un panel de matrices carbonées (charbons actifs et biochars) aux propriétés contrastées pour piéger les POP du sol et réduire leur disponibilité aux biotes. Les biotes étudiés dans cette thèse sont la courgette appartenant à la famille des cucurbitacées puisqu'elle représente un modèle accumulateur de polluants ainsi que la poule pondeuse en raison du risque associé à l'exposition humaine via la consommation élevée d'œufs. Les trois familles de POP sélectionnées (PCB, PCDD/F et CLD) ont des propriétés différentes, ce qui permettra d'interpréter les résultats de manière assez générique. Concernant le projet INSSICCA, les porcelets ont servi comme modèle animal pour évaluer l'efficacité des matrices carbonées dans la réduction de biodisponibilité de la CLD. Ce modèle apparaît comme adéquat pour évaluer l'exposition de l'enfant suite à ingestion involontaire de sol contaminé à la CLD.

La contamination des animaux d'élevage tel que la poule pondeuse et le porcelet ainsi que les végétaux de la famille de Cucurbitacées constitue un risque sanitaire et écotoxicologique pour l'Homme par consommation de denrées alimentaires. L'enjeu est donc de limiter le transfert des polluants organochlorés présents dans le sol vers les biotes. Les travaux de thèse permettront d'évaluer la capacité d'un panel de matrices carbonées à séquestrer les polluants et réduire ainsi leur biodisponibilité dans les biotes.

6. Transfert des polluants vers les cucurbitacées

Les plantes de la famille des Cucurbitacées, comme les concombres, les courges, les courgettes, les citrouilles sont susceptibles d'extraire des quantités importantes de polluants organiques persistants du sol et de les accumuler dans leurs tissus. Toutefois, cette capacité d'extraction et d'accumulation dépend de plusieurs facteurs, notamment de la composition du sol, la concentration du polluant présent dans le sol, de l'espèce de la plante ainsi que la sous-espèce, de la nature du polluant, etc. qui seront discutés dans cette partie de synthèse. De nombreuses études sur des sols contaminés, sur le terrain ainsi qu'en conditions contrôlées sous serre, ont été menées dans le but d'évaluer le potentiel d'extraction et d'accumulation des polluants dans ces plantes. Afin de mieux appréhender ce mécanisme, le facteur de bioconcentration des

polluants dans les différents tissus de la plante a été évalué et est présenté en annexe (cf tableau 1).

Ce facteur traduit la capacité de la plante à accumuler dans un tissu donné un polluant à partir du sol. Pour un polluant donné, le facteur de bioconcentration se calcule comme suit :

$$FBC = \frac{\text{concentration dans un tissu donné (MS)}}{\text{concentration dans le sol (MF)}}$$

6.1. Mécanismes associés au transfert des polluants aux différents compartiments de la plante

6.1.1. Mécanisme d'absorption racinaire des polluants du sol

Les potentiels d'absorption et d'accumulation d'un polluant donné varient d'une plante à une autre au niveau des racines. Cette variabilité existe chez les plantes appartenant à des genres différents mais également chez des plantes du même genre, mais appartenant à des espèces différentes. De plus, cette variabilité n'épargne pas les plantes de la même espèce mais appartenant à des sous-espèces différentes.

À titre d'exemple, White (2002) a montré des facteurs de concentration racine : sol de *p,p'*-DDE pouvant aller jusqu'à 1,8 et 1 pour toutes les variétés de concombres et de melons respectivement et jusqu'à 16 et 9,5 pour toutes les variétés de courges et de citrouilles respectivement durant une période de culture de 12 semaines au cours d'expérimentations sur terrain contaminé.

Des différences significatives dans le potentiel d'absorption entre les variétés de courges ainsi que les variétés de citrouilles ont été également mises en évidence. Ainsi, l'absorption de *p,p'*-DDE enregistrée au niveau des racines de *Cucurbita pepo* cv. Howden est 12 fois plus importante que celle dans les racines de *Cucurbita maxima* cv Prizewinner, et 20 fois plus importante que celle dans les racines de *Cucurbita maxima* Valenciano. D'autre part, une variabilité de potentiel d'absorption racinaire a été observée entre la courge d'été (Goldrush) et les deux variétés de courges d'hiver (cv Tuffy et Sweet Dumbling), bien que ces trois variétés appartiennent à la même espèce *C. pepo* (4 à 8 fois plus importante).

Par ailleurs, les FBC de DDE calculés à partir des données de Chhikara *et al.* (2010) dans les racines et les tiges de *C. pepo* ssp *pepo* Costaca (courgette) dans des conditions de terrain étaient significativement plus élevés que celles des *C. pepo* ssp *ovifera* Zephyr (courge) (22 et 9,5 contre 7 et 2 respectivement dans les racines et les tiges de *C. pepo* ssp *pepo* Costaca et *C. pepo* ssp *ovifera* Zephyr). Ceci montre une meilleure extraction du DDE du sol par les courgettes que

par les courges (Chhikara *et al.*, 2010). Cette même espèce de courgette présentait également des FBC en chlordane dans ses tiges nettement supérieures (2 ordres de magnitude) à ceux dans les tiges de courges de *C. pepo* ssp *ovifera* Zephyr dans des expérimentations de terrain avec une concentration de $2,29 \mu\text{g g}^{-1}$ en chlordane dans le sol (Isleyen *et al.*, 2013).

De surcroît, Clostre *et al.* (2014) ont montré que les niveaux de les FBC de la CLD dans les racines des espèces de *Cucurbita* (courgette) étaient significativement plus élevés que ceux des espèces de *Cucumis* (concombre) cultivés sur un andosol ou un nitisol dans des conditions de serre (2,33 et 0,85 pour les espèces de *Cucurbita* et *Cucumis* respectivement dans l'andosol et 7,56 et 0,91 pour les espèces de *Cucurbita* et *Cucumis* respectivement dans le nitisol).

Ainsi, il semble que chacune des sous-espèces de plante extrait les polluants du sol selon son potentiel d'extraction. Il a été suggéré la présence d'un phénomène d'exsudation racinaire spécifique pour chaque plante (White, 2002, 2000; White et Kottler, 2002). Les exsudats tels que les acides citriques, maliques et oxaliques chélatent les micronutriments inorganiques (Fe, Zn, Cu, Mn) de la structure du sol ce qui induit leur disponibilité pour le métabolisme des plantes (Godo et Reisenauer, 1980). Il est possible qu'un tel phénomène soit responsable de la dissolution de la matière organique du sol entraînant la libération des polluants précédemment séquestrés dans le sol et l'augmentation de l'absorption des polluants par les racines (White, 2002). Il a été démontré que les plantes peuvent différer considérablement entre elles par la quantité et la composition des exsudats racinaires (Vancura et Hovadik, 1965; Richardson *et al.*, 1982). Vancura et Hovadik (1965) ont ainsi montré que le concombre (*Cucumis sativus*) n'exsudait que des quantités mineures d'acides organiques, les acides lactiques et oxaliques étant détectés. À *contrario*, Richardson *et al.* (1982) ont détecté plusieurs acides di- et tricarboxyliques dans le système vasculaire d'exsudats chez deux espèces de *Curcubita*, dont le malate, le succinate et le citrate. Ce qui pourrait expliquer, dans une moindre mesure, la différence du potentiel d'extraction des polluants du sol entre les plantes, même si d'autres facteurs abordés dans la suite de la présente synthèse peuvent intervenir.

6.1.2. La distribution des polluants aux différents tissus par la sève montante et perte de charge de polluants

Bien que les polluants organiques hydrophobes sont absorbés du sol par les racines et que leur accumulation se fait majoritairement dans les racines, la présence de polluants dans la partie aérienne, en plus faible quantité, suggère que les polluants sont absorbés par les racines puis transloqués des racines vers les parties aériennes. Si la principale voie d'absorption se faisait à

travers l'air (via volatilisation ou dépôt atmosphérique) ou contact direct avec le sol, on s'attendrait à ce que les feuilles accumulent le plus de contaminants en raison de leur grande surface et leur caractère lipophile pour les cuticules végétales (Riederer, 1990).

Ainsi, une fois absorbés au niveau racinaire, les polluants migrent vers les parties aériennes par translocation via la sève montante du xylème par évapotranspiration pour s'accumuler ensuite dans les différents tissus végétatifs (tiges et feuilles) et dans les fruits. Les travaux de Greenwood *et al.* (2011) ont été les premiers à démontrer la présence de PCB dans le xylème de *C. pepo* ssp *pepo* Howden (citrouille) ($0,03-0,18 \mu\text{g mL}^{-1}$), confirmant ainsi le processus de translocation via le xylème. Cette capacité de translocation vers les parties aériennes chez certaines variétés de cucurbitacées pourrait être liée à la présence de protéines de type MLP (*major latex-like proteins*) synthétisées dans leurs racines (Goto *et al.*, 2019). Ces protéines se lient aux polluants et les déplacent ensuite sous forme de complexes dans les vaisseaux du xylème pour être transloquées vers les parties aériennes via la sève xylémique (Goto *et al.*, 2019). L'absence de ces protéines dans le xylème de certaines espèces pourrait expliquer d'absence de polluants dans le xylème ainsi que des faibles concentrations de polluants dans la tige et les feuilles. Un tel cas était observé par Goto *et al.* (2019) qui ont remarqué l'absence de protéine MLP dans le xylème d'une espèce de *Cucurbita pepo* (Magda) qui s'est traduite par l'absence de PCB dans le xylème par comparaison à celles présentes chez une autre espèce de *Cucurbita pepo* (Patty Green) où des congénères de PCB ont été détectés dans le xylème.

6.1.3. Diminution de charge de polluants dans la partie aérienne en fonction de la distance au-dessus des racines

Il a été signalé une forte corrélation entre la concentration en contaminants dans les parties aériennes et la distance au-dessus des racines. En effet, la concentration en polluants dans chacun des compartiments de la partie aérienne de *Cucurbita pepo* ssp *pepo* Howden (citrouille) diminue d'une façon exponentielle à mesure que la distance au-dessus du sol augmente (Whitfield Åslund *et al.*, 2010; Whitfield Åslund *et al.*, 2007). C'est ainsi le cas pour le PCB dans la tige principale, le pétiole et la feuille (Whitfield Åslund *et al.*, 2008; 2007) (*cf* figure 3), et le DDT dans la tige et la feuille (Whitfield Åslund *et al.*, 2010). De même, les concentrations en PCB obtenues par Greenwood *et al.* (2011) à différentes distances à partir de la base de la partie aérienne de *Cucurbita pepo* ssp *pepo* Howden ont été classées comme suit : concentrations en PCB à la base de la partie aérienne > concentrations en PCB dans la jonction

de la partie aérienne primaire et secondaire (21 cm) > concentrations en PCB à 100 cm de la base > concentrations en PCB à 170 cm de la base.

Ceci peut s'expliquer que la partie aérienne la plus basse est plus âgée que la partie la plus élevée, et a été exposée au contaminant pendant une durée plus longue. La figure 4 illustre la fonction exponentielle décroissante établie pour les concentrations en PCB de chacun des compartiments de la partie aérienne en fonction de la distance de plante à partir des racines.

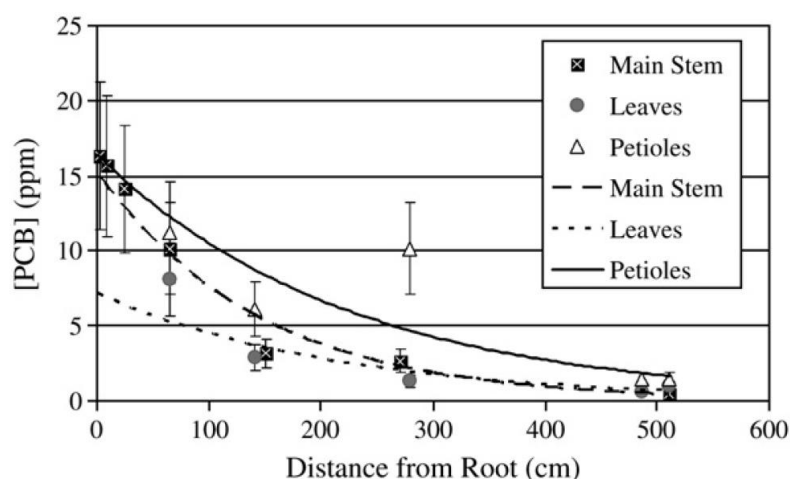


Figure 4 : Concentrations en PCB ($\mu\text{g g}^{-1}$) dans différents compartiments d'une partie aérienne de *C pepo* Howden dans un terrain *in situ*
(Whitefield Åslund *et al.*, 2007)

6.2. Facteurs influençant l'absorption et l'accumulation de polluants du sol par les plantes

Le tableau 2 en annexe regroupe les différentes études qui montrent l'influence de différents paramètres sur le transfert des polluants aux cucurbitacées.

6.2.1. Influence de la concentration en polluants dans le sol

L'influence de la concentration en polluants dans le sol sur leur accumulation dans les tissus des cucurbitacées semble être particulièrement importante. Ainsi, d'après l'évaluation des FBC des polluants dans les différents tissus de la plante, il apparaît que les FBC et la concentration des polluants dans le sol sont négativement corrélés, notamment au niveau racinaire. À titre d'exemple, d'après les valeurs des concentrations de PCB (Aroclor 1260) dans les racines et les parties aériennes des citrouilles de *Cucurbita pepo* ssp. *Pepo* cv. Howden obtenues par Zeeb *et al.* (2006), nous remarquons que les FBC calculés et les concentrations en PCB dans le sol varient d'une façon inverse, allant de 0,06 à 0,02 et de 2,94 à 0,77 dans les parties aériennes et

les racines respectivement, en passant d'une concentration de PCB dans le sol de $248 \mu\text{g g}^{-1}$ à $4150 \mu\text{g g}^{-1}$ de MS. Aussi, les FBC du chlordane calculés lors d'une étude sur le terrain au niveau racinaire de courgette de *C. pepo* L. cv. Black Beauty diminuent de 74 à 6 en passant d'une concentration de 5 ng g^{-1} à 4572 ng g^{-1} de chlordane dans le sol (Mattina *et al.*, 2004). De surcroît, les FBC de la CLD dans les racines de courgettes d'espèces de *Cucurbita* cultivées sous serres et calculés par Clostre *et al.* (2014) dans un andosol contaminé à $7,1 \text{ mg kg}^{-1}$ en CLD ont été de 3 à 4 ordres de magnitude inférieurs à ceux obtenus dans un nitisol contaminé à $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$ en CLD (2,33 et 7,56 respectivement). Aussi, les mesures de FBC de DDT dans les racines et les parties aériennes réalisées *in situ* sur le terrain dans les citrouilles de *Cucurbita pepo* spp *pepo* dans un sol contaminé à $39 \mu\text{g g}^{-1}$ étaient 17 et 21 fois inférieures respectivement à celles obtenues dans un sol contaminé à $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ (0,8 et 0,21 dans les racines et les parties aériennes respectivement dans un sol à $39 \mu\text{g g}^{-1}$ contre 13,1 et 4,6 dans un sol à $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ de DDT) (Denyes *et al.*, 2016). Ces auteurs ont également témoigné d'une relation linéaire négative qui existe entre les FBC de ΣDDT dans les racines ainsi que les parties aériennes de *Cucurbita pepo* spp *pepo* et la concentration de ΣDDT dans le sol, d'après leur analyse basée sur des informations collectées dans la bibliographie ainsi de leur étude. En revanche, ces auteurs suggèrent selon le résultat de l'analyse obtenu que la capacité des plantes à accumuler des niveaux élevés de ΣDDT dépend de la concentration en polluants dans le sol et peut être indicatif d'un effet de seuil de concentration dans les sols ayant des concentrations de DDT $> 10 \mu\text{g g}^{-1}$, ce qui explique un faible BCF de DDT obtenu dans les plantes cultivées dans un sol contaminé à $39 \mu\text{g g}^{-1}$ d'après leur étude.

6.2.2. Influence de la plantation continue de plantes

La plantation continue de plantes sur un sol contaminé durant 2 années consécutives a témoigné d'une accumulation plus importante de polluants au sein de la plante que l'accumulation au sein de plantes cultivées pendant une courte période (Mandl et Lindner, 1999; Whitfield Åslund *et al.*, 2008). Ainsi, un facteur d'enrichissement de HCB jusqu'à 520 dans les graines de citrouilles dans un champ contaminé en Autriche sur deux années consécutives a été signalé par Mandl et Lindner (1999). Aussi, un tel cas a été observé par Whitfield Åslund *et al.* (2008) qui ont comparé l'absorption de PCB par la *C. pepo* ssp Howden (citrouille) sur 2 années consécutives sur un terrain contaminé. Une augmentation significative de concentration en PCB au niveau des tiges et des feuilles a été marquée durant la deuxième année, tandis que l'augmentation était légère au niveau des racines. Ces résultats confirment que l'absorption de PCB a augmenté

durant la deuxième année par rapport à la première et que le mécanisme de translocation se fait à partir des racines aux feuilles via le xylème (Whitfield Åslund *et al.*, 2008). Il est possible qu'une telle augmentation soit liée à l'augmentation d'exsudats racinaires durant la deuxième année et qui seront responsables de la production d'acides organiques de faibles poids moléculaires et la restructuration de la matrice sol qui avait piégé les PCB (Whitfield Åslund *et al.*, 2008).

6.2.3. Influence de la densité de la population et l'espèce de plante

La densité de la population de plantes cultivées ainsi que l'espèce de la plante influencent également le potentiel d'extraction des polluants à partir du sol. Concernant les **courgettes** et les **citrouilles**, White *et al.* (2006) ont montré que les concentrations en PCB au niveau racinaire de *C. pepo* ssp *pepo* cv Black beauty à l'état dense étaient significativement inférieures à celle des concentrations à l'état non dense (la concentration en PCB au niveau des racines de 12 plantes était $85 \mu\text{g g}^{-1}$ contre $430 \mu\text{g g}^{-1}$ au niveau des racines d'une plante cultivée toute seule). Cette même différence a été observée par Whitfield Åslund *et al.* (2008) qui ont remarqué que l'absorption des PCB par *C. pepo* ssp Howden (citrouille) était significativement inférieure en conditions denses que celles en conditions non denses, puisque les concentrations détectées dans les racines des cultures denses étaient plus faibles que celles des cultures non denses ($7,7 \mu\text{g g}^{-1}$ vs $9 \mu\text{g g}^{-1}$). Une diminution de la taille de la plante a été également signalée dans les cultures denses, ce qui pourrait expliquer la diminution de la concentration en PCB en conditions denses (Whitfield Åslund *et al.*, 2008). Les travaux de Wang *et al.* (2004) sur l'accumulation de *p,p'*-DDE dans *Cucurbita pepo* (courgette) dans 3 conditions différentes ont montré que les FBC au niveau des tiges, feuilles et fruits des plantes cultivées dans 789 kg de sol sont significativement plus élevés que celles cultivées dans des conditions denses (5 plantes dans 5 kg de sol) et des conditions non denses (1 plante dans 80 kg).

À *contrario*, les **courges** et les **concombres** ont montré un comportement inverse. L'absorption des PCB au niveau racinaire était maximale en cultures denses (la concentration au niveau des racines de *C. pepo* ssp *pepo* ovifera Zephyr (courge) était de l'ordre de $270 \mu\text{g g}^{-1}$ et $63 \mu\text{g g}^{-1}$ dans des conditions denses et non denses respectivement, et celle des racines de *Cucumis sativus* Marketmore (concombre) était de 130 et $98 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivement) (White *et al.*, 2006). Aussi, des niveaux importants d'accumulation de *p,p'*-DDE de *Cucumis sativus* ont été observés au niveau racinaire en conditions denses (Wang *et al.*, 2004). Ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation de surface de contact entre les racines et le sol qui se traduit par une sorte

de compétition entre les plantes en conditions denses, ce qui pourrait conduire à l'augmentation des exsudats racinaires dans les rhizosphères favorisant l'extraction du polluant par les concombres en conditions denses (Wang *et al.*, 2004).

6.2.4. Influence des caractéristiques physico-chimiques des polluants

De nombreuses études ont montré des différences dans l'absorption et l'accumulation de polluants différents par une même plante. Le DDT et les PCB sont accumulés dans la citrouille (Howden) par une voie similaire, c'est-à-dire que l'absorption se fait au niveau des racines et se poursuit par translocation vers les parties aériennes (Whitfield Åslund *et al.*, 2007). Cependant, la dissemblance dans la distribution de ces contaminants dans les feuilles de citrouille et les tiges suggère qu'il existe des différences spécifiques aux contaminants qui sont impliqués dans ce processus, puisqu'à une même longueur donnée, la concentration en PCB dans la tige et les feuilles était similaire tandis que la concentration en DDT dans la tige était significativement supérieure à celle dans les feuilles (Whitfield Åslund *et al.*, 2010; Whitfield Åslund *et al.*, 2007). Les FBC de PCB dans la partie aérienne sont généralement moins importants : le maximum dans la tige entière a été signalé de 0,5 (Whitfield Åslund *et al.*, 2008). Par ailleurs, des différences spécifiques dans l'absorption et la translocation de Σ DDD+DDT+DDE, chlordanes, et HAP dans les plantes de *C. pepo* ont été signalées (Mattina *et al.*, 2006). En outre, il a été signalé en ce qui concerne le transfert du ratio CLD-5b-hydro/CLD de l'andosol et le nitisol aux concombres *Cucumis* que les concentrations des ratios augmentaient à partir des racines jusqu'au haut des plantes, c'est-à-dire les concentrations au niveau des racines < partie basse de la tige < partie haute de la tige (Clostre *et al.*, 2015). Selon ces auteurs, la CLD-5b-hydro est transportée facilement au sommet de la plante, au contraire de la CLD, à cause de son plus faible K_{ow} (4,69 contre 4,91 respectivement, selon l'US-EPA, 2012), sa solubilité plus importante dans l'eau (0,13 contre 0,02, selon l'US-EPA, 2012), ce qui fait qu'elle est plus facilement absorbée du sol vers les plantes, elle est moins absorbée à l'intérieur des tissus de la plante, elle est transportée en quantités importantes par le flux de transpiration jusqu'au sommet de la plante. De plus, parmi les PCB, une différence d'absorption entre les congénères par *C. pepo* (citrouille) a été observée (Greenwood *et al.*, 2011). Ces auteurs ont montré que le mouvement des congénères de PCB dans les racines, parties aériennes et xylème est influencé par le nombre de chlores dans la molécule, et peut-être par leur $\log K_{ow}$ et la masse molaire, mais pas par leur planéité.

En synthèse, la figure 5 ci-dessous représente le schéma global qui traduit le transfert des polluants au sein d'une plante appartenant à la famille des Cucurbitacées.

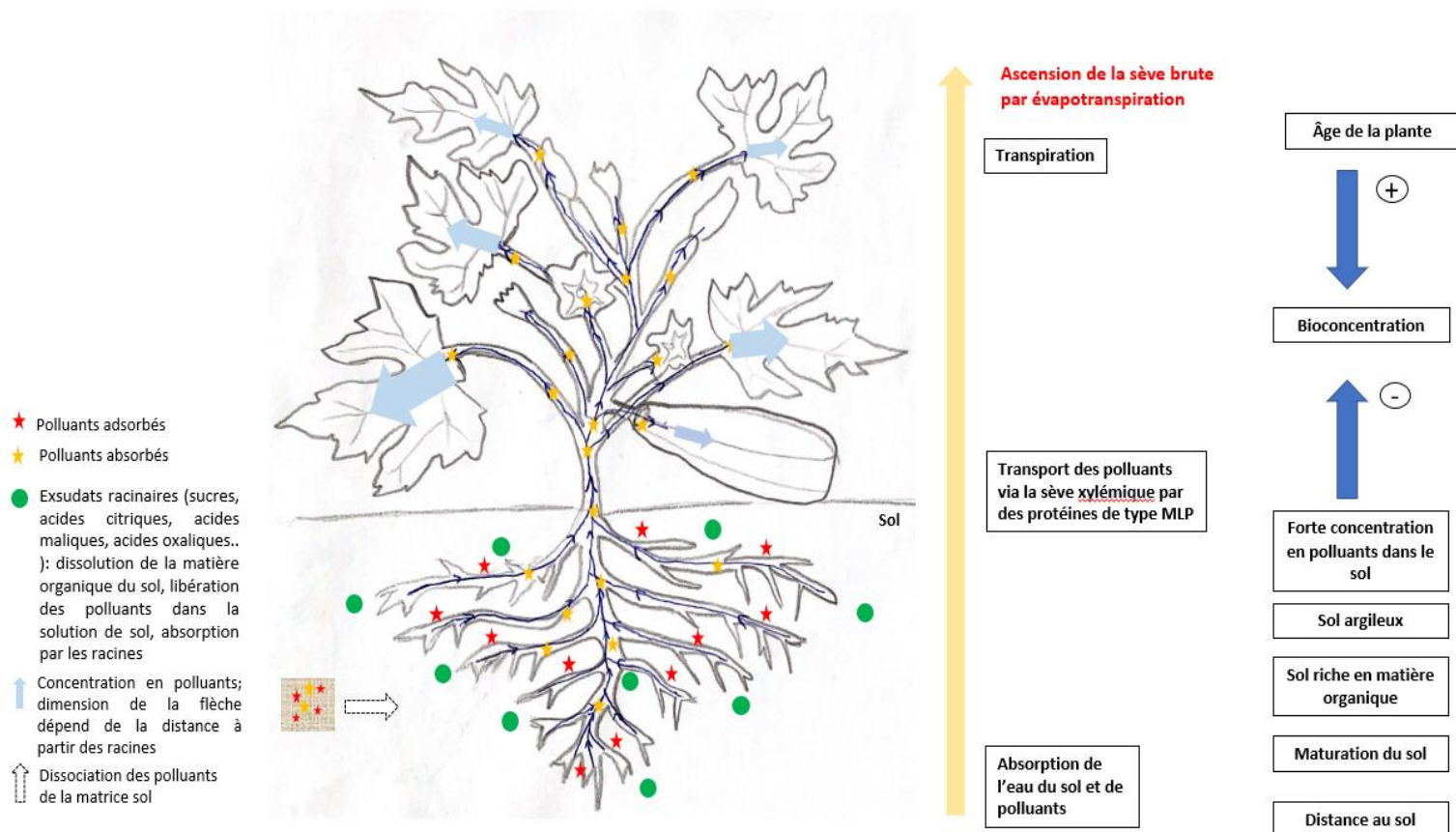


Figure 5 : Schéma récapitulatif du transfert des polluants du sol à une plante de Cucurbitacées

Partie 2 : Notion de disponibilité environnementale, bioaccessibilité, biodisponibilité relative : Outils de mesure de l'effet de stratégie de séquestration

Dans cette partie de synthèse, nous allons clarifier le devenir d'un contaminant dans un sol suite à l'exposition orale d'un biote par un sol contaminé.

1. Définitions

Pour un contaminant donné, trois phases distinctes peuvent être mises en évidence :

- la disponibilité environnementale: qui correspond à la disponibilité du contaminant dans le sol suite à sa solubilisation par les processus physico-chimiques de partition de la substance entre la phase solide et la phase liquide du sol. Elle est définie comme « la fraction du contaminant potentiellement disponible pour des organismes et qui résulte des processus physico-chimiques de désorption » (norme 17402 (2008)).
- la bioaccessibilité: est définie comme la fraction de contaminant soluble dans le tractus gastro-intestinal et qui est disponible pour absorption intestinale (Ruby *et al.*, 1996). Cette fraction résulte de la libération (partielle ou totale) des contaminants de la matrice sol dans le chyme digestif (Ruby *et al.*, 1996).
- la biodisponibilité orale qui résulte de plusieurs étapes : (Oomen *et al.*, 2002)
 - la libération de la fraction bio accessible de contaminants dans le tractus gastro-intestinal ;
 - l'absorption des contaminants, c'est-à-dire les contaminants franchissent la paroi intestinale et atteignent la circulation sanguine (ou lymphatique) ;
 - l'effet de premier passage hépatique : par lequel les contaminants sont captés par l'entérocyte et sont biotransformés et éliminés par voie biliaire ;
 - la propagation des contaminants non métabolisés dans le corps par la circulation systémique, et/ou effet toxique.

Par conséquent, la biodisponibilité orale des contaminants du sol est le résultat combiné de l'ingestion de sol, de la bioaccessibilité, l'absorption et l'effet de premier passage.

Cette relation peut être décrite de la manière suivante : (Oomen *et al.*, 2002)

$$F = F_B \times F_A \times F_H$$

Avec :

F : fraction de la dose externe qui atteint la circulation sanguine = fraction biodisponible du contaminant

F_B : fraction de la dose externe libérée de la poussière = fraction bioaccessible

F_A : fraction de F_B transportée à travers l'épithélium intestinal

F_H : fraction de F_A ne subissant aucune métabolisation

Il apparaît ainsi que la bioaccessibilité représente une étape du processus complet de biodisponibilité.

La figure 6 représente un schéma récapitulatif des 3 étapes successives du devenir d'un contaminant une fois ingéré avec une matrice vecteur (sol) par un biote.

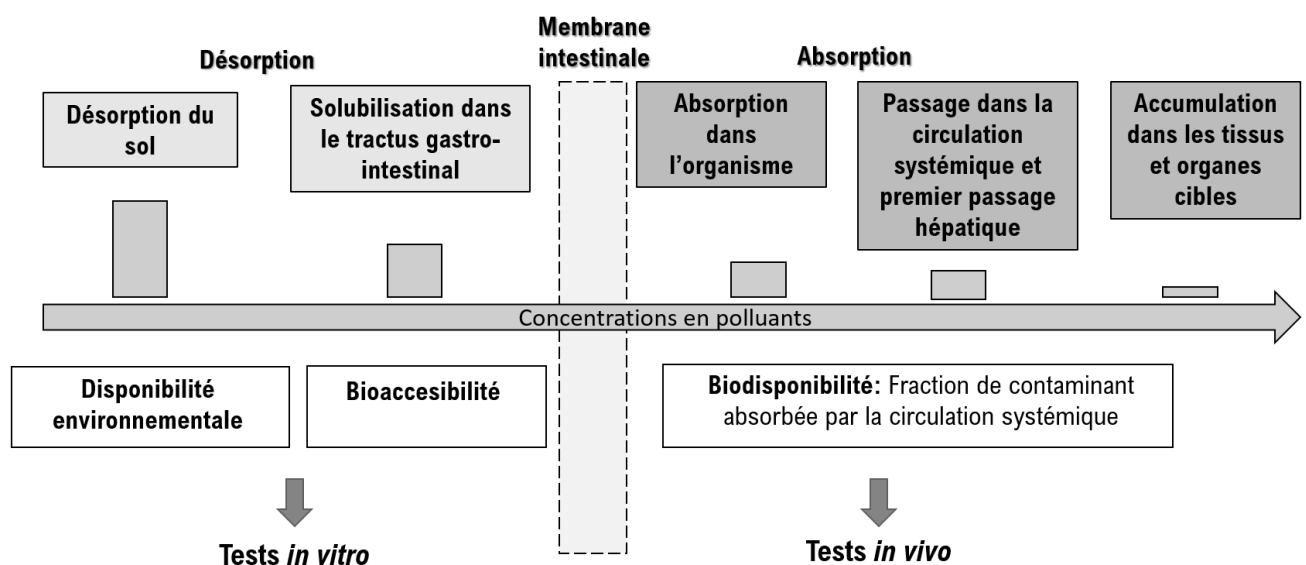


Figure 6 : Relation entre disponibilité environnementale, bioaccessibilité et biodisponibilité
(adapté de Collins *et al.*, 2015)

2. Méthodologie de mesure

De nombreuses méthodes sont développées afin d'estimer la disponibilité d'un contaminant dans un sol. Parmi ces méthodes, les tests *in vitro* permettent de mesurer la disponibilité environnementale ainsi que la bioaccessibilité, alors que la biodisponibilité est mesurée par des tests *in vivo*. Toutefois, les tests *in vivo* s'avèrent compliqués, coûteux, et longs à réaliser (Rees

et al., 2009). Les tests *in vitro*, quant à eux, en raison de leur simplicité, rapidité et faisabilité, peuvent être une approche alternative pour prédire la biodisponibilité relative d'un contaminant (Juhasz *et al.*, 2007). Cependant, une corrélation entre la bioaccessibilité (et/ou la disponibilité environnementale) et la biodisponibilité relative, et la validation de la relation entre eux semblent indispensables (Juhasz *et al.*, 2013). Pour cela, nous nous sommes intéressés par la suite à la définition des méthodes de mesure de la biodisponibilité relative.

2.1. Disponibilité environnementale

Dans le but de mesurer la disponibilité environnementale d'un contaminant donné, il existe différentes techniques d'extractions *in vitro*, utilisées seules ou successivement, selon les propriétés d'adsorption des contaminants. Ces techniques permettent, en théorie, de représenter la fraction la plus mobilisable des polluants dans la solution du sol. Parmi ces techniques, nous pouvons citer l'extraction de la solution du sol par simple centrifugation ou par l'eau. Cette technique fait l'hypothèse que toutes les molécules dissoutes dans la solution du sol sont (bio)disponibles. Une autre méthode d'extraction repose sur l'utilisation de solvants organiques. Celle-ci permet d'extraire les contaminants non ionisés et adsorbés. L'extraction d'un contaminant organique peut également se faire par l'emploi d'une « phase réceptrice » ou « puits », phase à fortes propriétés sorbantes ou à propriétés complexantes, comme la Tenax® ou les cyclodextrines respectivement. Cette méthode s'applique aux contaminants organiques non polaires dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 100 mg/l. Elle s'applique au sol et matériau assimilable au sol incluant des sédiments (matériau de dragage). Cette phase piège les contaminants sans risquer de se saturer et induit en effet un déplacement de l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase solide du sol sous l'effet d'un gradient de concentration au fur et à mesure de la désorption des contaminants. Dans le cadre de notre étude, nous avons eu recours à l'emploi d'une solution aqueuse contenant de la Tenax (Test ISO/DIS 16 751 Méthode B). Les avantages de l'emploi d'un puits seront détaillés par la suite. Le test de disponibilité environnementale par emploi d'un puits paraît le plus simple parmi les autres tests *in vitro* et *in vivo*. Il permet de mesurer la disponibilité des contaminants pour différents biotes tels que les végétaux et les vers de terre (*cf* figure 7).

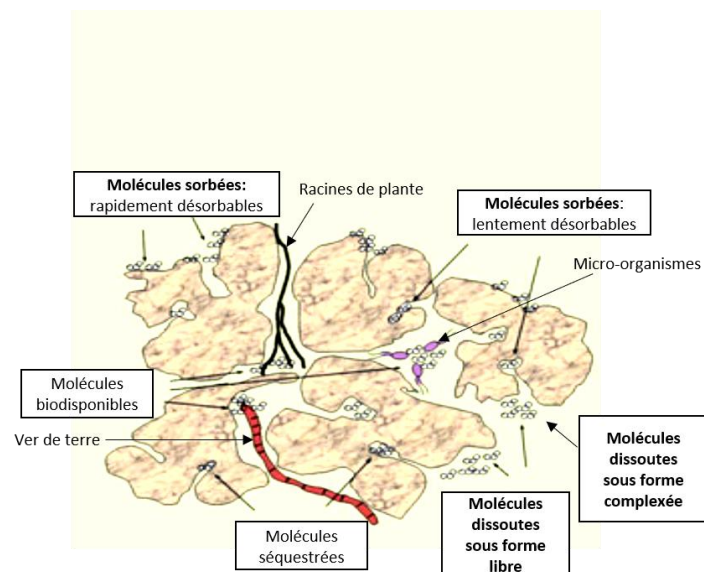


Figure 7 : Représentation schématique de la disponibilité environnementale et biodisponibilité des contaminants dans le sol pour les plantes, vers de terre et micro-organismes
(adapté de Sample *et al.*, 2004)

2.2. Bioaccessibilité

De nombreux tests *in vitro* simulant les conditions physiologiques du système digestif ont été développés en vue de mesurer la bioaccessibilité d'une substance, et ainsi, d'approcher sa biodisponibilité. Ces tests *in vitro* permettent donc, en théorie, de représenter la fraction maximale de substance susceptible de franchir la barrière intestinale et passer dans le sang. L'évaluation de la biodisponibilité par l'étude de la bioaccessibilité permet de prendre en compte l'extraction et la solubilisation des contaminants de la matrice de rétention dans les solutions digestives. Dans notre étude, des tests physiologiques analogues des conditions gastro-intestinales ont été choisis afin de mesurer la bioaccessibilité. Ces tests sont constitués de plusieurs phases (salivaire, gastrique et/ou intestinale) et nécessitent des réactifs complexes correspondant à des analogues intestinaux (par exemple enzymes, sels biliaires). Parmi les tests de cette catégorie, nous pouvons citer le test PBET (*Physiologically Based Extraction Test*). De plus, l'ajout de la Tenax comme puit de sorption au test PBET a montré son efficacité à extraire les polluants suite à leur désorption rapide, à maintenir le gradient de concentration sol-solution digestive, et a abouti donc à surmonter efficacement la limitation de la faible solubilité de certains polluants organiques hydrophobes tels que le DDT et les HAP (Li *et al.*, 2015 ; 2016). L'ajout de la Tenax au test PBET a permis également d'obtenir de meilleures corrélations des

tests *in vitro-in vivo* que celles obtenues par le test PBET seul (Li *et al.*, 2016). Pour toutes ces raisons, le test Ti-PBET (*Tenax-improved PBET*) a été choisi dans le cadre de notre étude comme outil de mesure de la bioaccessibilité.

2.3. Biodisponibilité

Plusieurs définitions spécifiques sont dérivées d'après la notion de biodisponibilité. Nous nous focaliserons sur les définitions qui se basent sur l'exposition orale par le sol contaminé. Il est également important de considérer la méthode de mesure de la biodisponibilité. Ainsi, il convient de distinguer la biodisponibilité absolue de la biodisponibilité relative :

- La biodisponibilité absolue

La biodisponibilité absolue du polluant d'un sol est définie comme le ratio de la quantité du contaminant absorbée et qui atteint la circulation sanguine (systémique) sur la quantité de contaminants ingérée (U.S. EPA, 2012a). Son équation est donnée ci-dessous :

$$\text{Biodisponibilité absolue (\%)} = \frac{\text{fraction atteignant la circulation sanguine}}{\text{fraction ingérée}} \times 100$$

La mesure de la biodisponibilité absolue lors d'essais sur les animaux est réalisée par suivi des cinétiques sanguines. La matrice contaminée est ingérée et une quantité approximativement identique est injectée par voie intraveineuse. La biodisponibilité est ensuite déterminée par le ratio des aires sous la courbe de concentration après administration par voie orale et par voie intraveineuse.

- La biodisponibilité relative

La biodisponibilité relative (BR) est définie comme le ratio de la biodisponibilité absolue d'un contaminant dans la matrice d'intérêt sur la biodisponibilité absolue d'un contaminant dans une matrice de référence (U.S. EPA, 2012b). Elle est aussi définie comme étant le ratio de la quantité de contaminants absorbée dans la circulation systémique (par rapport à une dose de référence hautement soluble), en tant que résultat de l'exposition à un sol contaminé, c'est-à-dire ingestion accidentelle de sol (Juhász *et al.*, 2013). Son équation est donnée ci-dessous :

$$\text{Biodisponibilité relative (\%)} = \frac{\text{fraction absorbée via le sol}}{\text{fraction absorbée via la forme de référence}} \times 100$$

Trois méthodes sont décrites pour mesurer la biodisponibilité relative :

a) La méthode par ratio de biodisponibilités absolues

Comme décrit précédemment, la biodisponibilité peut être mesurée en calculant le ratio de la biodisponibilité absolue dans la matrice d'intérêt sur celle dans la matrice de référence (U.S. EPA, 2012b). Toutefois, cette méthode paraît longue et coûteuse puisqu'elle nécessite un nombre important d'animaux pour expérimentations.

Ainsi, deux autres approches spécifiques peuvent être utilisées pour mesurer la biodisponibilité relative chez les animaux dans les tissus et/ou organes cibles :

b) La méthode par ratio de pente

Cette méthode utilise un nombre de répétitions important, mais assure la qualité de la comparaison entre les deux matrices d'exposition. Il est supposé que la concentration de contaminant mesurée dans un compartiment cible est proportionnelle à la fraction biodisponible. Les résultats sont présentés par matrice sous forme de courbe des concentrations retrouvées dans les organes d'intérêt en fonction des doses d'exposition. Une régression linéaire permet d'obtenir la pente de cette courbe pour les matrices testées et celle de référence. La biodisponibilité relative est calculée comme le ratio des pentes obtenues pour la ou les matrices testées et la matrice de référence. Cette méthode est utilisée en nutrition animale (Littell *et al.*, 1997) et dans des études de transfert de polluants aux animaux tels que les PCB (Fournier *et al.*, 2012) et la CLD (Bouveret *et al.*, 2013). Cependant, 2 conditions doivent être vérifiées :

- la courbe dose-réponse doit suivre un modèle linéaire ;
- les ordonnées à l'origine des courbes dose-réponse fournies par le modèle ne doivent pas être significativement différentes les unes des autres.

c) La méthode par dose unique

Cette méthode consiste à travailler à une seule dose unique d'exposition. Elle nécessite d'avoir vérifié au préalable la linéarité de la dose-réponse dans la gamme d'exposition retenue. Elle est calculée comme ratio des concentrations trouvées dans un organe suivant à l'exposition à une dose équivalente des deux formes choisies (Budinsky *et al.*, 2008; Delannoy *et al.*, 2014a; Wittsiepe *et al.*, 2007) (cf figure 8).

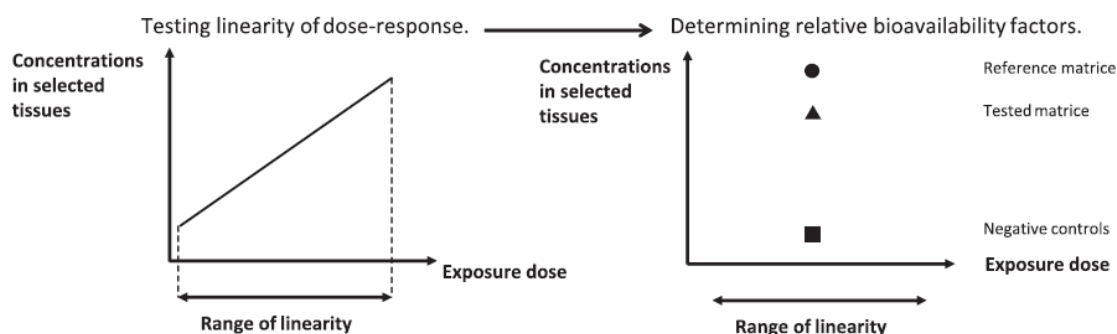


Figure 8 : Détermination de la biodisponibilité relative par la méthode de dose unique (Delannoy *et al.*, 2014a)

En considérant la matrice sol utilisée dans nos études, il est important à noter que le sol constitue un vecteur à partir duquel le contaminant se désorbe afin qu'il puisse être absorbé. Ainsi, le contaminant ne peut être absorbé que s'il est désorbé de sa matrice qui est non absorbable par l'organisme cible. Dans le cas contraire, le contaminant sera évacué par voie fécale.

En synthèse, plusieurs méthodes semblent pertinentes pour évaluer les étapes successives du devenir d'un polluant dans sa matrice vecteur suite à son ingestion par voie orale par un biote. La disponibilité environnementale, ayant lieu en premier, résulte de la désorption du contaminant du sol suite à sa solubilisation par des processus physico-chimiques, ce qui le rend disponible pour absorption. L'évaluation de la disponibilité environnementale se fait par de simples tests *in vitro* par l'emploi de l'eau ou des solvants organiques avec (ou sans) puits. Ce dernier permet de fixer les contaminants une fois désorbés de leur matrice, permettant ainsi de quantifier les contaminants hydrophobes qui possèdent une faible solubilité dans l'eau. Une fois absorbé par l'organisme, le contaminant se solubilise dans le chyme gastro-intestinal, ce qu'on appelle la fraction bioaccessible du contaminant. L'évaluation de la bioaccessibilité se fait aussi par des tests *in vitro* par l'emploi de solutions digestives, avec (ou sans) puits. La solution gastro-intestinale employée dans ces méthodes simule la mobilisation de l'appareil digestif humain, alors que le puits de sorption sert à mimer le processus dynamique de la sorption intestinale. Enfin, la biodisponibilité résulte de l'atteinte des organes cibles par le contaminant après avoir franchi la barrière intestinale. Dans le contexte de nos études, nous avons eu recours à l'évaluation de la biodisponibilité relative par des tests *in vivo* en comparant les concentrations obtenues après l'amendement par différents traitements aux concentrations obtenues après l'amendement par la matrice de référence (sol), ce qui permet de mettre en évidence l'effet du vecteur sol.

Partie 3 : Séquestration de polluants organochlorés par des matrices carbonées

Une large gamme de techniques de remédiation existe telle que le lavage des sols, l'excavation et le brûlage de sols fortement pollués. Ces méthodes sont moins appliquées dans les champs en raison de leur coût élevé, la perte de fertilité qu'ils engendrent, le lessivage et l'érosion des sols, et la génération de gaz à effet de serre. Pour ces raisons, l'utilisation de matrices carbonées, ayant moins d'effets perturbateurs et plus rentables, a été proposée comme alternative pour l'assainissement des sols pollués. En effet, d'après de nombreuses études abordées dans cette partie de synthèse bibliographique, il s'est avéré que les matrices carbonées ont une forte capacité à piéger les contaminants organochlorés du sol, ce qui a permis ainsi de réduire leur disponibilité pour les biotes.

1. Formation et structure du biochar

Les biochars se forment par des processus de pyrolyse essentiellement par des processus de carbonisation de la biomasse initiale sous des conditions anaérobies. La cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont principalement les composés de la biomasse (Yang *et al.*, 2007). Il existe différents biochars, selon le matériel utilisé et la température de pyrolyse. Les biomasses organiques utilisées pour former le biochar peuvent être d'origines végétales ou animales et riches en carbone comme le bois, les résidus de récoltes, les excréments d'animaux et les déchets organiques. Au cours de la pyrolyse, les molécules organiques structurées des matériaux cellulosiques initiales se transforment en des structures ou des résidus carbonés (Schmidt et Noack, 2000). Les biochars se diffèrent des autres matières organiques par leur proportion élevée en structures aromatiques condensées (Schmidt et Noack, 2000).

Selon la température de pyrolyse utilisée, la biomasse initiale peut se réarranger de différentes manières. Ainsi, les biochars produits à des températures de l'ordre de 300 à 400°C présentent des structures aliphatiques et cellulosiques (Novak *et al.*, 2009). Une température de pyrolyse de l'ordre de 400 à 700°C, aboutit à un plus haut degré de condensation de la matière carbonée formant ainsi des structures plus cristallines telles que les feuillets rigides de graphène (Keiluweit *et al.*, 2010a). Une décomposition de la biomasse initiale suivie d'une réorganisation des liaisons chimiques aboutit à la formation de nouveaux groupes fonctionnels comme le

carboxyle, le lactol, le phénol et l'éther sur la surface externe des feuillets de graphène (Mia *et al.*, 2017).

Le rapport hydrogène sur carbone (H/C) est un terme souvent utilisé pour mesurer le degré d'aromaticité et de maturation du biochar, et a été lié à la stabilité du biochar à long terme dans l'environnement (IBI, 2013; Schmidt et Noack, 2000).

Concernant la composition du biochar, une augmentation du pourcentage des atomes de carbone et d'azote a lieu avec diminution des atomes oxygène et hydrogène et une diminution du ratio H/C, O/C, O+N/C et O+N+S/C indiquant que le biochar a été hautement carbonisé et possède des degrés d'aromaticité plus élevés (Park *et al.*, 2015; Uchimiya *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2015). De plus, les liaisons C-H diminuent, la formation des amines aromatiques secondaires augmente suite à l'augmentation des liaisons avec des anneaux de pyridine, des fonctions aromatiques et des fonctions phénoliques (Chen *et al.*, 2008; Ahmad *et al.*, 2012; Keiluweit *et al.*, 2012). Ce phénomène résulte d'une déshydratation et d'une dépolymérisation en des plus petits produits de lignine et de cellulose de la plante d'origine lors de la fabrication du biochar à des températures élevées (Keiluweit *et al.*, 2012 ; Uchimiya *et al.* 2011). Par conséquent, la structure du biochar semblerait avoir des couches de carbone de plus en plus organisées (comme la structure du graphène) et moins de groupes fonctionnels de surface lorsque la température de pyrolyse augmente.

Le pourcentage de carbone total dans un biochar indique le taux de carbonisation du matériau d'origine par pyrolyse. Si la carbonisation est complète, il en résulte un faible taux de cendres, qui sont des composés inorganiques du biochar (IBI, 2013). La nature du matériau d'origine peut influencer le contenu de biochars. Par exemple, les biochars issus de bois présentent des taux en cendres les moins élevés (Keiluweit *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2013; Mukome *et al.*, 2013).

Les figures 9 et 10 montrent l'effet de différentes températures de pyrolyse sur la modification structurale des biochars. La structure des biochars peut prendre différentes formes suivant la température de pyrolyse adaptée: C amorphe qui domine à de faibles températures de pyrolyse, turbostratique C formé à des températures plus élevées et graphite C formé aux températures les plus élevées (Keiluweit *et al.*, 2010) (*cf* figure 8). La figure 9 représente la modification de la surface morphologique des biochars (Zhao *et al.*, 2017). Le biochar pyrolysé à 300°C (BC300) montre que la biomasse s'est ramollie, fondue et fusionnée en vésicules. Les vésicules sont le résultat de la libération de gaz volatiles dans la biomasse (*cf* figure 9). Plus la température de pyrolyse augmente, plus il y a libération de gaz qui se volatilisent, les vésicules se cassent

après refroidissement, ce qui explique la formation de pores pour le BC400 (*cf* figure 9). Pour le BC500, des parties de la structure squelettique semblaient être fragiles en raison de la décomposition de plusieurs composants (*cf* figure 9). Concernant le BC600, le phénomène de fracture est également apparu dans la structure des pores (*cf* figure 9).

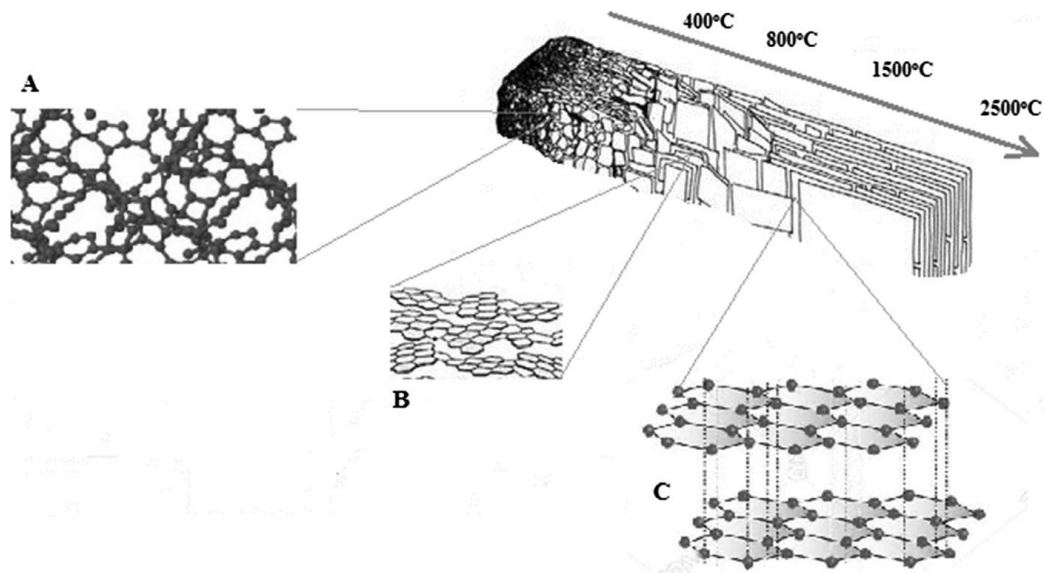


Figure 9: Effet de la température de pyrolyse sur la structure du biochar

A) Carbone amorphe B) Carbone turbostratique C) Carbone en graphite (Tomczyk *et al.*, 2020)

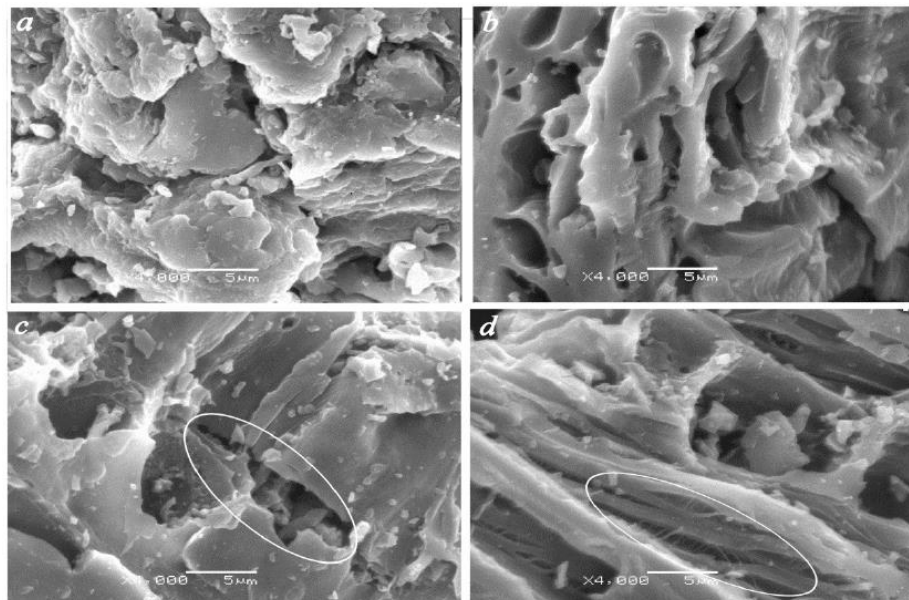


Figure 10: Micrographies de microscopie électronique à balayage (SEM) d'échantillons de biochars

(grossissement 4000 ×) pyrolysés à: (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; et (d) 600 °C (Zhao *et al.*, 2017)

De manière générale, la température de pyrolyse joue un rôle prépondérant dans la modification de la structure et de la morphologie de la surface d'un biochar. L'augmentation de la température de pyrolyse aboutit à une augmentation du contenu en C et une diminution du contenu en H et O entraînant également des rapports molaires H/C et O/C plus faibles, indiquant ainsi une déshydratation et une désoxygénation de la biomasse initiale (Ahmad *et al.*, 2014).

2. Propriétés physico-chimiques d'un biochar

La matière première, la température de pyrolyse ainsi que la durée de pyrolyse influencent les propriétés physico-chimiques d'un biochar (Ranguin *et al.*, 2021; Keiluweit *et al.*, 2010). Parmi les propriétés physico-chimiques qui distinguent les biochars, nous pouvons citer la surface spécifique, la porosité et le pH.

2.1. Surface spécifique et porosité

La surface spécifique (SSA) est une mesure de la porosité d'un biochar. Elle comprend la surface externe et la zone comprenant les pores, et elle est utilisée pour représenter la capacité d'un biochar à absorber les contaminants organiques.

Il est évident que la température de pyrolyse joue un rôle majeur pouvant affecter la porosité d'un biochar. D'après de nombreuses études, des porosités élevées ont été obtenues à des températures de pyrolyse élevées. Des augmentations de la surface spécifique et du volume total en pores de biochars issus de paille de sésame (Park *et al.*, 2015a), issus d'aiguilles de pin (Chen *et al.*, 2008a), issus de peaux d'orange (Chen et Chen, 2009), issus de branches de pommes (Zhao *et al.*, 2017), ou issus de bois, chêne, hêtre, résineux (Delannoy *et al.*, 2018a) ont été signalées en augmentant la température de pyrolyse. Ceci est causé par la dégradation de la matière organique (hémicellulose, cellulose, lignine) et la formation de faisceaux vasculaires ou des structures en canaux (Zhao *et al.*, 2017). De plus, les substances bloquant les pores sont chassées ou fissurées thermiquement augmentant ainsi la surface accessible (Rafiq *et al.*, 2016), et la matière volatile se libère créant ainsi plus de pores (Zhao *et al.*, 2017).

De manière générale, l'augmentation de la température de pyrolyse aboutit à une augmentation de la surface spécifique d'un biochar. Un tel phénomène peut être expliqué

par la destruction des groupements d'alkyle, et l'exposition du noyau aromatique de lignine à des températures de pyrolyse plus élevées (Chen et Chen, 2009).

La surface spécifique est influencée par la nature de la biomasse pyrolysée. Par exemple, les biochars d'origine ligneuse présentent la surface spécifique la plus élevée par rapport à d'autres biochars. Ainsi, à une même température de pyrolyse (600°C), les surfaces spécifiques des biochars issus de bois de pin variaient entre 209 et 392 m² g⁻¹, tandis que celles des biochars issus d'autres biomasses (e.g. herbes, citron) présentaient des surfaces spécifiques comprises entre 0,2 et 182 m² g⁻¹ (Wang *et al.*, 2015 ; Keiluweit *et al.*, 2010).

Ceci est dû à des différences en composition de la biomasse initiale (Tomczyk *et al.*, 2020). En effet, la biomasse d'origine ligneuse a souvent plus de cellulose, d'hémicellulose et de lignine que la biomasse issue d'herbacées (Keiluweit *et al.*, 2010.) La lignine est un polymère amorphe et hydrophobe qui se distingue par un poids moléculaire élevé et de nombreuses sous-structures de fonctions aromatiques (Lee *et al.*, 2013). La cellulose et les hémicelluloses sont constituées de monomères de sucres simples, qui se décomposent à une température inférieure à 450°C principalement en des composés de faible poids moléculaire (Lee *et al.*, 2013). Ces derniers sont facilement libérés sous forme de vapeurs pyrolytiques (Lee *et al.*, 2013), alors que la lignine est très résistante à la dégradation thermique. Pendant la pyrolyse, la lignine se décompose lentement sur une large gamme de températures et contribue davantage à la formation de biochar, produisant des carbones aromatiques condensés avec des groupes fonctionnels réduits (Lee *et al.*, 2013). Ainsi, la production de biochar sera augmentée avec l'augmentation de la teneur en lignine dans la matière première.

Par ailleurs, les surfaces spécifiques des biochars issus des fumiers d'animaux et des déchets des matières premières solides sont moins importantes que ceux issus de végétaux et de substances ligneuses, même à des températures de pyrolyse plus élevées (Ahmad *et al.*, 2014). Ceci peut s'expliquer par leur faible teneur en carbone, et leur rapport molaire H/C et O/C élevé conduisant à la formation de nombreuses réticulations (Bourke *et al.*, 2007).

Il se dégage que la surface spécifique d'un biochar est largement influencée par la nature de la matière première pyrolysée. Ceci est dû à la différence de la composition de la biomasse initiale.

2.2. pH

La température de pyrolyse peut influencer le pH d'un biochar (Novak *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2015). Par exemple, Novak *et al.* (2009) ont observé que pour un même biochar produit à des températures de pyrolyse différentes, le pH du biochar augmente avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Des résultats similaires ont été observé par Wang *et al.* (2015). En effet, ceci peut favoriser la production de cendres et une augmentation du pourcentage de cations alcalins (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}).

3. Mécanisme de sorption de polluants organiques aux biochars

La surface du biochar détermine les aspects de sorption par lesquels un polluant s'y adsorbe. La surface du biochar est en effet hétérogène en raison de la présence à la fois de fractions carbonisées et non carbonisées, ces deux derniers représentent généralement deux différents mécanismes de sorption. Ainsi, la sorption des polluants organiques est le résultat de deux processus i) la partition dans la matière organique amorphe non-carbonisée ou absorption relativement faible et linéaire et ii) l'adsorption dans la matière carbonisée relativement forte et non linéaire (Cao *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2008a; Zheng *et al.*, 2010). Ces deux processus sont également décrits comme modèle « glassy/rubbery » soit « vitreux/caoutchouteux », où « rubbery » ou « carbone lisse » constitue la phase de partition et « glassy » ou « carbone dur » constitue un site spécifique d'adsorption (Graber et Borisover, 1998). La figure 11 illustre le mécanisme de diffusion d'un contaminant au sein de la matière organique (Pignatello et Xing, 1996). Selon Pignatello et Xing (1996), la sorption et la séquestration sont considérées comme étant le même mécanisme, qui débute rapidement dans la phase de partition puis s'enchaîne plus lentement dans le site de sorption.

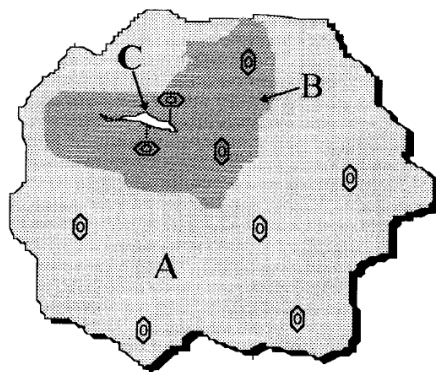


Figure 11 : Mécanisme de diffusion d'un contaminant au sein d'une matière organique
A) Diffusion à travers « rubbery phase », B) diffusion à travers « glassy phase » plus condensée, C) Adsorption dans un site spécifique (Pignatello et Xing, 1996)

Aussi, le taux de sorption des polluants organiques dépend de la température de pyrolyse utilisée, cette dernière affecte le degré de carbonisation d'un biochar. En effet, les biochars produits à de différentes températures de pyrolyse contiennent des teneurs différentes en matières carbonisées et non carbonisées destinées à la sorption des polluants soit par partition de phase dans la matière organique non carbonisée soit par adsorption sur la matière carbonisée (Chen *et al.*, 2008, 2012; Chen et Chen, 2009). Par exemple, la sorption des polluants par des biochars pyrolysés à de faibles températures est dominée par le phénomène de partition, tandis qu'elle est dominée par le phénomène d'adsorption pour des températures de pyrolyse élevées (Chen *et al.*, 2008, 2012).

Concernant les mécanismes de sorption des contaminants organiques aux biochars, différents mécanismes sont illustrés dans la figure 12. Parmi ces mécanismes, différents types d'interactions sont impliqués, comme les interactions électrostatiques, les interactions hydrophobes, et les liaisons hydrogène.

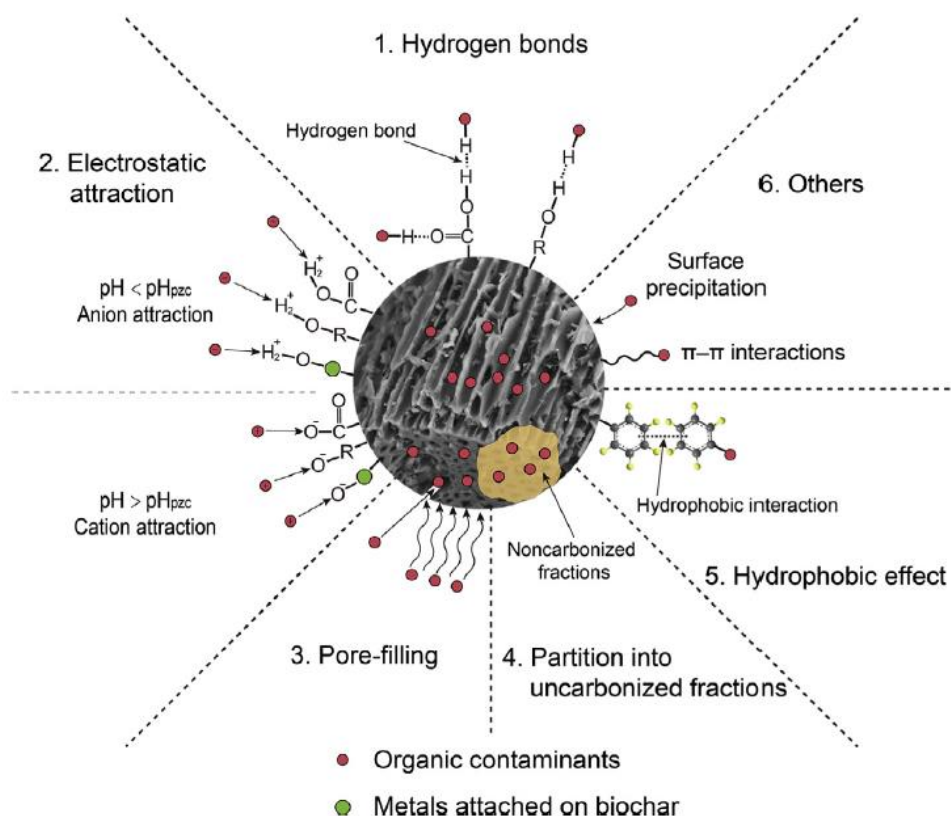


Figure 12: Mécanisme de sorption de polluants organiques aux biochars
(Tan *et al.*, 2015)

Selon plusieurs études, l'attraction électrostatique semblerait être le mécanisme dominant de l'adsorption des contaminants organiques sur les biochars, avec d'autres mécanismes contributeurs. Par exemple, Zhang *et al.* (2013) ont déclaré que l'adsorption du carbaryl et de l'atrazine sur les biochars issus de fumier de porc pourrait s'expliquer par plusieurs processus, notamment par l'effet hydrophobe, le remplissage des pores et les interactions π - π électron-donneur-accepteur. Xie *et al.* (2014) ont rapporté que l'adsorption des sulfamides aux différents biochars sont bien corrélés avec le degré de graphitisation, indiquant que les interactions π - π électron-donneur-accepteur entre les molécules de sulfamides et la surface graphitique des biochars constituaient le mécanisme prédominant. Aussi, la sorption des contaminants à la surface des biochars a été attribuée aux interactions π - π (attraction, liaison non covalente) entre le (s) cycle (s) aromatique (s) du contaminant et ceux du biochar (Moreno-Castilla, 2004).

Par ailleurs, le phénomène de remplissage des pores semblerait être un autre mécanisme important dans la sorption des composés organiques sur les biochars. Les surfaces et les volumes de pores élevés du charbon favorisent généralement l'adsorption de la tétracycline suite au phénomène de remplissage des pores (Zhu *et al.*, 2014). En effet, une surface spécifique élevée et donc un nombre considérable de pores tend à favoriser les processus d'adsorption non-linéaires des micropolluants organiques hydrophobes à travers le remplissage des pores (Chen *et al.*, 2008). La forte affinité d'adsorption du naphthalène au charbon actif est probablement causée par le mécanisme de remplissage des pores en raison de la proximité de la taille moléculaire du naphthalène et la taille des pores du charbon actif (Ji *et al.*, 2009).

Il existe une corrélation positive entre la surface spécifique et le volume en micropores d'un biochar (Ahmad *et al.*, 2014). Ceux-ci sont des caractéristiques particulièrement importantes à prendre en compte dans l'évaluation de l'efficacité d'un biochar pour la séquestration des contaminants organochlorés. La température de pyrolyse joue un rôle dans la détermination de ces caractéristiques et l'évaluation ainsi de l'efficacité d'un biochar; ainsi, les biochars pyrolysés à des températures élevées et possédant une surface spécifique et un volume en micropores élevés sont plus efficaces dans la séquestration des contaminants organiques que ceux pyrolysés à de plus faibles températures (Yang *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2009). Ces caractéristiques favorisent en effet l'adsorption non-linéaire des contaminants organiques à travers le processus de remplissage des pores.

En définitive, au regard d'autres facteurs pouvant influencer la capacité de séquestration d'un biochar, il serait important de prendre en considération la surface spécifique et la microporosité de ce dernier.

4. Formation du charbon actif

Le charbon actif est un matériau carboné ayant subi des processus d'activation, ce qui permet de lui conférer des caractéristiques poreuses plus importantes que celles des biochars (Chai *et al.*, 2012; Delannoy *et al.*, 2018; Ranguin *et al.*, 2020). En effet, la porosité élevée des charbons actifs est dû au processus d'activation qui élimine les résidus issus de la combustion incomplète à la surface du biochar. Cette étape d'activation aboutit à des meilleures capacités d'adsorption de contaminants. La nature d'activation, physique ou chimique, peut affecter ces caractéristiques et ainsi le taux de séquestration des contaminants.

4.1. Activation physique

L'activation physique s'effectue en utilisant l'un des deux procédés suivants, ou les deux ensembles :

- Le processus de carbonisation où la biomasse initiale pyrolysée à des températures comprises entre 600 et 900°C dans des conditions anaérobie. Ce processus permet l'enrichissement du matériau en carbone, en éliminant les résidus non pyrolysés par décomposition thermique (Pütün *et al.*, 2005). La pyrolyse entraîne la rupture des liaisons entre la lignine et la cellulose et le réarrangement atomique des constituants de la biomasse, ce qui permet l'évolution de la surface spécifique en formant une structure rigide réticulée.
- Le processus de d'activation en utilisant des gaz oxydants tel que le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau ou l'oxygène à des températures élevées.

4.2. Activation chimique

L'activation chimique se produit par l'imprégnation du matériau carboné avec des produits chimiques tels que des acides (acide phosphorique) ou des bases (hydroxyde de potassium ou hydroxyde de sodium), ou des sels (chlorure de zinc). Le matériau imprégné est ensuite pyrolysé à des températures comprises entre 400 °C et 600 °C en absence d'air.

5. Propriétés physico-chimiques du charbon actif

Les caractéristiques principales qui distinguent les charbons actifs des biochars sont la surface spécifique, la granulométrie, le volume poreux et les groupements fonctionnels à leur surface (Ribas *et al.*, 2014). Des essais de séquestration sont détaillés dans la suite de cette synthèse bibliographique, soulignant le rôle de ces caractéristiques dans la séquestration des contaminants. D'une manière générale, la capacité d'adsorption augmente avec la surface spécifique en raison de la présence de nombreux sites d'adsorption. Concernant la granulométrie, plus la taille des particules de charbon est petite, plus les contaminants sont piégés dans les pores et sont ensuite séquestrés. La surface du charbon actif est également modifiée suite au processus d'activation. En effet, les charbons possèdent une surface hétérogène, liée à la présence d'hétéroatomes, tels que l'oxygène, le nitrogène, l'hydrogène, le soufre et le phosphore. Les groupements chimiques fonctionnels qui se forment à partir de ces hétéroatomes déterminent le caractère acide ou basique des charbons actifs (László et Szucs, 2001). Ces caractéristiques sont étroitement liées à la nature matière première utilisée ainsi au mode d'activation employé.

6. Essais de séquestration sur sol

Afin de mieux appréhender les différents mécanismes et facteurs qui peuvent intervenir dans le processus de séquestration des polluants organochlorés du sol par les biochars et les charbons actifs, de nombreux essais de séquestration ont été discutés dans cette partie de synthèse bibliographique. Ces essais regroupent des approches *in vitro*, *in situ* (à l'échelle du terrain ou sous des conditions contrôlées), au laboratoire, et *in vivo*.

6.1. Approches *in vitro*

Des essais *in vitro* de disponibilité environnementale sur un sol artificiel contaminé à la CLD par l'emploi de biochars résineux et issus de chêne pyrolysés à des températures de 500 et 700°C n'ont pas témoigné d'une réduction de la disponibilité environnementale de la CLD, contrairement aux charbons actifs commerciaux ORBO et DARCO qui ont réduit significativement la disponibilité environnementale de la CLD (jusqu'à 0,2 - 5,8%) (Delannoy *et al.*, 2018). Ces biochars ne disposaient pas en effet de caractéristiques poreuses appropriées leur permettant de piéger la CLD (Delannoy *et al.*, 2018). Aussi, d'autres essais de disponibilité

environnementale sur un sol artificiel contaminé à la CLD et un nitisol naturellement contaminé par l'emploi de biochars issus de chêne et de coco n'ont pas témoigné de réduction de disponibilité environnementale de la CLD, contrairement aux charbons actifs de chêne et de coco (Ranguin *et al.*, 2020). Ces derniers possédaient en effet des caractéristiques poreuses et des surfaces spécifiques plus importantes que celles des biochars utilisés (Ranguin *et al.*, 2020). En outre, ces charbons présentaient des caractéristiques poreuses différentes, selon la nature d'activation (physique par la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, mélange de vapeur d'eau et dioxyde de carbone, ou chimique par l'acide phosphorique P_{1,5} (avec un taux d'imprégnation de 1,5)) et selon le précurseur (coco ou chêne). Le charbon de coco activé par la vapeur d'eau était le moins efficace à réduire la disponibilité environnementale dans le nitisol. Ceci pourrait être dû à sa plus faible surface spécifique (706 m² g⁻¹) par comparaison aux autres charbons (900 m² g⁻¹). D'autre part, bien que le charbon de coco activé à l'acide phosphorique P_{1,5} présentait une faible surface spécifique par comparaison aux autres matrices (642 m² g⁻¹), il a pu réduire la disponibilité environnementale de la CLD de 19% grâce à son large diamètre de pores. Outre le processus d'activation, des essais ultérieurs de Ranguin *et al.* (2021) ont montré qu'un biochar pyrolysé pendant 3 heures possède des caractéristiques poreuses plus importantes que d'autres biochars activés et a abouti par la suite à une séquestration plus importante de la CLD. Ceci souligne l'importance de la durée de pyrolyse dans la séquestration des contaminants.

Ainsi, ces travaux ont pu mettre en évidence le rôle du processus d'activation dans la détermination de caractéristiques texturales comme la surface spécifique, le volume total en pores, le volume en micropores et mésopores, et le diamètre des pores. Ces caractéristiques sont généralement moins importantes pour les biochars que les charbons activés et sont positivement corrélés à la réduction de la disponibilité environnementale (Ranguin *et al.*, 2020). La durée de pyrolyse peut également jouer un rôle dans la détermination de ces caractéristiques (Ranguin *et al.*, 2021).

6.2. Mesure de la réduction en polluants dans la colonne d'eau

L'eau s'infiltre dans un sol suivant une direction qui se déplace verticalement à l'intérieur de celui-ci, ce qui constitue une colonne d'eau.

La capacité de sorption d'un contaminant à la surface d'une matrice carbonée dépend du type de sol, des caractéristiques physico-chimiques de la matrice carbonée, des stratégies d'amendement de la matrice ainsi de la concentration des contaminants à séquestrer. Ceci a été témoigné par la mesure de la concentration aqueuse librement dissoute en HAP de la suspension eau/sol par un dispositif passif de type polyoxyméthylène (POM) qui a été réduite d'un à deux ordres de magnitude dans les sols par comparaison aux systèmes d'eaux pures (Brändli *et al.*, 2008a). Lors d'une étude réalisée au laboratoire, la capacité de sorption sur 2 différents sites contaminés en HAP d'un charbon actif granuleux CAG (Aquacarb 208, ayant le diamètre de pores allant de 0,43 à 1,7 mm) et d'un charbon actif poudreux CAP (Norit SAE Super, ayant 50% des particules <15 µm et 3% des particules >150 µm) (2% d'amendement) a été évaluée sur un premier sol urbain modérément contaminé en HAP ($\sum 15 \text{ HAP} = 38 \text{ mg kg}^{-1} \text{ poids sec}$), et un second sol de créosote largement contaminé en HAP ($\sum 15 \text{ HAP} = 5500 \text{ mg kg}^{-1} \text{ poids sec}$) (Brändli *et al.*, 2008a). Par emploi du CAP, la concentration aqueuse libre de HAP a été réduite de 99% et 63 % dans le sol urbain et créosote respectivement après amendement et mélange continu durant 6 semaines avec le sol (Brändli *et al.*, 2008a). **Cette différence de réduction observée est probablement due à l'absorption non linéaire du charbon, c'est-à-dire il s'agit de forte sorption à de faibles concentrations en contaminants (sol urbain) et faible sorption à des concentrations élevées (sol créosote) (Brändli *et al.*, 2008a).** Concernant le CAG, peu de réductions ont été observées par comparaison à celles obtenues avec CAP (réduction de 64% en milieu urbain et 4% en créosote) (Brändli *et al.*, 2008a). Selon les auteurs, ceci pourrait être causé par : i) le blocage des pores du CAG résultant en moins de sites de sorption ; l'obstruction des pores par le carbone organique dissous et/ou huile, lipides ii) une distribution plus uniforme de particules de CAP ce qui réduit la distance de transfert iii) temps d'équilibration plus long pour le CAG dans le mélange CAG/sol que le CAG pur.

Peu d'études à l'échelle de terrain ont été réalisées visant à évaluer l'efficacité de l'amendement de matrices carbonées sur des sols contaminés par mesure des concentrations dans les eaux de drainage et l'eau porale. Les travaux menés par Hale *et al.* (2012) *in situ* sur le terrain avaient pour but d'évaluer l'efficacité de l'amendement du charbon actif (granuleux et poudreux) sur un sol contaminé en HAP par application d'un système de lysimètre. Ceci a été réalisé par mesure de la concentration en HAP dans l'eau de drainage et l'eau porale du sol sur 3 périodes consécutifs après l'amendement. L'eau porale se définit comme l'eau présente entre les particules du sol. L'obtention de l'eau de drainage consiste à introduire un drain pour intercepter l'eau qui s'écoule dans la porosité du sol verticalement à un niveau donné et évacuer l'eau à ce

niveau-là. Lors des travaux, le sol était récupéré par excavation d'un site industriel à Norway et amendé par 2% (P/P) en charbon actif. Le charbon actif poudreux CAP (SilCarbon TH90) avait comme taille de particules de 20 µm en moyenne tandis que le charbon actif granuleux « GAC » (SilCarbon 0,3–0,8) avait comme taille de particules de 300-800 µm en moyenne. Deux méthodes de mesure de concentrations en HAP ont été évaluées. La première par application d'un dispositif passif de type polyoxyméthylène (POM), permettant de détecter uniquement les polluants dissous et non ceux associés aux particules, la deuxième basée sur l'extraction directe par l'emploi d'un solvant, permettant de mesurer la totalité des HAP librement disponibles, y compris les HAP sorbés sur des matières colloïdales et des particules aqueuses. Par mesure de POM, l'évaluation des concentrations en HAP dans l'eau de drainage par l'application de CAP a indiqué des valeurs inférieures à celles obtenues par le CAG et de réductions de l'ordre de 93% et 56% respectivement après 12 mois d'amendement et 67% et 17% après 20 mois. En effet, par application de charbon actif poudreux possédant de plus petites tailles de particules par rapport à celle du charbon granuleux, et à une même dose (2% P/P), un plus grand nombre de particules de charbon actif par volume de sol sont présentes, ce qui signifie une plus grande surface spécifique et une capacité de sorption plus élevée (Hale et Werner, 2010; Hale *et al.*, 2012). Ces résultats confirment les travaux menés par Zimmerman *et al.* (2005) qui ont montré une réduction de la concentration aqueuse en PCB allant de 82% à 97% quand le charbon actif a été broyé en des particules de 25-75 µm. Lorsque les mesures ont été effectuées via l'extraction directe de l'eau, le CAG a réduit plus efficacement les concentrations en HAP que le CAP dans l'eau de drainage (59% et 14% respectivement) après 12 mois d'amendement. Ceci est peut-être causé par la filtration de particules de charbon actif poudreux à cause de leurs petites tailles. En revanche, il a été remarqué que la capacité de séquestration des charbons actifs diminue après 17 et 20 mois d'amendement. Concernant l'eau porale, la concentration en HAP a diminué de 93% et 76% par le PAC et 84% et 69% par le GAC à 17 et 28 mois après amendement de sol respectivement par POM. Dans l'eau de drainage, les concentrations en carbone organique dissous ont été mesurées après 12 mois d'amendement. Les réductions étaient de l'ordre de 45-80% par le CAP et 57% par le CAG. Ceci peut s'expliquer par le blocage des pores des charbons par d'autres polluants ou matières organiques qui s'adhèrent aux sites de sorption bloquant ainsi l'accès des molécules d'HAP à s'y adsorber.

Les niveaux de réduction obtenus dans cette étude après 17 mois d'amendement et n'impliquant aucun mélange de CA avec le sol étaient similaires à ceux obtenus dans l'étude précédente de

Brändli *et al.* (2008) impliquant un mélange continu de CA avec le sol durant 6 semaines. Ceci souligne sous l'importance du mélange concernant les cinétiques de sorption des HAP sur les CA. Les travaux ultérieurs de Jakob *et al.* (2012) sur le même sol ont montré des réductions significatives de bioaccumulation en HAP dans les plantes et les verres de terre. Le CAG a réduit les facteurs de bioaccumulation dans les verres de terre (*E. fetida*) de 47% et le CAP de 72%. Les facteurs de bioaccumulation dans les plantes ont été aussi respectivement réduit de 46% et 53% par le GAC et le CAP.

Le transfert de polluants de sol vers la surface des charbons actifs pourrait être en effet conceptualisé comme un processus en trois étapes où le polluant est d'abord désorbé du sol contaminé, diffusé à travers l'eau vers la surface du charbon, et enfin séquestré par la particule de charbon (Werner *et al.*, 2006). Une plus petite granulométrie chez les charbons actifs poudreux et une distribution de particules plus homogène diminueront la longueur du trajet que les polluants doivent parcourir à partir du sol contaminé particules vers les charbons actifs, ce qui explique leur importante capacité de réduction de contaminants par rapport aux charbons actifs granuleux. Ce phénomène est d'autant plus accentué lorsque le mélange du sol avec le charbon se fait d'une manière continue. Par ailleurs, le blocage des pores des charbons actifs par d'autres matières organiques empêche l'accès de polluants à s'y adsorber, ce qui se traduit par une diminution de la capacité de séquestration de polluants sur le long terme.

6.3. Mesure de la réduction en polluants chez les cucurbitacées

Les plantes de la famille des cucurbitacées ont montré leur potentiel d'absorption et d'accumulation des polluants dans leur tissus, même à des doses supérieures aux LMR. Ce fut le cas de la contamination des concombres par la dieldrine en Suisse lors des enquêtes menées sur des champs horticoles (Hilber *et al.*, 2008).

Plusieurs essais d'immobilisation de polluants par amendement de sol en matrices carbonées *in situ* sur le terrain ou sous des conditions contrôlées sont présentés dans cette partie, présentant le niveau de réduction de contaminants dans des différents compartiments d'espèces de cucurbitacées. L'influence de plusieurs facteurs comme les caractéristiques poreuses de la matrice, la dose de matrice amendée, la technique de mélange de la matrice avec le sol a été discutée.

6.3.1. Influence des caractéristiques poreuses de la matrice carbonée

Les caractéristiques poreuses de la matrice carbonée, y compris la surface spécifique, le contenu en carbone et la granulométrie sont susceptibles d'influencer la capacité de séquestration des contaminants et donc leur réduction dans les tissus des cucurbitacées. Ainsi, les travaux de Saito *et al.* (2011) ont indiqué à partir de sol collecté de zones agricoles au Japon contaminé en dieldrine (concentration en dieldrine dans le sol de 0,11 mg kg⁻¹ en poids sec) que, à des doses égales (2%), l'amendement en biochars issus de riz et de bambou a réduit la concentration en dieldrine de 18% dans les fruits de concombres greffés, alors que cette réduction était bien supérieure à 91% pour les biochars issus de bois. Cette différence de réduction s'expliquait par le contenu en carbone, ce dernier étant le plus abondant chez le biochar issu de bois. Aussi, pour ce même biochar pyrolysé à deux températures différentes, celui pyrolysé à la température la plus élevée (T°1000 contre T°450) et possédant le pourcentage en carbone et la surface spécifique les plus élevés a été le plus efficace à réduire la concentration en dieldrine (réduction de 63% contre 27%). Ceci confirme l'influence de la température de pyrolyse sur les caractéristiques poreuses de la matrice carbonée ainsi sur le taux de la séquestration.

Ces auteurs (Saito *et al.*, 2011) ont aussi démontré l'importance de la granulométrie concernant la réduction de la concentration en dieldrine, pouvant aller jusqu'à 92% pour les biochars possédant des tailles de particules inférieures à 75 µm (par broyage), contre 63% de réduction pour les tailles de particules comprises entre 425 et 2000 µm (biochar non broyé). Une plus grande surface spécifique est en effet obtenue pour les particules les plus fines (Saito *et al.*, 2011), ce qui augmente la surface de contact entre le charbon et le polluant, maximisant ainsi l'effet de séquestration.

6.3.2. Influence de la dose de la matrice carbonée

Les études *in situ* dans des conditions contrôlées sous serre ont montré que des doses en biochar de l'ordre 2,8% à 3,1% (P/P) suffisaient à réduire significativement la concentration en PCB (Aroclor 1254 et 1260) (allant de 3,1 jusqu'à 136 µg g⁻¹) à partir d'un site industriel à Canada au niveau racinaire des citrouilles de *Cucurbita pepo spp pepo* cv. Howden (Denyes *et al.*, 2012; Langlois *et al.*, 2011). Même si l'application de doses supérieures entraînait les pourcentages de réductions les plus élevées, selon les auteurs, les doses de 2,8% à 3,1% (P/P) seront mieux applicables à grande échelle sur ces sites contaminés.

6.3.3. Importance des matrices carbonées dans la séquestration par rapport à d'autres matières organiques

Les matières organiques du sol, telles que les matières amorphes peu condensées (par exemple acide fulvique, acide humique, humine, lignine et kérogène non structuré) et des matières relativement condensées (par exemple charbon, suie, kérogènes et houille), jouent un rôle important dans l'adsorption de composés chimiques organiques présents dans le sol (Cornelissen *et al.*, 2005; Pignatello et Xing, 1996). Les travaux de Mandl et Lindner (1999) ont été les premiers à témoigner que l'amendement de sol Styrien à l'Autriche contaminé en hexachlorobenzène (0,0153-0,0156 mg kg⁻¹) par 0,04% de charbon actif (sous forme de suspension aqueuse) a réduit la concentration en HCB de 32% dans les graines de citrouilles (*Cucurbita pepo* convar. *citrullina* var. *styriaca*). À *contrario*, l'application de mousse de tourbe et de copeaux de bois sur un sol contaminé en heptachlor exo-epoxide (HEPX) n'a pas réduit la concentration en HEPX dans les parties aériennes des courges d'hiver (*Cucurbita maxima* Dutch. cv. Ebisu) cultivées sous serres (Murano *et al.*, 2009). Tandis que les charbons actifs (SS1 et 4DX) ont réduit jusqu'à 92% la concentration en HEPX même à de faibles doses (0,1%) (Murano *et al.*, 2009). Selon les auteurs, l'inefficacité de la matière organique amorphe s'expliquait par la « vieillesse » du sol. Ainsi, étant contaminé depuis 4 siècles, la plupart des pesticides contenus dans ce sol s'adsorbent sur la matière organique condensée plutôt que sur la matière amorphe (Cornelissen *et al.*, 2005; Pignatello et Xing, 1996). Les surfaces spécifiques et le contenu en carbone total élevés chez les charbons sont aussi des paramètres contribuant à la forte capacité de séquestration des charbons par comparaison à ceux des matières amorphes (de l'ordre de 8 à 49 et 2 fois plus élevés respectivement) (Murano *et al.*, 2009).

6.3.4. Effet du mode d'application des matrices carbonées dans le sol

La comparaison de deux techniques de mélange du sol avec la matrice carbonée i) manuel et ii) mécanique a permis de mettre en évidence l'importance de la technique adaptée dans la détermination de la taille des particules d'une matrice, ce qui pourrait par la suite modifier la structure du sol, sa texture et sa porosité (Denyes *et al.*, 2013). Dans leurs travaux *in situ* évaluant la capacité de sorption des PCB d'un sol contaminé de friche industrielle (concentration en PCB de 71,4 µg g⁻¹) par deux types de biochars (Burst biochar et BlueLeaf

biochar) et un charbon actif granuleux (CAG) (2,8% P/P) pour réduire l'absorption de PCB par *Cucurbita pepo* ssp cv. Howden dans des expérimentations sous serres, Denyes *et al.* (2013) ont examiné 2 stratégies de mélange de matrice carbonée avec le sol. La première est basée sur l'utilisation d'un seau et d'une pelle comme mélange manuel (10 tours / réplicat / traitement), tandis que la deuxième est basée sur l'emploi d'un système rotatif (30 rpm durant 24 heures) comme mélange mécanique. Les mesures en PCB réalisées au niveau des plantes après 40 jours de cultures ont témoigné d'une meilleure réduction en PCB grâce au mélange mécanique durant 24 h. Les concentrations en PCB diminuent de fait de 66% dans les parties aériennes et de 59% dans les racines avec la méthode de mélange mécanique en comparaison avec celles obtenues avec la méthode manuelle. La taille des particules des biochars et du charbon était en effet réduite de 18 % par action mécanique, ce qui explique la réduction la plus importante des concentrations de PCB. Il serait évident aussi selon les auteurs que ce type de mélange conduit à une distribution plus homogène de charbon/biochar dans le sol et augmente la surface spécifique. Ce même effet a été démontré par Sun et Ghosh (2007) qui ont observé des réductions plus importantes (de 14%) en PCB dans *L. variegatus* après mélange de charbon avec les sédiments pendant de longues périodes (1 mois), en comparaison avec le mélange durant une courte durée (2 minutes). Cette stratégie avait permis également d'augmenter le temps de contact entre le sol et la matrice carbonée, améliorer l'homogénéité du mélange et offrir un plus grand nombre de particules par unité de volume de sol.

D'autres essais de séquestration par les mêmes charbons actifs et biochars *in situ* dans les conditions de terrain n'ont pas marqué de réduction de concentration en DDT au niveau racinaire et aérien de *Cucurbita pepo* ssp cv. Howden à partir d'un sol contaminé en $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ en DDT (Denyes *et al.*, 2016). L'inefficacité des matrices carbonées à séquestrer les contaminants s'explique par 2 raisons selon les auteurs : la forte tendance de ces plantes à extraire le DDT du sol par absorption via les exsudats racinaires, ou le mélange incomplet du sol avec les matrices carbonées réalisé durant une courte durée (Denyes *et al.*, 2016).

6.3.5. Efficacité des matrices carbonées sur le long terme (plusieurs années de traitement)

L'évaluation des concentrations en dieldrine dans les fruits de concombres greffés sur terrain durant 3 années suivant l'amendement a permis de témoigner la persistance de la capacité de séquestration du charbon actif sur le long terme (Saito *et al.*, 2011). L'amendement en charbon en 2006 sur des parcelles de $2,5 \text{ m} \times 5 \text{ m}$ ($12,5 \text{ m}^2$) de 0-15 cm de profondeur sur un site agricole

contaminé au Japon a abouti à une réduction de l'ordre de 85% des teneurs en dieldrine pour un amendement de 0,25% et 0,5% en charbon actif poudreux (de type SS1[®]) dans l'année qui suit l'amendement charbonneux (Saito *et al.*, 2011). Lors de la troisième année de traitement sur les mêmes parcelles, les concentrations en dieldrine ont été réduites de 60% et 70% pour les amendements en charbon actif de 0,25% et 0,5% respectivement, confirmant ainsi la capacité du charbon à séquestrer les contaminants du sol et à réduire leur transfert vers les plantes après 3 années de traitement (Saito *et al.*, 2011). Bien que l'effet séquestrant du charbon actif semble diminuer avec le temps (de 95% de réduction dans les 37 jours qui suivent l'amendement jusqu'à 70% de réduction dans les 4 années suivantes à hauteur de 0,5% de charbon), l'intérêt de ce dernier demeure toutefois en sa faisabilité et son effet considérable par comparaison aux parcelles non amendées. De telles observations s'expliqueraient par la saturation de la surface du charbon actif par d'autres matières organiques présentes dans sol tels que l'acide humique, l'acide fulvique, etc), ou par les exsudats racinaires tels que les acides organiques, les amino-acides, les sucres, etc, mais aussi par la perte d'une fraction de charbon lors du labour du sol au cours de l'amendement (Saito *et al.*, 2011).

Il a ainsi pu être clairement établi que les matrices carbonées, parmi d'autres matières organiques du sol, sont les plus efficaces à la séquestration des polluants. Ceci pourrait s'expliquer par leurs importantes surfaces spécifiques et leurs contenus élevés en carbone. La répartition initiale des particules d'une matrice donnée est l'un des éléments qui déterminent l'efficacité de séquestration. Afin de favoriser une répartition homogène des particules, plusieurs procédés peuvent être appliqués, comme la technique de mélange mécanique du sol avec la matrice, le broyage des matrices aboutissant à des particules plus fines, l'augmentation de la durée de mélange ce qui permet d'augmenter le temps de contact entre le sol et la matrice et d'offrir plus de particules par unité de volume.

6.4. Mesure de réduction de polluants par évaluation de la biodisponibilité orale chez le modèle animal

Peu d'études ont été réalisées à ce jour visant à évaluer la capacité des matrices carbonées à réduire la biodisponibilité orale des polluants chez le modèle animal. La majorité des travaux se focalise sur l'emploi du charbon actif comme matrice séquestrante. Parmi les modèles animaux étudiés nous pouvons citer la souris, le rat, le porcelet et le chevreau.

6.4.1. Modèle murin

Les travaux de Poiger et Schlatter (1980) ont été les premiers à témoigner l'efficacité du charbon actif (type Norit SX I, 25% (P/P)) à empêcher quasi-totalement l'absorption intestinale de la TCDD et son accumulation dans le foie du rat, après administration orale du mélange via une solution aqueuse. Pour cette même molécule, des travaux plus récents ont montré que le charbon actif a éliminé la biodisponibilité de la TCDD chez la souris sur la base de biomarqueurs induits par la TCDD: l'induction hépatique de cyp1A1 (acide ribonucléique messager) et la suppression de la réponse immunitaire des cellules productrices d'anticorps d'immunoglobuline (Boyd *et al.*, 2017). La poursuite de ces mêmes travaux a montré que l'emploi de 3 charbons actifs commerciaux à une même dose qui se différencient entre eux largement par leurs caractéristiques poreuses a abouti à l'élimination totale de la biodisponibilité de la TCDD (Sallach *et al.*, 2019).

Cela suggère que la chimisorption, et les interactions avec la surface spécifique du matériau pourraient être des processus impliqués dans la sorption de polluants, plutôt que le mécanisme de remplissage de pores (Sallach *et al.*, 2019).

6.4.2. Animaux d'élevage

Le tableau 4 représenté en annexe récapitule des essais de séquestration de polluants par des différentes matières organiques et représente les taux de réduction de biodisponibilité relative. L'importance du charbon actif par rapport aux autres matières organiques est soulignée sous certaines conditions d'application.

La synthèse de ce tableau permet de mettre en évidence plusieurs conclusions :

6.4.2.1. Importance du charbon actif par rapport aux autres matières organiques

La matière organique est un élément clé intervenant dans la rétention des composés qui y sont adsorbés. Plus précisément, c'est la qualité de la matière organique qui joue un rôle sur cette rétention. Le charbon actif a montré sa large capacité de séquestration de polluants parmi d'autres matières organiques, ainsi que la réduction de la biodisponibilité relative chez l'animal, grâce à sa structure condensée et nanoporeuse. Une étude réalisée par Delannoy *et al.* (2014a) a permis de mettre en évidence le rôle de la condensation de la matière organique sur la séquestration des Σ PCB-NDL dans un sol contaminé artificiellement et la réduction de leur biodisponibilité relative chez le porcelet suite à l'ingestion de sol. L'emploi de charbon actif comme séquestrant a abouti à une réduction significative de la biodisponibilité relative des Σ PCB-NDL, contrairement à l'acide fulvique qui l'a réduit légèrement. Le charbon actif présente en effet une forme de carbone noir hautement condensée (Zimmerman *et al.*, 2004) qui lui confère une forte capacité de séquestration, contrairement l'acide fulvique qui est peu condensé. Aussi, parmi d'autres matières organiques (acide fulvique, acide humique, tourbe, mélange de tourbe et charbon), le charbon actif a également réduit le plus la biodisponibilité relative des Σ PCB-NDL dans un sol contaminé (artificiellement) chez le porcelet, même par emploi dans le sol d'une faible dose de charbon actif par rapport aux autres matières organiques (0,05% (P/P) de charbon actif contre 1% (P/P) de chacune des autres matières) (Delannoy *et al.*, 2014b). Comme décrit précédemment, la sorption des polluants organiques est le résultat de deux processus i) la partition dans la matière organique non-carbonisée ou lisse et ii) l'adsorption sur la matière carbonisée ou dure qui correspond à un site spécifique d'adsorption. Les auteurs (Delannoy *et al.*, 2014b) ont ainsi supposé que les parties lisses pour les acides fulviques et humiques sont les prédominants contrairement à la tourbe qui possède la partie dure plus importante que celle des 2 autres matières organiques. Aussi, l'acide fulvique peut se présenter sous forme de matière organique dissoute et peut être transportée vers la lumière intestinale ce qui augmente la biodisponibilité relative des contaminants auxquelles ils sont adsorbés. L'efficacité du charbon actif dans la rétention des polluants est aussi liée à son K_{oc} la plus élevée parmi les autres matières organiques utilisées (Delannoy *et al.*, 2014b).

Pour résumer, l'aspect condensé et la structure nanoporeuse du charbon actif permettent de créer de fortes liaisons avec les polluants grâce à la présence d'un site spécifique de piégeage. En plus, le charbon possède le coefficient de partage carbone organique/eau le

plus élevé parmi d'autres matières organiques, ce qui lui permet de se lier plus facilement aux polluants que les autres matières organiques.

6.4.2.2. Caractéristiques du sol

Il a été montré qu'un sol riche en carbone organique et carbone noir réduit significativement la biodisponibilité relative des NDL-PCB chez le porcelet à l'inverse d'un sol de faible teneur en matière organique et riche en argile (Delannoy *et al.*, 2015). Le pH avait un impact léger sur la variation de la biodisponibilité relative (Delannoy *et al.*, 2015).

Ainsi, le carbone organique semblerait être le paramètre le plus important parmi d'autres paramètres pouvant influencer le sol (argile, pH). Le noir de carbone ou « black carbon », faisant partie du carbone organique, représente la qualité de carbone la plus efficace à piéger les contaminants du sol.

6.4.2.3. Importance du processus d'activation et du matériel d'origine

Des résultats pareils à ceux obtenus par les tests de disponibilité environnementale ont été obtenus lors de l'évaluation de l'efficacité des charbons activés vis-à-vis des biochars par des essais de biodisponibilité relative. Les biochars issus de chêne et résineux pyrolysés à des températures de 500 et 700°C n'ont pas réduit la biodisponibilité relative de la CLD chez le porcelet suite à l'ingestion de sol contaminé artificiellement, contrairement aux charbons actifs commerciaux (Orbo et Darco) qui ont réduit significativement la biodisponibilité relative de la CLD après maturation de 21 jours avec le sol (Delannoy *et al.*, 2018). Concernant l'ORBO et le DARCO, deux différences existent entre eux : le mode d'activation ainsi que l'origine de la matière première. Ainsi, l'ORBO, activé chimiquement possède des caractéristiques poreuses plus importantes que celle du DARCO qui est activé physiquement, entraînant une augmentation de sa capacité de liaison avec la CLD et une meilleure réduction de la concentration en CLD dans le foie et le tissu adipeux du porcelet (*cf* tableau 4 en annexe) (Delannoy *et al.*, 2018). Ces mêmes résultats confirment des travaux antérieurs où l'ORBO a montré une meilleure réduction de la biodisponibilité relative de la CLD chez les chevreux que le DARCO (*cf* tableau 4 en annexe) (Yehya *et al.*, 2017). De plus, ces deux charbons actifs

ont des origines différentes : noix de coco et lignite pour l'ORBO et le DARCO respectivement, ce qui influe aussi les différentes caractéristiques poreuses obtenues.

D'une manière globale, il semblerait que le mode d'activation et la nature du matériau d'origine sont 2 facteurs qui jouent un rôle prépondérant dans la détermination des caractéristiques poreuses d'un charbon.

Conclusion de l'approche bibliographique

La contamination du sol par des polluants organiques persistants constitue un danger sanitaire potentiel suite à la consommation humaine des denrées alimentaires d'origine animale et végétale. Les plantes de la famille des cucurbitacées absorbent les polluants du sol et peuvent les transférer vers leurs parties aériennes comestibles. Les animaux d'élevage absorbent complètement les polluants du sol suite à l'ingestion involontaire de ce dernier. Cette synthèse bibliographique a montré que les matrices carbonées comme le charbon actif et le biochar sont capables de piéger les polluants organiques dans le sol et réduire leur disponibilité pour les plantes ainsi que leur biodisponibilité relative pour les animaux. Des tests *in vitro* de disponibilité environnementale et de bioaccessibilité ainsi que des tests de biodisponibilité relative *in vivo* servent comme outils de mesure de la stratégie d'amendement. Ces méthodes reposent sur les rapports de concentrations obtenues suite à deux expositions, l'une par la matrice à tester, l'autre suivant une matrice de référence qui est le sol contaminé.

Suite aux différentes études réalisées dans le laboratoire ou à l'échelle du terrain, cette synthèse pourrait apporter des informations intéressantes concernant l'optimisation de la stratégie d'amendement. Ceci se résume dans la figure 13 ci-dessous :

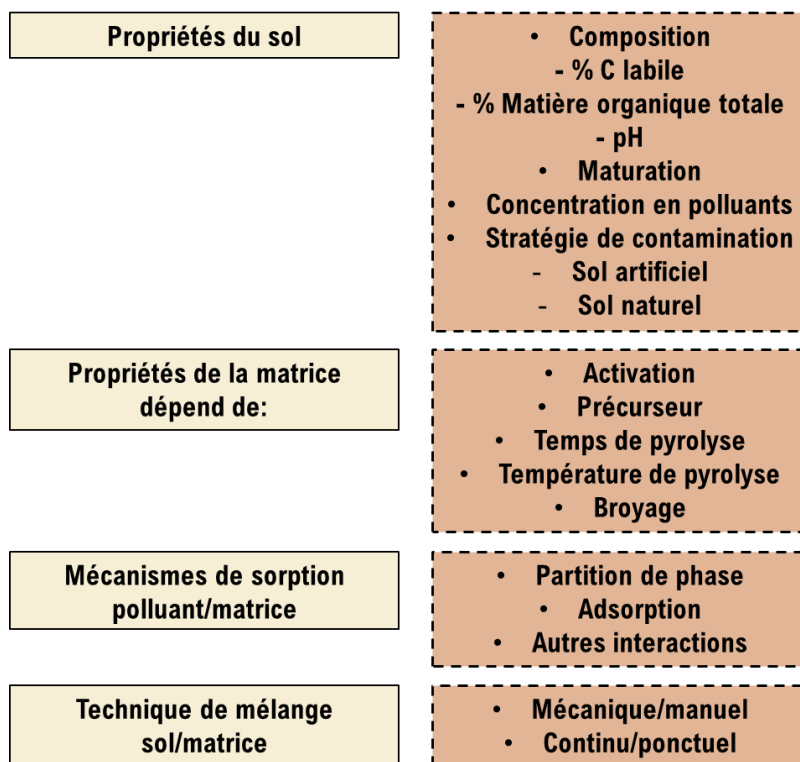


Figure 13 : Facteurs influant l'efficacité de la stratégie d'amendement

Orientation des travaux de thèse

Afin d'évaluer l'efficacité de la stratégie d'amendement des matrices carbonées sur des sols contaminés et la réduction du transfert vers les biotes, 3 expérimentations ont été réalisées dans le cadre de cette thèse.

La première recherche à évaluer l'efficacité de 2 charbons actifs commerciaux (Orbo et Darco) et 2 autres charbons actifs issus de chêne et de la coque de coco sur la séquestration de la CLD dans un sol contaminé naturellement, un « nitisol ». Le biochar de sargasse a également été testé. L'emploi de ce biochar avait comme but de valoriser cette algue invasive rémanente aux Antilles. La méthode s'appuie sur le concept de bioaccessibilité et de biodisponibilité relative, avec le porcelet comme modèle animal.

La deuxième expérimentation cherche à tester des matrices carbonées ayant des propriétés séquestrantes contrastées, afin d'évaluer la capacité d'un panel de matrices d'origine différentes de séquestrer les polluants dans des sols contaminés artificiellement à la CLD, PCB, PCDD/F. Ainsi les biochars d'origine lignocellulosiques ont été testés (Chêne 700, Chêne 500). Le biochar issu de Renouée de Japon a également été testé afin de valoriser cette plante (herbacée) envahissante endémique en France. 3 charbons actifs achetés du laboratoire ont été également testés ayant comme origine et mode d'activation différents. La méthode s'appuie sur le concept de la biodisponibilité relative, avec la poule pondeuse comme modèle animal, ayant une capacité à bioaccumuler les organohalogénés étudiés.

Après avoir sélectionné les 2 matrices carbonées les plus efficaces lors la deuxième expérimentation, ces matrices ont été employées dans une troisième expérimentation sur des sols prélevés en des zones contaminées naturellement à la CLD (nitisol et andosol) et à un mélange de PCB et PCDD/F (sol Saint-Cyprien). Comme l'enjeu est de montrer une réduction (ou non) des effets ou du transfert, il est important de travailler sur des modèles qui vont exprimer une réponse. C'est la raison pour laquelle les courgettes ont été sélectionnées, montrant un transfert avéré pour les organochlorés, ainsi que la poule pondeuse possédant une capacité à bioaccumuler les organochlorés étudiés. La disponibilité pour les courgettes et la biodisponibilité relative pour les poules pondeuses ont été évaluées. Un test de disponibilité environnement a été également évalué.

Les travaux de thèse se résument dans le tableau ci-dessous :

Table 3 : Schéma expérimental des expérimentations menées lors des travaux de thèse

Expérimentation	Sol	Biote(s)	Mesure de rétention		Contaminant(s)	Séquestrant(s)
			<i>In vitro</i>	<i>In vivo</i>		
E1	Naturel	- Porcelet	X	X	- CLD	- 4 CA: Orbo, Darco, Coco CO ₂ , Chêne P _{1,5} - 1 BC: Biochar de Sargasse
E2	Artificiel	- Poule pondeuse		X	- CLD - PCB - PCDD/F	- 3 CA: CA1, CA2, CA3 - 3 BC: Chêne 500, Chêne 700, Renouée 700
E3	Naturel	- Poule pondeuse - Courgette	X	X	- CLD - PCB - PCDD/F	- 2 CA: CA1, CA2

Chapitre 2: *In vitro* and *in vivo* assessment of a CLD sequestration strategy in Nitisol using contrasted carbonaceous materials

Introduction

Ce chapitre fait partie du programme INSSICCA qui vise à sécuriser les denrées animales en zones contaminées à la CLD aux Antilles tout en conservant l'activité d'élevage locale afin de réduire l'exposition humaine au maximum. Plus précisément, ce chapitre s'intègre dans le volet WP3, ayant comme but de fixer la CLD par des charbons actifs et des biochars afin d'éviter son absorption dans l'organisme. 1 biochar ainsi que 4 charbons actifs, dont 2 sont commerciaux, ont été choisis pour être ajoutés à un sol naturellement contaminé à la CLD (nitisol) puis maturés durant 2 mois. Le test de biodisponibilité relative a été réalisé sur le foie du porcelet pour évaluer l'efficacité des matrices sur la rétention de la CLD par comparaison avec le sol contaminé non amendé. Un test de bioaccessibilité a été également réalisé. Cette partie est basée sur la publication intitulée « *In vitro and in vivo assessment of a CLD sequestration strategy in Nitisol using contrasted carbonaceous materials* » accepté dans la revue *Environmental Chemistry and Health*.

Feidt, C., El Wanny, N., Ranguin, R., Gaspard, S., Baroudi, M., Yacou, C., Rychen, G., Delannoy, M. (2021). *In vitro and in vivo assessment of a CLD sequestration strategy in Nitisol using contrasted carbonaceous materials. Environmental Geochemistry and Health, . (.), pp. 1-8.*

Article 1:

In vitro and *in vivo* assessment of a CLD sequestration strategy in Nitisol using contrasted carbonaceous materials

Cyril Feidt, Nadine El Wanny, Ronald Ranguin, Sarra Gaspard, Moomen Baroudi, Christelle Yacou, Guido Rychen, Matthieu Delannoy

Abstract

Chlordecone (Kepone) (CLD) is a highly persistent pesticide formerly used in the French West Indies. High levels of this pesticide may be found in soils and constitute a subsequent source of contamination for outdoor-reared animals due to involuntary ingestion of consistent amounts of soil. In that context, carbonaceous materials may be used to amend soil to efficiently decrease the bioavailability of such organic pollutants. The present study aims to assess the efficiency of diverse amendments of a contaminated Guadeloupe nitisol using two physiologically-based approaches. A set of 5 carbonaceous materials (ORBO, DARCO, Coco CO₂, Oak P1.5, Sargasso biochar) was tested and used to amend Nitisol at 2% (mass basis). Bioaccessibility assessment was performed using the Ti-PBET assay (n=4). The relative bioavailability part involved 24 piglets randomly distributed into 6 experimental groups (n=4). All groups were exposed during 10 days to a contaminated soil, amended or not with carbon-based matrices. A significant decrease of relative bioaccessibility and CLD concentrations in liver were observed for all amended groups in comparison to the control group, with the exception of the biochar amended soil in the bioaccessibility assay (p<0.05). Extent of this reduction varied from 22% to more than 82% depending on the carbonaceous matrix. This decrease was particularly important for the ORBOTM activated carbon for which bioaccessibility and relative bioavailability were found lower than 10% for both methodologies.

1. Introduction

Among legacy organochlorine pesticides (DDT, dieldrin, HCH...), most of them present high hydrophobicity, chemical stability, persistence in soil (Tremolada *et al.*, 2012), and are persistent organic pollutants (POPs) under the Stockholm Convention. These molecules can have a long residence time in soil and may be bioaccumulated by biota or even biomagnified

in the trophic chain. The subject of this study is the pollution of tropical soils by a persistent organochlorine, chlordecone (CLD), recognized as a POP in 2006 and introduced to annex A in 2007 (UNEP, 2011). Chlordecone was used from the 1970s to the 1990s in French West Indies banana plantations to fight against the black weevil (UNEP, 2011). Thirty years later, soils are reservoirs of this contamination (Cabidoche *et al.*, 2009) but also sources of pollution for biota in surrounding ecosystems. This concerns both cultivated plants (Clostre *et al.*, 2015) or farmed animals (Jurjanz *et al.*, 2020) in the terrestrial environment, and crustaceans and fish in freshwater (Coat *et al.*, 2011) or marine (Dromard *et al.*, 2016) ecosystems. Exposed through their surrounding environment and food products, humans appear ultimately at risk to CLD health effects as noticed by epidemiological studies linking CLD exposure to prostate cancer increased incidence (Multigner *et al.*, 2010) and child neurodevelopment impairments (Dallaire *et al.*, 2012). Despite of tangible proof of natural degradation due to transformation products observed in Antillean soils (Chevallier *et al.*, 2019; Lomheim *et al.*, 2020), no efficient process is currently available to degrade efficiently CLD *in situ*. In this frame, transfer appears to be a key physiological mechanism explaining the subsequent contamination of biota, food products and ultimately humans. Acting directly on this transfer would prevent the contamination of the whole food chain. One possible strategy to reduce this CLD transfer to animals is to sequester it within the soil matrix. In this perspective, several amendment sources have already been evaluated and proven to be effective to limit the CLD transfer, as assessed using plants (Fernandes *et al.*, 2010; Woignier *et al.*, 2016, 2012) or through an *in vitro* assay (Ranguin *et al.*, 2020) and confirmed in animal studies using artificial soils (Delannoy *et al.*, 2019; Yehya *et al.*, 2017). To limit transfer to plant, compost amendment of CLD-contaminated soils displayed a reduction of transfer to plants by a factor of 3 to 10 compared to non-amended soils (Woignier *et al.*, 2012). Activated carbons (ACs) amendment showed also a reduction up to 90% in non-physiological based *in vitro* environmental availability assays (Ranguin *et al.*, 2020) or 95% in *in vivo* relative bioavailability assays using spiked OECD artificial soils (Delannoy *et al.*, 2019; Yehya *et al.*, 2017). To date, no data are available concerning the sequestration potential of ACs in an historical Antillean contaminated soil using a combination of physiological based *in vitro* and *in vivo* assays. Thus, the aim of the present paper is to assess the potential of five carbonaceous materials (of diverse origins and physical properties) to reduce the CLD transfer from a nitisol sampled in a CLD contaminated area. CLD transfer will be assessed via *in vitro* bioaccessibility assay and an *in vivo* relative bioavailability assay using piglets, as a relevant biological model of children.

2. Material and Methods

2.1. Experimental design

The experimental design aimed at comparing CLD bioaccessibility and relative bioavailability in contaminated antillean soils amended (2% dry mass basis) or not with one of five contrasted carbonaceous materials. After 80 days maturation period, the residual bioaccessible fraction of CLD was assessed using the Tenax-Improved Physiologically Based Extraction Test (Ti-PBET) (Li *et al.*, 2016). This assay mimics the physiological conditions of the digestive system of monogastric animals. In order to validate *in vitro* data, a second step proceeded to the CLD relative bioavailability assessment of each amended soil in piglets.

2.2. Carbon sources preparation and characterization and nitisol amendment

Carbon sources were provided by Sigma-Aldrich (Saint- Louis, USA) for ORBO and DARCO or produced by COVACHIMM2E laboratory (Université des Antilles, Pointe-à Pitre) : Coco CO₂, Oak P 1.5 and SargBC. Extensive characterization (Delannoy *et al.*, 2019; Ranguin *et al.*, 2020) as well as reference of methodologies of production and characterization for non-commercial carbonaceous matrices are provided in Table 4. The Brunauer, Emmett et Teller (BET) surface areas, as the main physical parameters of the porosity of these matrices, are presented in Table 4. The CLD contaminated nitisol (0.58 µg CLD per g of soil Dry Matter) was sampled in French West Indies as described elsewhere (Jurjanz *et al.*, 2014) and dried at room temperature until mass stabilization. Then, 2% carbonaceous material (dry matter basis of total amended soil) was added to four subsamples of soil (60 g). Four not amended subsamples were used as control. Finally, ultrapure water was added (18% of mass of the wet soil). All soils were aged during 80 days at 20 ± 2°C.

Table 4 : Physico-chemical characterization of condensed materials

	Origin	BET surface area m ² .g ⁻¹	V _{mic} cm ³ /g	V _{mes} cm ³ /g	Ref
DARCO [®]	Lignite-based Activated Carbon, activated by H ₂ O. Commercial AC supplied by Sigma-Aldrich	825	0.39	0.3	
ORBO [™]	Coconut based Activated Carbon, chemically activated. Commercial AC supplied by Sigma-Aldrich	1121	0.46	-	
Coco CO ₂	Coconut based Activated Carbon, activated by CO ₂ gaz	998.58	0.5	0.58	Ranguin 2020
Oak P.1.5	Oak based Activated Carbon, activated by phosphoric acid	1506	0.53	0.8	Ranguin 2020
SargBC	SargBC	872	0.44	0.55	Ranguin 2021

2.3. Bioaccessibility assays

To assess CLD bioaccessibility in contaminated soils, an aliquot of the Physiologically Based Extraction Test (PBET) gastric solution (20 mL; pH = 2.5) was placed into a 60 mL amber collection vial with 0.5 g of tested soil and shaken at 150 rpm, 37 °C as detailed by Li *et al.*, 2016. After 1 h, NaOH was added to achieve a pH of 7 along 0.035 g of bile salts and 0.01 g of pancreatin. 0.5 g of Tenax (60-80 mesh, Sigma-Aldrich) was then added. This prepared intestinal phase was incubated for 4 h. Then, Tenax beads were collected using centrifugation at 2000 g for 15 min followed by a thorough rinse with deionized water (~10 mL). CLD bioaccessibility was determined by quantifying the concentration of CLD adsorbed onto the tenax beads. Tenax was dried during 1 h in a 40± 0.5°C ventilated oven and extracted 3 times with 10 mL acetone using a 10 min ultrasonic bath. All extracts were combined and concentrated until 1 mL prior the following GC-MS analysis as described elsewhere (Ranguin *et al.*, 2020).

2.4. Relative bioavailability assays

The experimental protocol was approved by the Ethical Committee of Lorraine (Permit Number: EU0387, delivered by French Ministry of Higher Education, Research and Innovation). This study was carried out in strict accordance with the recommendations of the Guide for the Care and Use of Laboratory Animals of the French Ministry of Agriculture for Animal Research (MAAR) and European Council Directive (European directive 2010/63/EU) in the recognized animal facility of the Bioavailability – Bioactivity platform (Bio-DA). Briefly, twenty-four 40 days-old castrated male piglets (Saint-Maurice-aux-Forges, France) followed a 8-days acclimation period was realized (temperature kept to 22-24°C). Similar exposure and organ collection methods were performed as described previously (Delannoy *et al.*, 2018, 2014). As the liver was found to be the most contaminated tissue after CLD exposure of piglets (Bouveret *et al.*, 2013), this target organ was used to assess relative bioavailability. Livers were collected, chopped, stored at -20°C and freeze-dried.

2.5. Analyses of biological matrices

The current reference analytical method (French Ministry of Agriculture, 2015) was applied to control CLD in liver against the maximum residue levels established in European regulation (Commission of the European Communities, 2008). This methodology is described elsewhere (Yehya *et al.*, 2017) and was performed by a COFRAC accredited laboratory (Laboce, Quimper, France).

2.6. Data analyses

2.6.1. Quality control

CLD quantification through bioaccessibility assay (n=4) was performed after a daily calibration of the apparatus. Two kind of blank controls were introduced in each analytical run: Method blanks (which undergo all the bioaccessibility test without introduction of contaminated soil) and Equipment blanks (constituted by the reconstitution solvent). Two method blanks were introduced in each method run whereas one Equipment blank was introduced between two samples on the analytical tray. No evidence of cross contamination was observed from the analysis of these blanks. Limit of Quantification (LOQ) obtained from the methodology were below 2 % of bioaccessible CLD. Bioaccessible concentrations below LOQ were replaced by LOQ in the dataset. CLD quantification in animal tissues (n=4) were carried out in strict

accordance with the COFRAC quality accreditation of LDA. Values below LOQ (2.0 ng g⁻¹ of dry matter) were replaced by LOQ value in the data set.

2.6.2. Tissues concentrations of CLD

In order to assess the impact of ACs on CLD bioavailability an analysis of variances (ANOVA) was performed. The experimental unit was the piglet. Concentrations of CLD in liver were compared between the five treatment groups: Nitisol versus ORBO or DARCO, Coco CO₂, SargBC, or Oak P 1.5 using the Analysis of Variance (ANOVA) procedure and the Tukey–Kramer post-hoc test of R version 3.2.3 (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria).

2.6.3. Relative Bioaccessibility and Relative bioavailability (RBA) factor calculation

Relative bioaccessibility was calculated by dividing CLD bioaccessible concentrations for each amended soil by CLD bioaccessible concentrations from non-amended nitisol group. Similarly, The RBA was calculated by dividing “CLD-concentrations in liver of piglets exposed by an amended soil” by “CLD concentrations obtained in liver from piglets exposed to non-amended soil (set as a 100% reference)”, adapted from a method previously described (Delannoy *et al.*, 2014a; Wittsiepe *et al.*, 2007; Yehya *et al.*, 2017). Linearity between the CLD-dose of exposure and CLD-concentrations in the liver was a prerequisite of this method (Littell *et al.*, 1997) and was demonstrated already in a similar assay on piglets (Bouveret *et al.*, 2013).

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

$$RBA_{treatment;liver} = C^{\circ}treatment / C^{\circ}Nitisol$$

RBA treatment: Relative bioavailability of CLD after one AC – treatment in the liver

C[°] treatment: CLD concentration in liver after one AC treatment

C[°]Nitisol: CLD concentration in liver without amendment

3. Results

3.1. Determination of the CLD Relative Bioaccessible fraction

CLD Relative Bioaccessibility was assessed using Ti-PBET assay (Figure 14). As expected, highest CLD concentrations (0.26 µg L⁻¹) were obtained from the non-amended Nitisol group

(100% relative bioaccessible reference group). The ANOVA and the post-hoc Tuckey test allowed to distinguish three significantly different groups of treatments as described below (Figure 14; p -value<0.001). Firstly, ORBO™ amended soil showed the lowest relative bioaccessibility values, all concentrations found were under LOQs, i.e. suggesting the highest level of CLD sequestration. Then DARCO®, Coco CO₂, Oak P1.5 amended soil displayed similar relative bioaccessibility values between $19 \pm 5\%$ to $27 \pm 9\%$ (mean $\pm$ SD). SargBC appeared to be the less efficient matrix regarding CLD sequestration as no significant difference was found compared to the non-amended nitisol. It has to be reminded that biochar does not fulfill an activation process in contrast to AC, consisting to use physical or chemical treatment to enhance the porosity of the material.

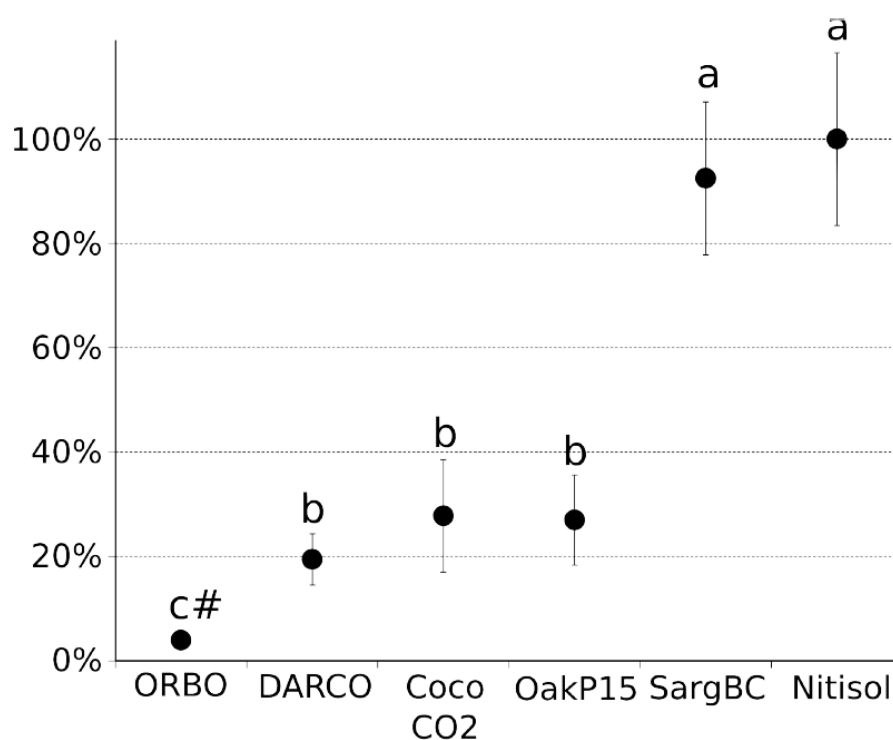


Figure 14 : Relative Bioaccessibility obtained from each soil sample

Relative bioaccessibility of CLD is expressed in % relatively to non-amended Nitisol. Values correspond to the mean $\pm$ SD ($n=5$). Mean values with different superscript letters (a, b, c) are statistically different ($P<0.05$). Statistical analysis was performed using a variance analysis and a Tukey post-hoc test.

#: all values were below limit of quantification.

3.2. Determination of the CLD relative bioavailability (RBA) fraction

CLD concentrations in biological matrices showed differences between the treatment groups as presented in Figure 15. As expected, and already observed in 3.1, the highest CLD concentrations were obtained in the nonamended Nitisol group (control): $76 \pm 7.3 \text{ ng g}^{-1}$ of Dry Matter (DM) (mean $\pm$ SD) (Figure 15). All amended Nitisol groups displayed significantly lower CLD concentrations in liver than in non-amended Nitisol, demonstrating the relevance of this amendment strategy. ORBO™ and DARCO® exhibited the lowest levels of CLD concentrations: $10 \pm 1 \text{ ng g}^{-1}$ and $27 \pm 3 \text{ ng g}^{-1}$ respectively (mean $\pm$ SD). Coco CO₂ and Oak P 1.5, two of the three laboratory sourced ACs displayed similar levels of CLD concentrations in liver: $31 \pm 2 \text{ ng g}^{-1}$ and $35 \pm 8 \text{ ng g}^{-1}$ respectively. At last, in agreement with the results obtained for the bioaccessibility assays, SargBC sample displayed the highest CLD concentrations of the amended soil groups: $49 \pm 7 \text{ ng g}^{-1}$, nevertheless this biochar exhibited significant reduction of CLD when compared to the control. The post hoc Tukey test demonstrated significant differences between amended groups and the non-amended nitisol (pvalue < 0.001), as well as ORBO™ vs the other groups (pvalue < 0.043). The RBA factors were calculated in order to estimate the residual CLD bioavailable fraction after Nitisol amendment. For amended soils RBAs of 11%, 33% 40%, 46% and 64% were obtained respectively for ORBO™, DARCO®, Coco CO₂, Oak P1.5 and SargBC.

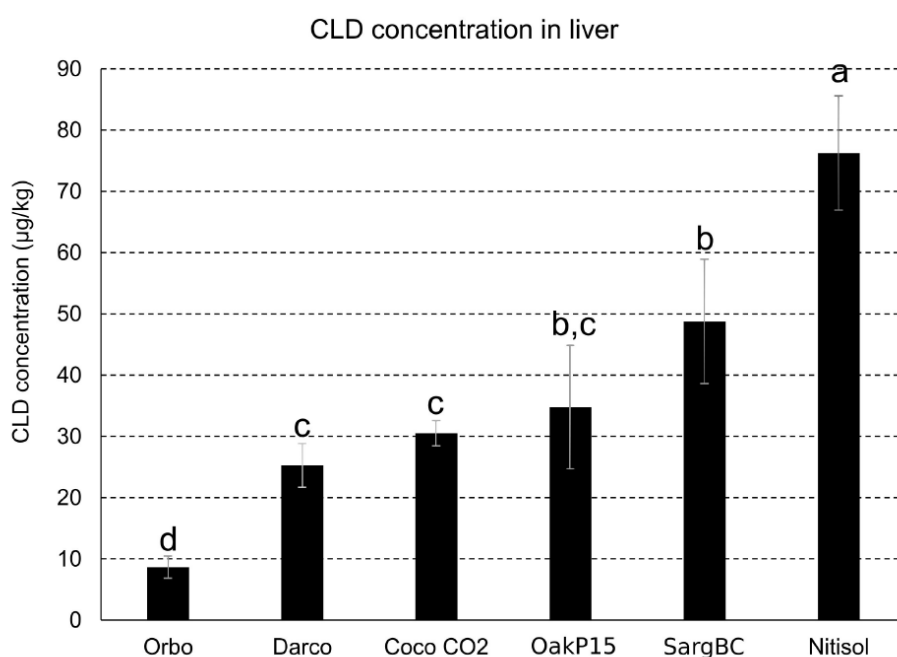


Figure 15 : Concentrations of CLD in biological matrices (ng of CLD per g of DM)

Concentrations of CLD are expressed in $\mu\text{g.kg}^{-1}$ of DM. Values correspond to the mean $\pm$ SD (n=4). Mean values with different superscript letters (a, b, c, d) are statistically different ($P < 0.05$). Statistical analysis was performed using variance analysis and a Tukey post-hoc test.

4. Discussion

4.1. Bioaccessibility and relative bioavailability as complementary exposure assessment tools

Refining POPs exposure by *in vitro* and *in vivo* methodologies is of key importance to manage polluted areas for both humans and animals who may ingest involuntary soil particles. Involuntary ingestion of soil is being addressed by numerous protection agencies and public policies like the Environmental Protection Agency for USA (EPA, 2017), United Kingdom (Saikat *et al.*, 2007), France (ANSES, 2019; MEEM, 2017) and Germany (BBodSchV, 1999; DIN, 2017) since the 80's. Numerous protocols were designed and investigated for both *in vitro* and *in vivo* assays (ANSES, 2019). Considering *in vitro* assays numerous published protocols demonstrated their ability to predict *in vivo* results for trace metals (ANSES, 2019). However, most of these frequently used methodologies minimize bioavailability of lipophilic POPs (Kademoglou *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2016), and solubilization of these hydrophobic POPs was pointed out as one of the most limiting step (ANSES, 2019; Collins *et al.*, 2013; Kademoglou *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2016). In this frame, novel methodologies implement sorptive phases to enhance the solubilization and mobilization of POPs also reproducing the on-going absorption during the intestinal phase. The novel Ti-PBET methodology showed promising results to predict *in vivo* transfer using a mouse assay (Li *et al.*, 2016).

Concerning *in vivo* methodologies, a conservative approach (ie not minimizing the exposure assessment) should be implemented when facing this problem (ANSES, 2019). In this frame the present study used (i) the piglets as a relevant biological model for humans (ii) a physiological status which maximizes the intestinal permeability of lipophilic POPs (weaned) (Becker *et al.*, 1950; Flores *et al.*, 1989; Holt and Balint, 1993) mimicking the infant digestive tract (iii) a daily soil ingestion rate close to that found and recommended in literature (U.S. EPA, 2011).

This assay is the first attempt to correlate Ti-PBET assay to a piglet's assay for CLD contaminated soil. A significant R^2 correlation above 0.7 was found between *in vivo* and *in vitro*

results for DDT and PCBs. However, bioaccessibility data underestimated the bioavailability ones (Li *et al.*, 2016). As an illustration, present *in vivo* – *in vitro* correlation is in line with these previous results with a R^2 of 0.79 despite a limited number of soil-treatments (cf Figure 16). However, a notable minimization of *in vivo* data by *in vitro* ones has also to be noticed as a slope of only 0.51 was obtained from the linear regression. This weak correlation could be explained by the particular results obtained from SargBC. These elements do not comply to validation criteria previously formalized for validation of bioaccessibility assays (Wragg *et al.*, 2011). It may be hypothesized that the chemical characteristics of CLD presenting log K_{ow} of 4.7 (UNEP, 2011) may be challenging for this Ti-PBET methodology, previously validated for molecules presenting higher K_{ow} . Specific interactions with some constituents of the PBET test may also limit the adsorption of CLD onto Tenax beds (Collins *et al.*, 2013; Kademoglou *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2016). Further assessment is needed to conclude on the adequacy of this physiological *in vitro* assay for CLD contaminated soils, but some improvements of the methodology (e.g modification of the resin nature) may enhance the capacity of this test to predict CLD relative bioavailability.

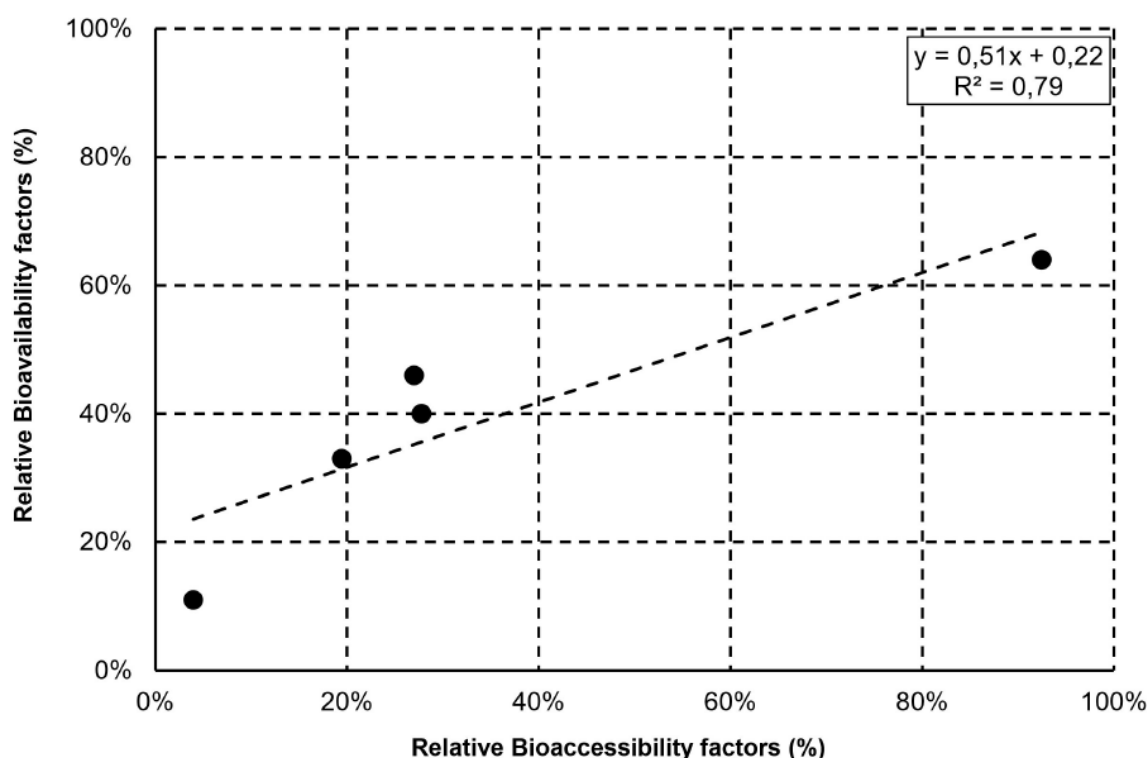


Figure 16 : Correlation between Relative Bioaccessibility and Relative Bioavailability factors

4.2. Carbonaceous material characteristics limiting CLD transfer

When using the soil amendment strategy, CLD remained mainly adsorbed on carbonaceous materials even during the digestive processes limiting ultimately its absorption. Thus, the present results demonstrated for the first time a real potential of CLD sequestration in historically contaminated soils. Characteristics of the carbonaceous products, overall their specific surfaces and porosity repartition, are known to be relevant parameters (Ranguin *et al.*, 2020). The current set of biochars and ACs was selected upon their respective efficiencies as detailed previously (Ranguin *et al.*, 2020). As expected a significant sequestration was obtained with all biochars and ACs amendments as these carbonaceous matrices displayed high BET Surface areas (Table 4). The activated carbons DARCO, Coco CO₂ and OakP1.5 presented similar extent of sequestration, although their BET Surface areas were quite different (793 to 1506 m² g⁻¹). Interestingly, SargBC had a similar BET Surface than DARCO® but the extent of sequestration was significantly lower. Contrarily to previous hypotheses (Ranguin *et al.*, 2020), the BET Surface could not be considered as the main explaining parameter of the sequestration potential in the present study. Indeed, all tested carbonaceous materials were reported to display preponderantly a microporosity characterized by the narrowness of their pores (<2 nm) fitting the size of CLD (i.e. 0.652 nm) (Durimel *et al.*, 2013) except SargBC (4.5 nm). When considering the additional parameters (V_{mic}, V_{mes}) (Table 4), no specific link could be established also between the characteristics of OakP15, Coco CO₂ and SargBC and the bioaccessibility and bioavailability results. Indeed, a similar V_{mic} is given (Table 4) for Coco CO₂, Oak P1.5 and SargBC. For V_{mes}, OakP1.5 presented a much higher V_{mes} and the sequestration potential of OakP1.5 was intermediate when compared to Coco CO₂ and SargBC. Thus, these specific microporosity parameters do not fully explain the different CLD sequestration observed. It has to be recalled that all ACs and Biochars have been incorporated in the same CLD contaminated Nitisol, at the same levels (2% mass basis) and were similarly matured during a 80-day period. Mechanistically, this CLD sequestration resulted from adsorption of this POP onto carbonaceous matrices surface. This adsorption relies on physico-chemicals weak bindings between chemical functions of CLD and the surface of these matrices. Such a mechanism is also depicted when a POP is adsorbed onto different soil organic matters (OMs) (Ahmad *et al.*, 2014; Delannoy *et al.*, 2014b; Woignier *et al.*, 2012). More precisely, it has been recently theorized that their porosity, along with chemical surface groups, can interact tightly with the CLD molecule, resulting in a binding strength which could be compared to a covalent one (Durimel *et al.*, 2013). Thus, other parameters such as granulometry, surface

chemical groups, should also be further investigated to better understand the obtained differences between matrices. Since coconut and Sargasso are low-cost and renewable AC sources especially in the French West Indies (Arsène et al, 2013), these raw materials are of particular interest to tackle the CLD transfer problem to animals and humans. Then, the implementation of a CLD sequestration strategy based on local biomasses could be a real remediation option.

5. Conclusion

Carbonaceous material amendment appears to be an interesting strategy to limit CLD transfer to animals. This reduction potential may be useful in terms of animal rearing as well as in terms of human safety, as they both may be exposed by involuntary ingestion of soil. Although, a wide range of RBAs was observed between the amended nitisol by such matrices, this study demonstrated that all investigated matrices resulted in relevant limitations of CLD transfer. The largest reduction of transfer was obtained with commercial ACs (90%). ACs produced from local biomass in laboratory condition displayed also an important reduction (60-85%). However, biochar produced from an algae was less efficient (35%) than the ACs, and would need further developments. Overall, the results of this study are of great interest and presage further investigations of locally-based sequestering materials in order to assess the on-field efficiency, and the lasting of CLD sequestration with the different soil types known to be contaminated in French West Indies. In this frame, such strategy may be locally implemented and surveyed to assess on-field and over time the impact of climate on the CLD sequestration along the assessment of OM and carbonaceous materials lability.

Acknowledgment

The authors are grateful to the French Ministry for Agriculture and Agence Nationale de la Recherche for their financial support (ANR-16-CE21-0008). We thank the PASM platform to have provided the analytical equipment to perform the CLD quantitation of the bioaccessibility assays. We thank C. Soligot, M. Cizo, P. Hartmeyer, and H. Toussaint (Université de Lorraine, EA 3998) for their valuable technical support.

Chapitre 3: Organochlorine POPs sequestration strategy by carbonaceous amendments: toward a better understanding of the transfer reduction to laying hens

Introduction

Ce chapitre fait partie du projet PIEGEACHLOR qui s'inscrit dans la continuité des projets soutenus par l'ADEME. L'enjeu de ce projet est la recherche d'une solution de gestion des sols contaminés par amendement organique permettant de réduire les transferts des polluants aux biotes et donc de réduire le risque écotoxicologique ou sanitaire. Dans ce chapitre, le biote cible choisi est la poule pondeuse. Un sol standard normalisé dérivé du test OCDE n°207 (1984) a été utilisé, composé par du sable, de la kaoline et de la tourbe blonde qui est matière organique issue de la décomposition de la Sphaigne. 3 charbons actifs et 3 biochars ont été testés afin d'évaluer leur efficacité à séquestrer des polluants organiques ayant des caractéristiques contrastées : la CLD, les PCB et les PCDD/F. Le modèle animal retenu est la poule pondeuse. La méthode d'estimation de l'effet de séquestration s'appuie sur le concept de biodisponibilité relative mesuré dans les œufs.

Ce chapitre est basé sur la publication intitulée "*Organochlorine POPs sequestration strategy by carbonaceous amendments: toward a better understanding of the transfer reduction to laying hens*", en révision dans *Journal of Hazardous Materials*.

El Wanny, N., Le Roux, Y., Fournier, A., Baroudi, M., Thierry, W., Feidt, C., Delannoy, M. Organochlorine POPs sequestration strategy by carbonaceous amendments: toward a better understanding of the transfer reduction to laying hens. *Journal of Hazardous Materials*.

Article 2 :

Organochlorine POPs sequestration strategy by carbonaceous amendments: toward a better understanding of the transfer reduction to laying hens

Nadine El Wanny, Yves Le Roux, Agnès Fournier, Moomen Baroudi, Thierry Woignier,
Cyril Feidt, Matthieu Delannoy

Abstract:

PCBs, PCDD/Fs, and Chlordecone (CLD) are POPs found in soils and transferred to animals through involuntary soil ingestion. In this frame, the amendment of contaminated soil with porous matrices, like Biochars (BCs) and Activated Carbons (ACs), is a promising technique for reducing this transfer. In this study, the efficiency of 3 biochars and 3 activated carbons was assessed by amending 2% (by weight) of these matrices on (i) CLD or (ii) PCBs and PCDD/Fs contaminated artificial soils. Porosity of the carbon-based materials and molecules physico-chemical characteristics were then linked to the obtained results. The concentrations of pollutants were then measured in the egg yolks of laying hens (n=3), which were fed on a daily basis pellets containing 10% of soil for 20 days. Overall, no significant transfer reduction was observed with the biochar and the granular AC amendments for all the compounds. However, significant reductions were obtained with the two efficient activated carbons for PCDD/Fs and DL-PCB up to 79% to 82% (TEQ basis), whereas only a slight reduction of concentrations was obtained with these activated carbons for CLD and NDL-PCBs. Thus, (i) biochars were not proven efficient to reduce halogenated pollutants transfer to animals, (ii) powdered AC amendments resulted in reducing the bioavailability of soil POPs, and (iii) the effectiveness of such strategy depended on both characteristics of the matrix and of the pollutants.

1. Introduction

Pollution caused by anthropogenic activities is of growing concern in the past decades, and Persistent Organic Pollutants (POPs) represent the most concerning group due to their proven ecotoxicological and toxicological harmful effects and their persistence in the environment. Among these POPs, Polychlorinated biphenyls (PCBs) (Doick *et al.*, 2005), Dioxins, Furans

(PCDD/Fs) (Terzaghi *et al.*, 2020), and Chlordecone (CLD) (Cabidoche *et al.*, 2009) are recognized to persist for decades to centuries in soil due to their retention by the soil organic matter. PCBs and PCDD/Fs are found ubiquitously in soils (Gis Sol, 2011; Meijer *et al.*, 2003) whereas soil, water, outdoor reared animals and wild life of the French West Indies are extensively contaminated by CLD (Cabidoche *et al.*, 2009; Collas *et al.*, 2019; Le Déaut and Procaccia, 2009). Animals may ingest significant amounts of soil (Collas *et al.*, 2019; Jurjanz *et al.*, 2012) and thus be exposed to contaminants accumulated in soil. Laying hens are a particularly exposed species for two reasons: they may ingest up to 25% of soil in nonoptimal rearing conditions (Jondreville *et al.*, 2010; Waegeneers *et al.*, 2009) and they are able to efficiently absorb organochlorine compounds bound to soil particles they ingest (Fournier *et al.*, 2012; Jondreville *et al.*, 2013; Stephens *et al.*, 1995).

Such exposure leads to PCBs (Fournier *et al.*, 2012, 2015), PCDD/Fs (Schuler *et al.*, 1997; Stephens *et al.*, 1995), and CLD (Jondreville *et al.*, 2014) bioaccumulation in egg yolk, adipose tissue, and liver. Moreover, eggs originated from contaminated areas and free-range laying hens may exceed the Maximum Residues Limits as laid down in EU regulation for PCBs or PCDD/Fs (Knutsen *et al.*, 2018) as well as for CLD (Jurjanz *et al.*, 2020).

This emphasizes the urgent need to reduce the exposure of laying hens to preserve poultry production in these contaminated areas. Waegeneers *et al.* (2009) proposed preventive measures to reduce contamination exclusively based on adapted husbandry practices. We propose another strategy based on sequestration of these POPs in order to reduce their bioavailability and subsequently the contamination of animal foodstuffs. The use of porous matrices, like biochars and activated carbons (ACs), was extensively studied in the past decade. AC was successfully used to eliminate the bioavailability of 2,3,7,8-TCDD in mice (Boyd *et al.*, 2017; Sallach *et al.*, 2019), or of PCDD/Fs and PCBs in laying hens (Fujita *et al.*, 2012). These experiments were conducted using contaminated feed and not soil. The use of biochars or ACs was also demonstrated to be efficient in order to reduce the bioavailability of NDL-PCBs in swine (Delannoy *et al.*, 2014b) or chlordecone in swine (Delannoy *et al.*, 2019, 2018b) and goats (Yehya *et al.*, 2017) following ingestion of contaminated soils.

The aim of this study was to assess the capacity of several carbonaceous matrices (ACs, Biochars) presenting contrasted porosity characteristics to limit the transfer of organochlorine compounds from contaminated soils to laying hens.

2. Materials and Methods

2.1. Production and acquisition of condensed materials

A set of 6 distinct highly carbonaceous materials was obtained: (i) 3 commercial ACs (ROTH Sochiel E.U.R.L., Lauterbourg, France) and (ii) 3 biochars produced by CARBOFRANCE (Montier-sur-Saulx, Lorraine, France) by pyrolysing oak (500°C or 700°C) or Japanese knotweed (700°C). After the pyrolysis process, biochars samples were ground and sieved to <500 µm.

2.2. Characterization of carbonaceous matrices

BET Specific Surface Areas (SSA) of all ACs and BCs were determined at PrimeVerre Montpellier. The measurements were performed using a “MICROMERITRICS ASAP 2010” device, based on nitrogen (N₂) adsorption.

Samples were weighed at 10⁻⁴ g, outgassed at 200°C for 4 hours, then cooled under vacuum at -196°C using liquid nitrogen. Nitrogen gas was dosed in controlled increments and, after each dose, the amount of adsorbed gas was determined after reaching the equilibrium pressure. The quantity of adsorbed gas is plotted as a function of the pressure (P/P_0 extending from 0.001 to 0.3, where P is the equilibrium pressure of the adsorbing gas and P₀ is the saturation pressure). The specific surface area was calculated from the amount of gas required to form a monolayer, using the BET equation (Brunauer, Emmett and Teller) (Brunauer *et al.*, 1938).

The Barret-Joyner-Halenda method (BJH) was carried out to determine the volume and pore size distribution (Barret *et al.*, 1951). The measurements were performed on the basis of nitrogen adsorption-desorption isotherms using MICROMERITRICS ASAP 2010 device. Gas pressure was gradually increased until all pores were filled with liquid. Then the gas pressure was gradually reduced, evaporating the condensed gas from the system ($0,06 < P/P_0 < 1$). Evaluation of adsorption and desorption isotherms reveals information about the volume and pore size distribution. The volume and pore size distribution were then determined using the BJH calculation.

2.3. OECD soils preparation

The preparation of artificial soils was carried out at GISFI (Groupement d’Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles, Homécourt - France). Three distinct contaminated sets of artificial soils were produced: (1) the first contaminated by CLD only (2) the second contaminated by a

mix of PCBs and PCDD/Fs, and (3) the third remained uncontaminated. 5% of the total mass of sand for each set of contamination was subsampled. The subsamples were contaminated by one of the 2 spiking solutions containing either (1) one mix of NDL-PCBs and Dioxin Furan (2) or CLD. Briefly, those solutions were spread over one of the 2 subsamples of sand using a hexane-methanol solution (50:50; vol:vol; methanol:water) and hand-mixed with a spatula for 10 minutes. Solvent traces were then evaporated under an extractor hood overnight. Then, the contaminated sand was thoroughly mixed during 24h using an end-over-end agitator. At last, the sand was mixed with the other constituents according to the OECD guideline 207. In general, the common portion present in each artificial soil contains sand and kaolin (77:22, m:m dry basis) (Sigma-Aldrich, St Louis, USA). A portion of Sphagnum Peat (Tourbe de Sphaigne, Florentaise, Truffaut, Paris) was introduced (10% mass basis of the kaolin:sand mix). Soils were left to age for 1 month prior to subsampling in 7 aliquots for each set. Finally, 6 out the 7 soils were amended by 2% of one of the highly condensed matrices, thoroughly mixed and allowed to age for three additional months. Final soil concentrations were chosen in order to have pollutant levels close to those found in contaminated sites as presented in Table 5. The composition of each artificial soil is presented in supplemental data Table S1.

2.4. Determination of CLD relative bioavailability

2.4.1. Animals

This study was performed in strict accordance with the recommendations laid down in the Guide for the Care and Use of Laboratory Animals of the French Ministry of Agriculture and Food for Animal Research and European Council Directive (European directive 2010/63/EU) and was carried out in the animal facility of the platform Bio-DA (Université de Lorraine, Vandœuvre-les-Nancy France).

The experimental design was approved by the Ethical Committee of Lorraine (HC-2019-001). Forty-eight 12-week-old laying hens (n=3 per artificial soil) from Couvoir de la Solitude (Bréchaumont, France) were involved in this experiment. A 10-day acclimation period was applied prior to the start of the 20-day exposure one (Day 1 to Day 20). During the exposure period, animals were individually weighed once a week and fed daily 80 g of pellets per 1.7Kg of BW containing 10% of the soil that corresponds to their treatment. The animals were afterwards kept in individual compartments for 3h in order to ensure the correctness of the exposure dose, prior to the distribution of a 40 g standard uncontaminated ration provided from C.A.L (Cooperative Agricole Lorraine, Ville-en-Vermois, France). The temperature was kept

Table 5 : Composition of the different artificial soils and treatment of the experiment

Soil SET		Sand	Kaolin	Sphagnum peat	Activated carbon	Biochar
CLD	Standard Soil (SS)	70%	20%	10%		
	S with oak tree 500 (BC1)	68.6%	19.6%	9.8%		2%
	S with oak tree 700 (BC2)	68.6%	19.6%	9.8%		2%
	S with Japanese knotweed (BC3)	68.6%	19.6%	9.8%		2%
	S with AC1(AC1)	68.6%	19.6%	9.8%	2%	
	S with AC2 (AC2)	68.6%	19.6%	9.8%	2%	
	S with AC3 (AC3)	68.6%	19.6%	9.8%	2%	
PCB, PCDD/Fs	Standard Soil (SS)	70%	20%	10%		
	S with oak tree 500 (BC1SOT ₅₀₀)	68.6%	19.6%	9.8%		2%
	S with oak tree 700 (BC2SOT ₇₀₀)	68.6%	19.6%	9.8%		2%
	S with Japanese knotweed (BC3)	68.6%	19.6%	9.8%		2%
	S with AC1 ₁ (AC1)	68.6%	19.6%	9.8%	2%	
	S with AC2 (AC2)	68.6%	19.6%	9.8%	2%	
	S with AC3 (AC3)	68.6%	19.6%	9.8%	2%	
Without contamination	Standard Soil (SS)	70%	20%	10%		
	S with oak tree 500 (BC1SOT ₅₀₀)	68.6%	19.6%	9.8%		2%
	S with oak tree 700 (BC2SOT ₇₀₀)	68.6%	19.6%	9.8%		2%
	S with Japanese knotweed (BC3)	68.6%	19.6%	9.8%		2%
	S with AC1 ₁ (AC1)	68.6%	19.6%	9.8%	2%	
	S with AC2 (AC2)	68.6%	19.6%	9.8%	2%	
	S with AC3 (AC3)	68.6%	19.6%	9.8%	2%	

at 22–24°C all along this experimental part. Egg production was monitored and was above 85% for all hens during the exposure period.

2.4.2. Sampling

From the 18th to the 20th day of exposure, eggs were collected and yolks were pooled by laying hens. After the 20-day exposure period, the laying hens were anaesthetized by electronarcosis followed by immediate exsanguination. All these samples were chopped and stored at –20 °C.

2.4.3. Analytical processes

Quantification of PCBs and PCDD/Fs was performed on a purified extract of the biological matrices using Accelerated Solvent Extraction (ASE) and acidified silica columns followed by Gas Chromatography - High Resolution Mass Spectrometry (GC-HRMS) by Departmental Analytical Laboratory of Vendée (Laboratoire de l'Environnement et de l'Alimentation de la Vendée, La Roche-sur-Yon, France). Methodologies are fully described in the document LABERAC/DGAL/DPCB-tma.2 and approved by the French services (accreditation number: 1-1064) as the official reference methodology for determining PCBs, Dioxins, and Furans contents in animal foodstuff in France.

Quantification of CLD was performed on a purified extract of the two biological matrices using Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS). For the biological matrices, the validated method LSA-INS-016 was used in the Departmental Analytical Laboratory of Morbihan (LABOCEA, Quimper, France). Protocol was extensively described elsewhere (Yehya *et al.*, 2017). Values below LOQ were replaced by LOQ values in the data set.

2.5. Data analysis

2.5.1. Statistical analyses

All analyses were carried out using R software (version 4.0.2, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria). In order to assess the impact of BCs and ACs on pollutant concentrations in tissues, a Dunnett test (using the package multcomp, Hothorn 2020, version 2) was used in order to compare reductions of concentrations with the control SS. Then, the ANOVA procedure followed by the Tukey–Kramer post-hoc test (using the package agricolae,

Mendiburu 2020, version 1.3.3) were used in order to compare the efficiency of matrices. Differences were considered significant at $P < 0.05$.

2.5.2. Relative bioavailability (RBA) estimates calculation

For each pollutant, RBA factors were calculated as the ratio of each pollutant's concentration in eggs from each soil compared to the control: the SS soil. This method was adapted from a previously described method (Delannoy *et al.*, 2014a; Wittsiepe *et al.*, 2007). A linear dose response is a prerequisite for using this method (Littell *et al.*, 1997). This linearity was previously proven for CLD (Jondreville *et al.*, 2013) and PCBs (Fournier *et al.*, 2012) in laying hens. Each laying hen was considered as an experimental unit. Statistical analyses were carried out using R (version 4.0.2, R Foundation for Statistical Computing) on RBA values.

Then, a 90% confidence interval of RBA was calculated according to Student's Law based on our experimental conditions.

2.5.3. Assessing the impact of porosity and characteristics of the molecules to pollutants sequestration

To further analyze porosity characteristics along with molecule properties and RBA factors, a complementary step was performed using a Factor Analysis of Mixed Data (FAMD). Details of the variables and data used to perform this analysis are presented in Table 6 (for porosity characteristics of ACs and BCs) and in Supporting information Table S 2 (for molecules characteristics).

Briefly, pollutant characteristics and porosity properties of the different matrices were set as active variables whereas RBA factors and Toxicity Equivalent Factors (TEFs) were set as illustrative ones, aiming to derive respectively the influence of each characteristic on sequestration potential and toxicity.

Then, a hierarchical clustering was performed to allow the non-supervised discrimination of 10 clusters on the basis of active variable of FAMD, as no inertia was substantially explained above, using characteristic data only. Each cluster was characterized by illustrative variables. Data analyses were carried out using R (version 4.0.2, R Foundation for Statistical Computing) using the packages FactoMineR (version 2.4) and flashClust (version 1.1.2).

Table 6 : Origin and physico-chemical characterization of ACs and B

Sample	Furnisher	Form	Origin	Activation	BET surface area (m ² /g)	Volume mesopore (BJH) (cm ³ /g)	Relative pore width distribution			
							[0-3] nm	]3-4.4] nm	]4.4-20] nm	]20-300] nm
AC1	Roth (ref: 5966.2)	Granular	Peat	Steam	566 ± 5	0.2	13%	47%	35%	4%
AC2	Roth (ref: 5963.2)	Powder	Peat	Phosphoric acid	1142 ± 31	0.6	18%	32%	48%	2%
AC3	Roth (ref: 865.3)	Powder	Pine	Steam	776 ± 21	0.4	23%	33%	43%	2%
BC1	CarboFrance	Powder	Oak	-	28 ± 2	-	0 %	0%	0%	100%
BC2	CarboFrance	Powder	Oak	-	281 ± 11	-	12%	86%	0.1%	2%
BC3	CarboFrance	Powder	Knotweed	-	196± 6	0.03	15%	68%	14%	3%

3. Results and Discussion

3.1. ACs and BCs textural characteristics

Overall, a large panel of different textural properties was observed from the selected set of condensed materials as shown by the specific surface areas ranging from 31 to 1142 m² g⁻¹ (Table 6). As previously described, biochars displayed the lowest specific surface area (between 28 and 281 m² g⁻¹) and ACs the highest (between 566 and 1142 m² g⁻¹). Regarding biochars, Oak 700 displayed a higher surface area than Oak 500 (281 ± 11 m² g⁻¹ vs 28 ± 2 m² g⁻¹ respectively), confirming that higher pyrolysis temperature produces biochars with higher surface areas (Chen *et al.*, 2008b; Delannoy *et al.*, 2018b; Khalid *et al.*, 2020; Park *et al.*, 2015b; Yang *et al.*, 2019). In addition, Oak 700 and Knotweed 700 displayed different characteristics such as specific surface area (281 ± 11 m² g⁻¹ vs 196 ± 6 m² g⁻¹ respectively), mesoporosity (absence of mesoporosity vs 0.03 cm³ g⁻¹ respectively) and pore width (100% of relative pore distribution between 20 nm and 300 nm vs >97% lower than 20 nm), indicating the role of raw material in generating different porous characteristics and confirming that BC originating from wood material present higher porosities than those originating from herbaceous material (Behazin *et al.*, 2015; Keiluweit *et al.*, 2010b; Wang *et al.*, 2015).

Regarding ACs, the highest specific surface area was obtained from both powdered ACs, AC 2 and AC 3 (1142 ± 31 and 776 ± 21 m² g⁻¹ respectively). They also present the highest mesopore volume (0.6 and 0.4 cm³ g⁻¹ respectively, Table 6) as demonstrated by the distribution of their corresponding pore width (80 and 76% relative pore distribution between 3 and 20 nm respectively), a high microporosity (18 and 23% relative pore distribution between 0 and 3 nm respectively) and a low macroporosity (2% for both ACs relative pore distribution between 20 and 300 nm). In contrast, the granular AC (AC 1) displays the lowest BET surface area (566 ± 5 m² g⁻¹), the lowest microporosity (13%) and the highest macroporosity (4%) among ACs.

3.2. Organochlorine POPs relative bioavailability

As expected, highest concentrations of POPs in egg yolks were observed from non-amended soil groups. At the exception of PCBs which are ubiquitous in the environment including feed, no quantifiable levels of POPs were found in egg yolks from control groups.

Within each molecule group (i) PCBs-NDL and (ii) Dioxins and PCBs-DL similar trends in terms of concentrations were observed (Figure 17). Thus, RBA factors were calculated in order to estimate the pollutant bioavailable fraction for each group (Table 7). Overall, three different levels of concentrations and bioavailabilities were obtained showing the different potential of the carbonaceous material to sequester the POPs. (1) Those presenting the highest levels of bioavailability when exposed to biochar amended soil (41%-96% for all molecules of PCDD/F, 73%-77% for PCB77, 53%-93% for PCB-NDL). For most of the studied molecules, no significant reduction was observed within these treatment groups as they mostly presented non-significant differences between SS groups (Figure 17). (2) Groups exposed to soils amended with AC1 showed lower POPs eggs yolks concentrations and RBA (18%-37% for PCDD/Fs, 51% for PCB77, 45%-88% for PCBs-NDL). At last, soils amended with AC2 and AC3 presented the lowest RBA (67%-74% for CLD, 10%-27% for PCDD/Fs, 34%-47% for PCB77, 69%-80% for PCBs-NDL). Overall, these results illustrate a first hierarchy order to discriminate the carbonaceous materials along their sequestering potential: $AC3=AC2>AC1\geq BC3\geq BC2=BC1$. Another hierarchization may also be derived as molecules appeared to be sequestered by carbonaceous material differently: $\sum PCDD/F > PCB77 > CLD > \sum PCB-NDL$.

Currently, few data exist in the literature concerning halogenated POPs transfer reduction to animals using such carbonaceous material as soil amendment. Similar reduction levels were reported when using biochars and ACs amendment of a CLD contaminated soil for piglets (36% reduction using biochar, 54-89% reduction using ACs) (Feidt *et al.*, *in press*). For PCBs, Dioxins and Furans, direct adsorption prior ingestion of biochars or ACs (without soil) was proven to limit drastically the bioavailability of these compounds to rodents (95 to 99% reduction) (Boyd *et al.*, 2017; Sallach *et al.*, 2019), far more than found in the present study. Indeed, when applied on soil, soil constituents (like soil organic matter) are known to compete with the amended material and limit their transfer and adsorption to the biochars. Koelmans *et al.* (2009) provided evidence that humic acid, a part of soil organic matter (SOM), could attenuate the POP sorption by blockage of micropores. This attenuation was particularly important for PCB-NDL, reaching almost one order of magnitude (Koelmans *et al.*, 2009; Pignatello, 2013; Quinlivan *et al.*, 2005). Such competition may explain the differences between congeners as observed in the present study, as OECD artificial soil present an important portion of *Sphagnum* peat, a condensed organic material presenting high amounts of Humic Acids (Chiou *et al.*, 1997).

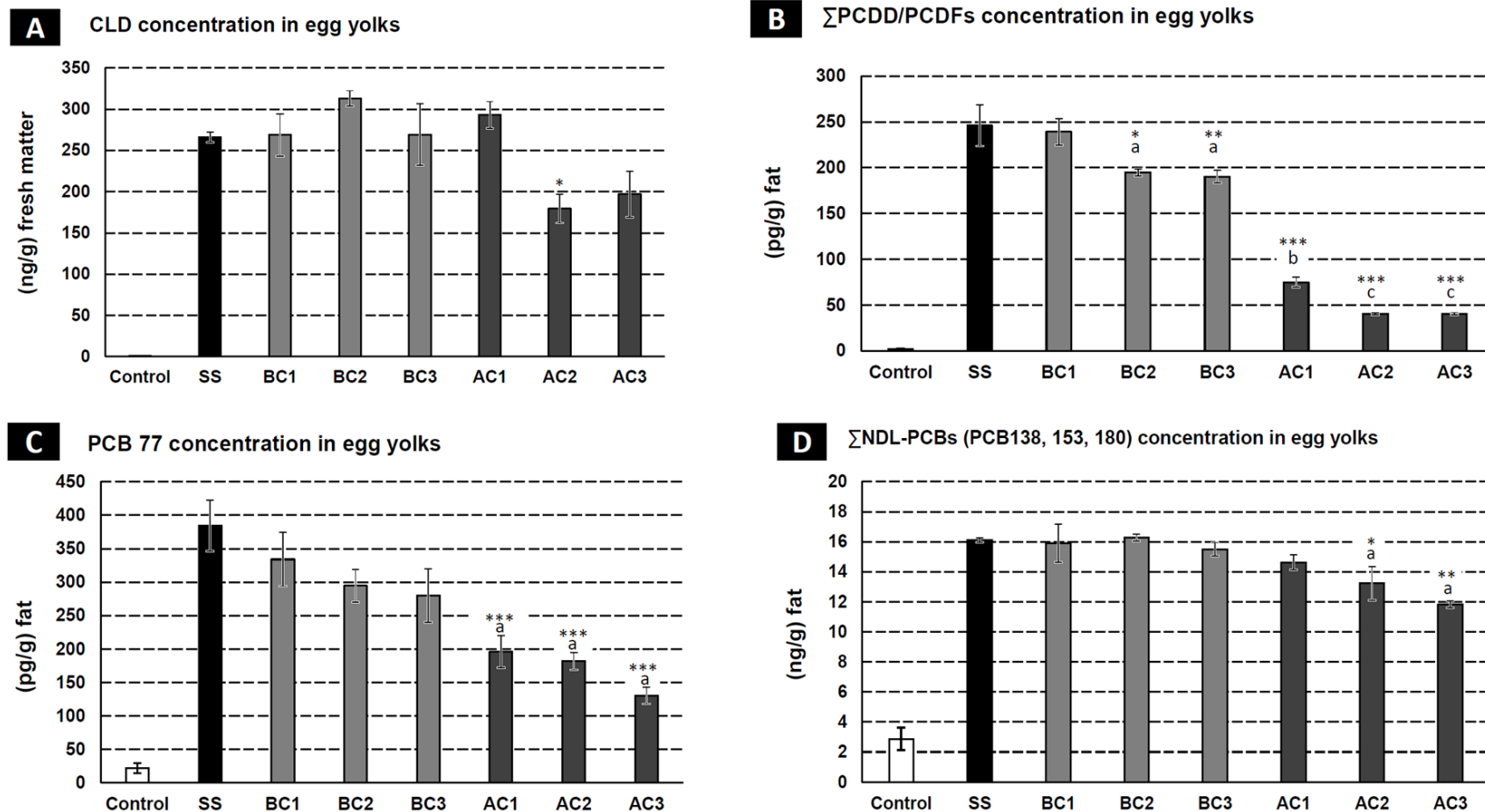


Figure 17 : Concentrations of CLD, PCDD/F, PCB 77 and NDL-PCBs in egg yolks

Values correspond to the mean $\pm$ SE (n=3) concentrations of POPs in egg yolks. Group mean values with superscript asterisks are statistically different from non-amended soil (SS) (*: $0.05 > P > 0.01$; **: $0.01 > P > 0.001$; ***: $P < 0.001$) using a variance analysis and a Dunnett post-hoc test. Groups mean concentrations with different superscript letter (a, b, c) are statistically different ($P < 0.05$) from each other using a complementary variance analysis followed by a Tukey post-hoc test on previously found significant groups.

	BC1	BC2	BC3	AC1	AC2	AC3
CLD	ND	ND	ND	ND	67% [54 ;81]	74% [53 ;96]
2,3,7,8-TCDD	71% [48 ;93]	44% [41 ;48]	41% [30 ;51]	18% [14 ;22]	14% [9 ;18]	11% [7 ;16]
1,2,3,7,8-PCDD	ND	74% [65 ;83]	68% [55 ;81]	28% [24 ;33]	21% [19 ;22]	17% [15 ;20]
1,2,3,6,7,8-HxCDD	ND	79% [76 ;82]	76% [72 ;80]	32% [27 ;36]	17% [17 ;17]	17% [16 ;19]
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ND	78% [74 ;83]	76% [69 ;82]	31% [27 ;36]	17% [15 ;18]	17% [15 ;19]
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ND	81% [74 ;89]	83% [80 ;85]	27% [23 ;31]	12% [11 ;13]	13% [12 ;15]
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	94% [91 ;97]	ND	85% [81 ;90]	25% [21 ;28]	10% [9 ;11]	11% [11 ;12]
2,3,7,8-TCDF	ND	66% [63 ;69]	61% [47 ;75]	31% [25 ;38]	27% [24 ;30]	23% [19 ;27]
2,3,4,7,8-PCDF	ND	79% [77 ;81]	73% [60 ;85]	37% [30 ;44]	22% [22 ;23]	22% [19 ;25]
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ND	77% [75 ;79]	83% [78 ;87]	33% [27 ;38]	17% [15 ;18]	17% [16 ;18]
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ND	87% [74 ;99]	84% [82 ;87]	33% [28 ;38]	12% [11 ;13]	14% [13 ;15]
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	ND	ND	ND	30% [25 ;35]	11% [8 ;14]	13% [11 ;15]
PCB77	ND	77% [63 ;90]	73% [52 ;93]	51% [38 ;64]	47% [40 ;54]	34% [27 ;41]
PCB28	53% [28 ;78]	45% [28 ;63]	ND	45% [22 ;68]	50% [42 ;57]	28% [23 ;33]
PCB138	ND	ND	93% [88 ;98]	88% [82 ;95]	80% [65 ;95]	69% [65 ;72]
PCB153	ND	ND	ND	ND	ND	77% [74 ;79]
PCB180	ND	ND	ND	ND	76% [66 ;86]	74% [68 ;81]

Table 7 : Computation of relative bioavailability factors

Relative bioavailability factors were calculated as the ratio of the mean of each pollutant concentration in egg yolks over the corresponding concentration mean of the non-amended group (SS). Then, the 90th confidence interval was calculated according to the Student law.

ND: not determined

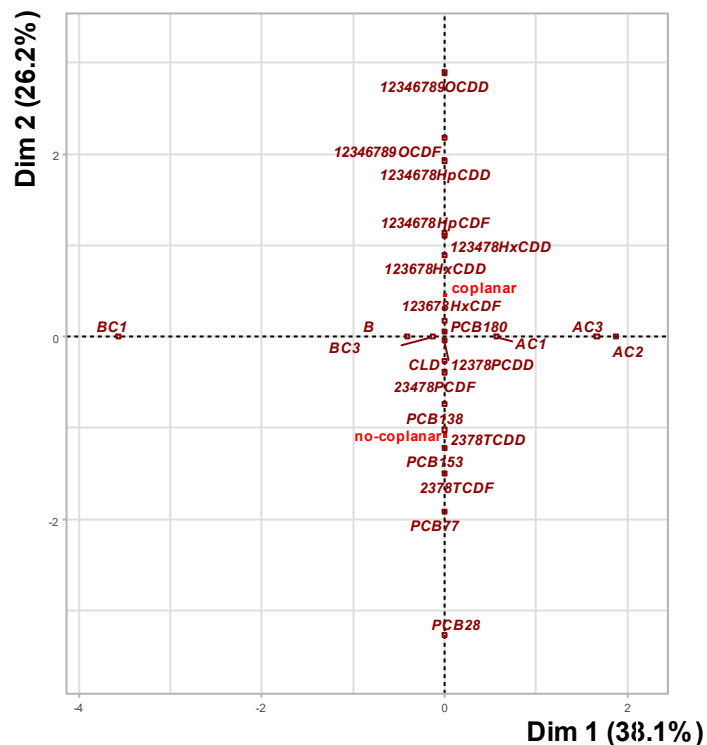
Such discrepancies with current literature data concerning efficiency of POPs sequestration may also be caused by the model used to assess the POP transfer. In soil, most of the current data were obtained from plant assays emphasizing greater reduction factors than observed in the present study for PCBs when using ACs: 67%-96% (Vasilyeva *et al.*, 2010, 2006) and BCs: 89% (Yu *et al.*, 2009) as well as for pesticides: 80-98% (Guo *et al.*, 1991; Hilber *et al.*, 2009; Hilber and Bucheli, 2010; Rydrych, 1985). Such differences from plants and animal assays may be explained by the distinction of transfer mechanisms involved and notably the particular ability of monogastric animals to solubilize lipophilic compounds (Chen *et al.*, 2020; Delannoy *et al.*, 2018). Two main processes were previously reported to support the high absorption efficiencies of lipophilic POPs like PCBs: a mediated solubilization through lipidic micelles and POPs concentration-gradient between intestinal lumen and intestinal blood and lymph (Delannoy *et al.*, 2014b). Such processes may also lead to a mobilization of a greater part of the pollutants adsorbed on amended ACs or BCs than through plants assays. Thus, these findings emphasize that soil remediation strategy should be chosen and assessed upon their predictable future uses by a representative model.

3.3. Characteristics of POPs and carbonaceous material driving the sequestration

The effectiveness of the sequestration strategy implemented is known to depend on the adsorption of these pollutants onto the amended material in order to prevent their subsequent physiological absorption. The key step, the adsorption of these pollutants on the carbonaceous material, result from the adequacy of the molecular properties with those of the carbonaceous matrices (Boyd *et al.*, 2017b; Johnston *et al.*, 2012; Khalid *et al.*, 2020). To discriminate the most appropriate characteristics of this two-element system (i.e. the carbonaceous matrices and the molecule), we performed Factor Analysis of Mixed Data (FAMD) targeted on the descriptive characteristics of these matrices (surface porosity data) and of these molecules (physicochemical properties) (Figure 18).

Thus, it appears that the characteristics chosen described and discriminated adequately the biochars and molecules used (sum of dimensions 1 and 2 explaining more than 50% of the observed differences). The first dimension represents the data of porosity of carbonaceous matrices and the second dimension the properties of the molecules. We observed that the minimum projection radius, the molar mass and the log K_{ow} are the parameters that discriminate

A- Qualitative variables



B- Quantitative variables

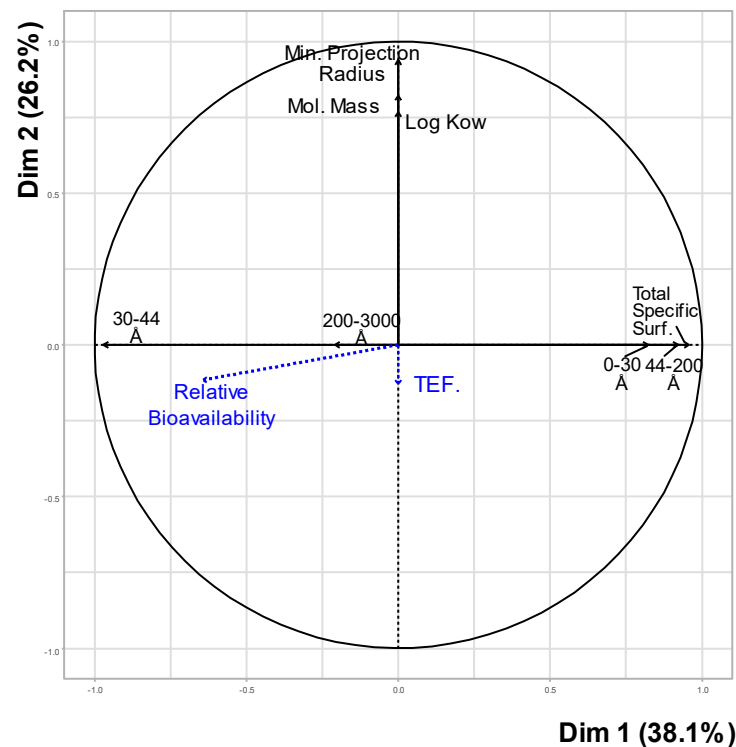
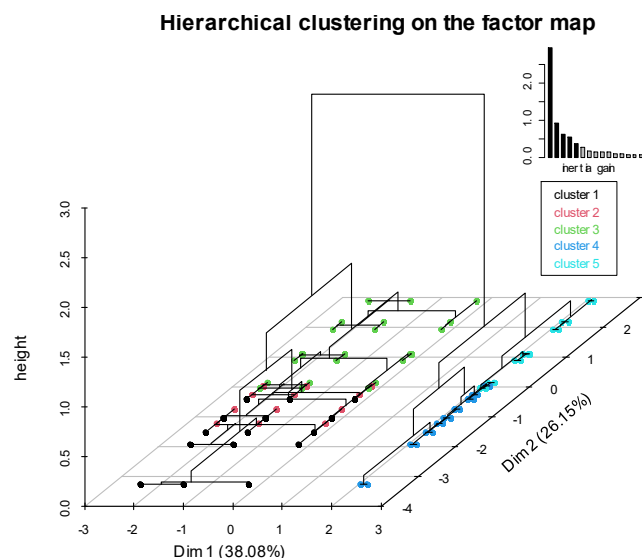


Figure 18 : Dispersion of A-qualitative and B-quantitative variables describing carbonaceous materials (Dim1) and molecules (Dim2)

A- the qualitative descriptors used to qualify the molecules are presented in red ordinates (substitution and coplanarity). The congeners, the families were arranged as illustrative variables presented in brown. The different biochars and activated carbons used are shown on the x-axis and as illustrative data.

B- the quantitative descriptors of the materials are presented as follows: on the abscissa, the explanatory variables describing the porosity of the materials (of the classes 0-30 Å; 30-44 Å; 44-200 Å; and 200-3000 Å) and the total surface area of the material.



Cluster #		Relative Bioavailability	TEF	BCs /Acs	Compounds
1		54±13% (9)	0.28	BC2, BC3, AC1	L-DF ; L-NDL-PCB; PCB 77
2		99±6% (18)	-	BC2, BC3, AC1	CLD ; H-NDL-PCB
3		65±16% (9)	0.17	BC2, BC3, AC1	H-DF
4		49±16% (12)	0.16	AC2, AC3	L-DF; L-NDL-PCB; H-NDL-PCB; PCB 77; CLD
5		15±2% (6)	0.17	AC2, AC3	H-DF

Figure 19 : Unsupervised hierarchical classification of characterization data and cluster composition

For each cluster are presented:

Relative bioavailability factor (%) (mean ± p90), in parenthesis the number of individuals associated with this value.

Average TEF: the average TEF of the cluster

BCs /ACs: matrices present in the cluster

Compounds: compounds present in the cluster: L-DF (low weight dioxins: 2378TCDF, 2378TCDD, 23478PCDF); H-DF (high weight dioxins: 12378PCDD, 123678HxCDF 123678HxCDD, 123478HxCDD, 1234678HpCDF, 1234678HpCDD, 12346789OCDF, 12346789OCDD); H-NDL-PCB (High weight Non dioxin like PCBs): PCB 138, PCB 153, PCB 180); PCB 77; L-NDL-PCBs (PCB 28)

- : value not computable

on the ordinate, the explanatory variables characterizing the molecules: minimum projection, molecular mass, log K_{ow}. Finally the TEF, the values obtained of relative bioavailability and the concentrations were arranged as explanatory variables. The AFDM was performed by using the FAMD function of the R software (v. 4.0.3) using FactoMineR (v. 2.4).

the most of the selected pollutants, as well as the substitution status and the coplanar character of the molecule. For carbons, two opposite groups of characteristics discriminate the most of the studied materials: the total porosity as well as the micro-porosity between 0 and 3 nm, the mesoporosity between 4.4 and 20 nm, on the one hand, and the macroporosity between 20 and 300 nm, on the other hand. Finally, in spite of an important relative share of this porosity (between 33 and 86% except BC1), an intermediate porosity between 3 and 4.4 nm appears to be the least discriminating for the studied biochars.

The illustrative variables highlight that the relative bioavailability is mainly explained by the effect of the carbonaceous matrices and particularly by the porosity distribution of the latter. Thus, an important nanoporosity or mesoporosity, is negatively related to the levels of bioavailability observed. In contrast, matrices mainly macroporous do not present any relative bioavailability reduction. Finally, differences related to the characteristics of the molecules are secondary explanatory factors: planarity, molar mass, log K_{ow} or the minimal projection radius could be observed as factors negatively related to the levels of bioavailability, a substitution presenting higher levels of bioavailability for non-coplanar molecules.

Such results confirm the few available data of the literature concerning the reduction of POP transfer using such carbonaceous material through a soil-amendment strategy.

In the present study, Log K_{ow} was reported as a main characteristic positively correlated to sorption of contaminants onto carbonaceous material (Bacci *et al.*, 1994; Jonker and Smedes, 2000) and is a well-known explaining factor of POPs transfer intensity to animals (Amutova *et al.*, 2021; Drouillard, 2001). However, due to similar trends between Log K_{ow} and different characteristics (molar mass and minimal projection radius), the respective importance of these three characteristics could not be determined. Planarity effect is also a known explaining characteristic of this transfer. Present data pointed out that transfer of planar molecules (PCDD/Fs and planar DL-PCBs) is far lesser than non-planar ones (NDL-PCBs and CLD). Such trend was depicted also for carbonaceous natural geosorbents proven to sorb far more planar compounds than non-planar ones (Brändli *et al.*, 2008; Cornelissen *et al.*, 2005; Jonker and Smedes, 2000).

3.4. Explanation of RBAs levels for each pairs of matrix-pollutant

Finally, a hierarchical classification was carried out in order to discriminate the pairs of matrix-pollutant and to derive exposure and risk considerations accordingly. It appeared in a first

approach that the biochar from oak pyrolyzed at 500°C (BC1) is the most distinctive matrix. Indeed, BC1 showed a particular absence of micro- and mesopores, and the average pore diameter appearing to be the largest among the materials studied (>50 nm), explaining its low specific surface area compared to the other matrices ($31 \pm 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). It showed also no efficiency to limit POPs bioavailability for all the molecules studied. A first intent of classification confirmed the particular distinctiveness of this material, limiting comparisons between the other, potentially effective material. Thus, this material was suppressed from the dataset to compare micro and mesoporous materials between them and explained the showed differences.

A first level of distinction in the classification discriminates the first 3 clusters (1 to 3) comprising BC2, BC3 and AC1 from the two last (4 and 5) comprising AC2 and AC3. Interestingly, this distinction also explained the most the bioavailability results as the first three clusters present and the highest levels of bioavailability (cluster 1: RBA of $54 \pm 13\%$, 2: $99 \pm 6\%$ and 3: $65 \pm 16\%$), whereas the last two were the most efficient to reduce POPs transfer to hens (cluster 4: RBA of $49 \pm 16\%$; 5: $15 \pm 2\%$). The obtained dendrogram also highlights that AC or BC porosity properties are the most cleaving characteristics of all to classify pairs of carbonaceous matrices and pollutants. Present results confirm on a larger set of POPs first investigations which evidenced that micro and mesoporosity volumes are of first importance to limit POP transfer as assess for CLD contaminated soil through *in vitro* (Ranguin *et al.*, 2021, 2020) and *in vivo* (Feidt *et al.*, *in press*) assays. It also emphasizes that such strategy may be effective when using particularly micro- to mesoporous media.

Then, it appears that the chemical characteristics of the studied molecules explain the following obtained classification levels by discriminating: (i) Light Dioxins and Furans (L-DFs); (ii) heavy dioxins and furans (H-DFs); (iii) PCB 28 as Light PCB-NDL (iv) CLD along with Heavy PCB-NDLs and PCB 77. This distinction further discriminates the groups of molecules most susceptible to be sequestered by such strategy. Thus, CLD and H-PCB-NDLs appeared to be the compounds the less efficiently retained by carbonaceous media as high RBA factors were observed for BC2, BC3 and AC1 (cluster 2: RBA of $99 \pm 6\%$), and few reductions for all molecules except H-DFs for AC2 and AC3 (cluster 4: $49 \pm 16\%$). Such reduction of transfer appeared to be quite insufficient to preserve egg production on contaminated soils. In contrast, For L-DFs and L-PCB-NDLs compounds, higher retentions were obtained, even for BC2, BC3 and AC1 (cluster 1: RBA of $54 \pm 13\%$). Lastly, H-DFs appeared particularly retained through this strategy as they present the lowest values of relative bioavailability for AC2 and AC3 (cluster 5: RBA of $15 \pm 2\%$). In this frame, such strategy may be of help to preserve poultry

production on mildly dioxins and furans contaminated soils up to TEQ concentration of 5.4 ng kg⁻¹ (Van der Meulen *et al.*, 2008), assuming a 10 g of soil daily ingestion.

4. Conclusion

Sequestration strategy reduces significantly the transfer of halogenated organic pollutants, particularly for dioxins/furans and PCB-DL (up to 82% TEQ basis). However, almost no significant reduction was observed when using the 500°C biochar, few for the other BCs whereas ACs were the most efficient to limit the bioavailability of these halogenated compounds. Thus, micro- and mesoporous surfaces appeared as the characteristics explaining the most these results.

In addition, the efficiency of the methodology appeared to be compound-dependent as Heavy dioxins appeared to be the most susceptible compounds to this strategy. This efficiency could be ranked as: H-DF > L-DF > PCB 77 > PCB-NDL = CLD. Hence, interestingly, dioxin risk should be highly reduced by implementing such strategy.

Acknowledgment

The authors are grateful to the Agency for ecological transition (ADEME) for their financial and scientific supports during the PIEGEACHLOR project (grant number: 1672C0042). We thank CARBOFRANCE to have provided the biochar matrices. We thank P. Hartmeyer (Université de Lorraine, EA 3998) for her valuable technical support and Perla Alnajjar for the English proof-reading of the document.

Declaration

The authors have no conflicts of interest to declare. All co-authors have taken notice and agreed with the contents of the manuscript and there is no financial interest to report. We certify that the submission is original work and is not under review at any other publication. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Chapitre 4: Assessment of a NDL-PCBs sequestration strategy in soil using contrasted carbonaceous materials through *in vitro* and *Cucurbita pepo* assays

Introduction

Dans la continuité du chapitre précédent, des essais de disponibilité environnementales ainsi que des essais de disponibilité chez les courgettes (mesure de transfert) ont été réalisés dans ce chapitre sur un sol contaminé artificiellement au PCB-NDL, en utilisant les mêmes matrices carbonées dans un premier temps. Dans un second temps, il a été décidé de continuer les essais en sélectionnant les 2 matrices carbonées les plus efficaces (2 charbons actifs) et de les tester cette fois sur un sol contaminé naturellement en PCB-NDL (sol Saint-Cyprien). L'efficacité de la séquestration a été mesurée dans la partie aérienne de la courgette.

Ce chapitre est basé sur la publication intitulée “Assessment of a NDL-PCBs sequestration strategy in soil using contrasted carbonaceous materials through *in vitro* and *Cucurbita pepo* assays”, en révision dans *Journal of Applied Science*.

Piutti, S., **El Wanny**, N., Slezack S., Feidt C., Delannoy M. Assessment of a halogenated POP sequestration strategy in soil using contrasted carbonaceous materials through *in vitro* and *Cucurbita pepo* assays”, en révision dans *Journal of Applied Science*.

Article 3 :

Assessment of a NDL-PCBs sequestration strategy in soil using contrasted carbonaceous materials through *in vitro* and *Cucurbita pepo* assays

Séverine Piutti, Nadine El Wanny, Sophie Slezack, Cyril Feidt, Matthieu Delannoy

Abstract:

The present study aims to assess the respective efficiency of Biochars (BCs) and activated carbons (ACs) to limit PCB 101, 138, 153 and 180 transfer to plants. A set of 6 high carbon materials comprising 3 BCs and 3 ACs was tested and used to amend a soil at 2% rate. Then, the two most efficient carbonaceous materials were used as amendment of an historically contaminated soil sampled in St Cyprien vicinity (Loire, France). An environmental availability assessment was performed using the ISO/DIS 16751 Part A assay (n=3). For the *in vivo* part, *Cucurbita pepo* seeds were sown and let grown during 12 weeks prior collection of the aerial parts of the plant. Significant decreases of transfer were found for both assays notably for powdered ACs (up to 98%). By contrast, significantly lower levels of transfer reduction were observed when BCs amendments were performed, ranging from 27 to 80 % for environmental availability assessment and 0 to 36% for *C. pepo*. Reduction factors above 90% for the 2 selected materials were found from amended historically contaminated soils. Present results led to consider such a sequestering strategy as valuable to ensure plant production on non-dioxin-like-PolyChloroBiphenyls (NDL-PCBs) contaminated soils.

1. Introduction

For a long time, the transfer of highly hydrophobic organic compounds in plants has been neglected, until that many publications claimed that plants are able to take up and accumulate those. Among these plants, species belonging to *Cucurbitaceae* family such as zucchini and pumpkin are able to accumulate polychlorobiphenyls (Inui *et al.*, 2008; Zeeb *et al.*, 2006), dioxins (Hülster and Marschner, 1993) and organochloride pesticides such as chlordecone (Clostre *et al.*, 2014) in roots with high translocation from roots to shoots for varieties of *Cucurbita pepo* (Greenwood *et al.*, 2011). The interception and uptake capacity depend primarily on the physico-chemical characteristics of organic pollutants (including solubility, hydrophobicity and molecular mass), but also on root traits of the species that may influence these criteria (for review, see Zhang *et al.*, 2017). Conditions at the soil-root interface (i.e. rhizosphere) can modify the availability of organic pollutants via the exudation of organic acids as described in *C. pepo* (White *et al.*, 2003) to favor root interception. The subsequent accumulation of organic pollutants in the root also depends on root characteristics, particularly the composition of membrane and parietal lipids (Paterson *et al.*, 1991) that in relation with hydrophobicity drives the retention in roots. As POPs have very marked hydrophobicity characteristics ($\log K_{ow}$ greater than 4), in the majority of plant species, these compounds are absorbed and accumulated in the roots without transfer to the vegetative aerial parts and fruits. Nevertheless, some varieties of *Cucurbitaceae* are able to accumulate large amounts of POPs in the aerial parts depending on the number and the position of the PCB chlorine atoms (Greenwood *et al.*, 2011; Inui *et al.*, 2008).

Thus, acting directly on this transfer to plants would prevent the contamination of food-products. A possible strategy to reduce this halogenated POP transfer to vegetal is to trap them in the soil by making them non-available. In this perspective, several amendment materials have already been evaluated and proven to be effective to limit the POP transfer, as assessed on root vegetables (Fernandes *et al.*, 2010; Woignier *et al.*, 2015) or through an *in vitro* assay (Delannoy *et al.*, 2018; Ranguin *et al.*, 2020). To limit transfer to plant, compost amendment of CLD-contaminated soils displayed a reduction of transfer to root vegetables by a factor of 3 to 10 compared to non-amended soils (Woignier *et al.*, 2015). However, such data lack for other POPs, and also for plants known to accumulate halogenated POPs inside their aerial parts like *Cucurbitaceae* family. Activated carbons (ACs) amendment showed also a reduction up to 90% in non-physiological based *in vitro* environmental availability assays (Ranguin *et al.*, 2020,

2021). Some studies reported the ability of activated carbons and biochars to trap and reduce the transfer of pesticides, PCBs and other organic pollutants in cucurbits (Denyes *et al.*, 2012,2013; Hilber *et al.*, 2009; Langlois *et al.*, 2011; Mandl and Linder, 1999).

Thus, the subject of the present study is to assess the efficiency of a trapping strategy when using different highly carboned matrices as amendment material to ensure plant production on polluted agricultural land. In this frame we aimed to focus on Non-Dioxin-like Polychlorobiphenyls (NDL-PCB).

2. Material and methods

2.1. Experimental Design

The experimental design aimed at assessing a NDL-PCBs sequestration strategy using AC or BC amendment on historically contaminated soils. As several distinct matrices were produced, a preliminary step was to select the most efficient sequestering materials before validation on a soil originating from a known historically contaminated site. Thus, the first step was realized on an OECD soil and the second on a soil originating from St Cyprien (Loire, France), a well-known contaminated site. For each step, the environmental availability and the NDL- PCB transfer to aerial parts of *Cucurbita pepo* were assessed. Finally, the ability of the quick and cheap *in vitro* assay to predict the *in vivo* assay was discussed.

2.2. Production and acquisition of condensed materials

A set of 6 highly carbonaceous materials was obtained from two distinct sources: (i) 3 ACs were obtained from furnisher (ROTH Sochiel E.U.R.L, Lauterbourg, France) and (ii) 3 biochars were produced by CARBOFRANCE (Montier-sur-Saulx, Lorraine, France). These biochars were obtained by pyrolyzing oak (500°C or 700°C) or Japanese knotweed (700°C). After the pyrolysis process, biochars samples were ground and sieved until <500 µm.

2.3. Soils preparation

Two distinct type of soils (OECD soil and St Cyprien soil) were used for this two-step study. Their preparation was carried out at GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles, Homécourt - France) and aging was carried out at the Bio-DA (Bioavailability-Bioactivity) platform.

For the first step on OECD soil, two distinct contaminated sets of OECD soils were produced: The first was contaminated by a mix of PCBs 101, 138, 153 and 180 whereas the second remained uncontaminated. 5% of the total mass of sand was sub-sampled and spiked to achieve the chosen NDL-PCBs concentrations in OECD soil. The spiking methodology used is fully described elsewhere (El Wanny *et al.*, Submitted). All constituents of this soil were added and mixed accordingly to the OECD guideline 207 (*cf* Table 8). Concerning the sampled soil from St Cyprien contaminated site (Saint Cyprien, Loire, France), soil was air dried and sieved until <2mm prior utilization.

Then, OECD soil was let to age during 1 month prior to sub-sampling it to 7 aliquots. Finally, 6 out the 7 soil-aliquots were amended by 2% of one of the highly condensed matrices, thoroughly mixed and allowed to age during three additional months. A similar sub-sampling procedure was applied to St Cyprien soil to obtain 3 aliquots. A similar proportion of the two most efficient matrices from the first step was amended. Composition of each soil set and the NDL-PCBs concentrations are presented in Table 8.

2.4. Environmental availability assays

Using a balance, a 4 g of test sample of fresh soil was placed in a 50 ml falcon tube. Then a 40 ml volume of a 100 mmol.L⁻¹ Hydroxypropyl- β -cyclodextrin extraction solution was added to the tube and shake horizontally during 20 hours (180 rpm, 20 $\pm$ 2°C). Samples were centrifugated (3000 g for 15 minutes) to separate the solid phase from the liquid phase (clear supernatant). Supernatant corresponding to the available fraction was extracted 3 times using 20mL of petroleum ether. The collected petroleum ether was then evaporated until dry and 150 μ L of nonane was added to recover analytes. Extracts were quantified as described in (Delannoy *et al.*, 2018).

2.5. Plant Cultivation of *Cucurbita pepo*

Seeds (Diamant cv.) were sown in cups of potting soil and then transplanted at the 1st leaf-stage into 15- cm-diameter pots containing either OECD or historically contaminated soils corresponding to the different tested modalities. Each pot contained between 400 and 500 g of soil and one plant. Plants were grown in a greenhouse under these following controlled environmental conditions cooling above 20°C. All pots were adjusted each week to 80% of the water holding capacity. After 12 weeks, all aerial parts were harvested, weighted and frozen at -20°C before analysis.

2.6. Analytical processes

Quantification of NDL-PCBS was performed on a purified extract of the biological matrices using Pressurized-Liquid Extraction (PLE) and acidified silica columns followed by Gas Chromatography- High Resolution Mass Spectrometry (GC-HRMS) by Laboratoire d'Analyse des Sols (Arras, Haut de France, France) as described elsewhere (Delannoy *et al.*, 2018).

2.7. Data analysis

2.7.1. Statistical analyses

All analyses were carried out using R software (version 4.0.2, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria). In order to assess the impact of BCs and ACs on pollutant concentrations in both assays from both steps, a Dunnett test (using the package multcomp, Hothorn 2020, version 2) was used in order to compare reductions of NDL-PCBs concentrations against their respective non-amended control (SS). Then, the ANOVA procedure followed by the Tukey-Kramer post-hoc test (using the package agricolae, Mendiburu 2020, version 1.3.3) were used in order to compare the efficiency of matrices on the groups found significant in the previous test. Differences were considered significant at $P < 0.05$.

2.7.2. Relative environmental availability and relative bioavailability estimates calculation

For each pollutant, relative environmental availability and relative bioavailability factors were calculated as the ratio of each pollutant's concentration from tested amended soil compared to their respective non- amended SS soil as described previously (Feidt *et al.*, *in press*).

Table 8 : Composition of the different set of soils

Each percentage represents mass proportion.

Soil SET		Sand	Kaolin	Sphagnum peat	St Cyprien Natural Soil	Activated carbon	Biochar
Artificial soils	Standard Soil (SS)	70%	20%	10%			
	SS with oak tree 500 (BC1)	68.6%	19.6%	9.8%			2%
	SS with oak tree 700 (BC2)	68.6%	19.6%	9.8%			2%
	SS with Japanese knotweed (BC3)	68.6%	19.6%	9.8%			2%
	SS with AC1 (AC1)	68.6%	19.6%	9.8%		2%	
	SS with AC2 (AC2)	68.6%	19.6%	9.8%		2%	
	SS with AC3 (AC3)	68.6%	19.6%	9.8%		2%	
	Control (without contamination)						
Sampled soil on a contaminated site (St Cyprien, 42160, France)	Control	70%	20%	10%			
	Standard Soil (SS)				100%		
	SS with AC2				98%	2%	
	SS with AC3				98%	2%	

3. Results

3.1. Test on OECD soils

A first set of experiments was performed on OECD artificial soil in order to select the most efficient matrices upon their ability to sequester NDL-PCBs.

3.1.1. Environmental availability

The *in vitro* assay performed on artificial soils demonstrated the efficiency of the amendment strategy to reduce the NDL-PCBs leaching from soil. Indeed, for PCB 101, 138, 153 and 180, environmental availabilities from amended soils were significantly lower than those from non-amended control group (Figure 20), excluding biochar-amended groups for PCB 180. PCB 101 appeared the most susceptible compound to this strategy. Indeed, contrarily to other congeners, even biochar amended soils presented over 50% reduction (62 to 80%, mean) of environmental availability concentrations (Figure 20). Such amendment led to significant but lower reduction for the three most lipophilic compounds 35 to 42% (mean) for PCB 138, 37 to 42% for PCB 153 and 27 to 33% for PCB 180. As expected, NDL-PCBs were far more sequestered when AC was amended but contrasted results were obtained from granular AC1 compared to powdered AC2, AC3. Indeed, AC1 displayed the lowest reduction potential among ACs as no significant distinction was found between this AC and BC amendment ($P > 0.10$). In contrast, for all congeners, AC2 and AC3 amendment presented the most intense sequestration as environmental availability levels were similar to controls ones *i.e.* the analytical quantification limit for each congener. Due to this analytical limits, only minimal reduction factors could be derived from this assay: 79% for PCB 101, 91% for PCB 138, 88% for PCB 153, and 45% for PCB 180. Thus, from this environmental availability assay, the following hierarchy was found between the used sequestration materials: $BC1 = BC2 \leq BC3 = AC1 \ll AC2 = AC3$.

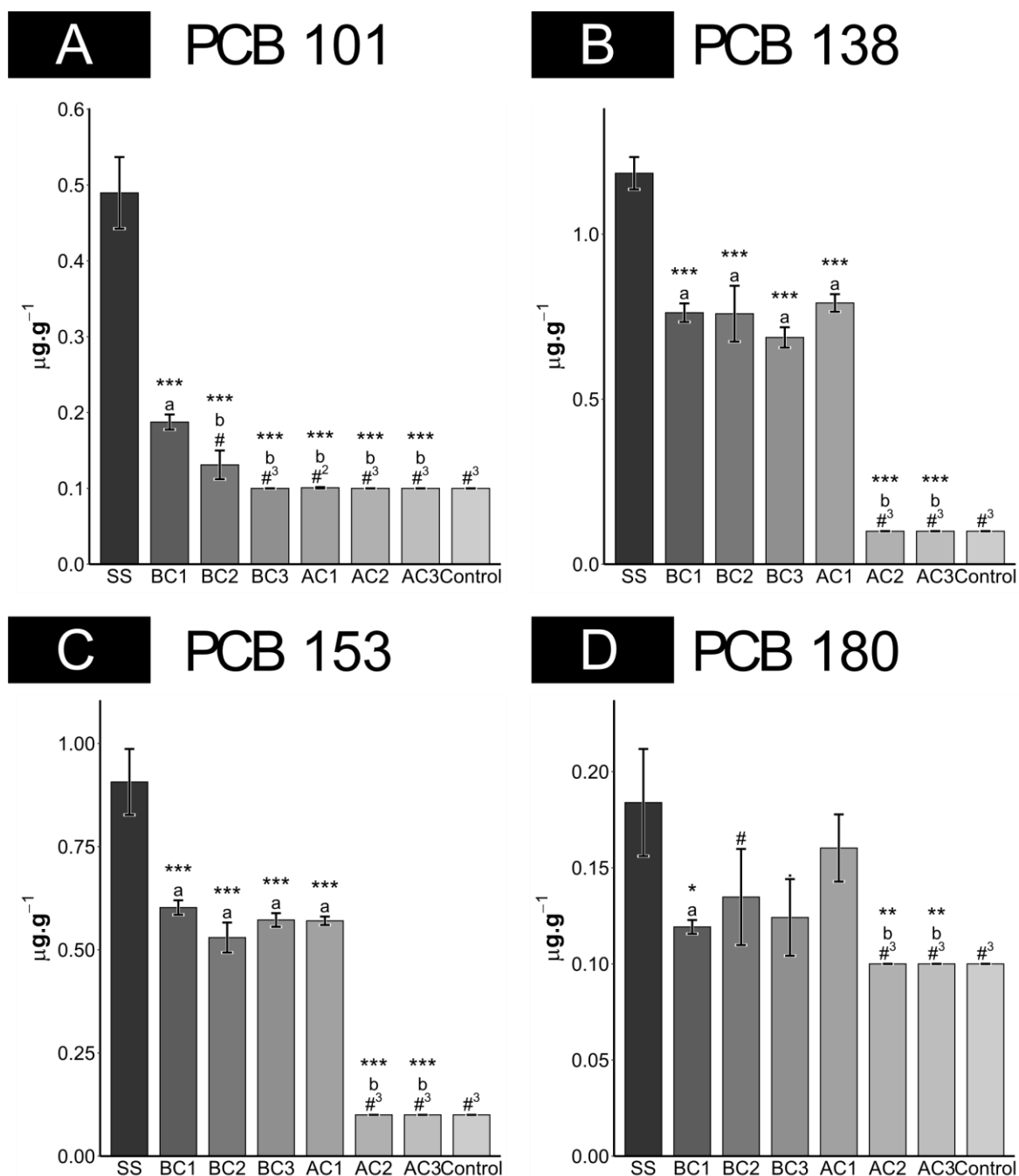


Figure 20 : Environmental available concentrations of PCB 101, PCB 138, PCB 153 and PCB 180 present in artificial soil

Values correspond to the mean $\pm$ SE (n=3) concentrations of (A) PCB 101, (B) PCB 138, (C) PCB 153 and (D) PCB 180 obtained through environmental availability assay. Group mean values with superscript asterisks are statistically different from non-amended soil (SS) (0.05 : * > 0.01 : ** > 0.001 : ***) using a variance analysis and a Dunnett post-hoc test. Controls were not included in the tested dataset. Groups mean concentrations with different superscript letter (a, b) are statistically different (P<0.05) from each other using a complementary variance analysis followed by a Tukey post-hoc test on previously found significant groups using Dunnett's. #: Values below LOQs were replaced by the corresponding LOQ, superscript numbers indicate the number of replaced values.

3.1.2. *Cucurbita pepo* assay

The *in vivo* assay on *C. pepo* was performed on the same soil from the *in vitro* assay. Due to technical difficulties inherent to the experimental design (weak soil quantity in each pot), some repetition didn't grow properly. Thus, 4 repetitions were obtained from BC2 and BC3 groups, whereas only 1 repetition was obtained from AC3 group instead of the 5 repetitions sown for each modality. As the characteristics of AC amendment could also strongly nutrient availability and water retention, they can interfere plant development. Considering transfer, and similarly to previous results, BCs and AC1 were the less effective materials. Results were even more contrasted as for all studied NDL-PCBs no significant reductions were found for these materials compared to the SS control group (Figure 21). At the opposite, AC2 and AC3 were also the most effective matrices and interestingly, levels of reduction found were greater than previous as the analytical quantification limits were far lower than concentrations found in the non-amended control group. Thus, the minimal reduction factors which could be derived from this assay were the following: 93% for PCB 101, 95% for PCB 138, 95% for PCB 153 and 92% for PCB 180. Thus, from this *in vivo* assay, the following efficiency hierarchy was found between the used sequestration materials $BC1 = BC2 = BC3 = AC1 \ll AC2 = AC3$.

3.1.3. Selection of the sequestering materials

Similar efficiency trends were found between both assays showing that AC2 and AC3 were the two most efficient media. These two media were used as amendment sources for the St Cyprien contaminated soil. However, as AC3 may also present a negative effect on the *C. pepo* growth, AC2 only was assessed *in vivo* to validate on a historically contaminated soil this amendment strategy.

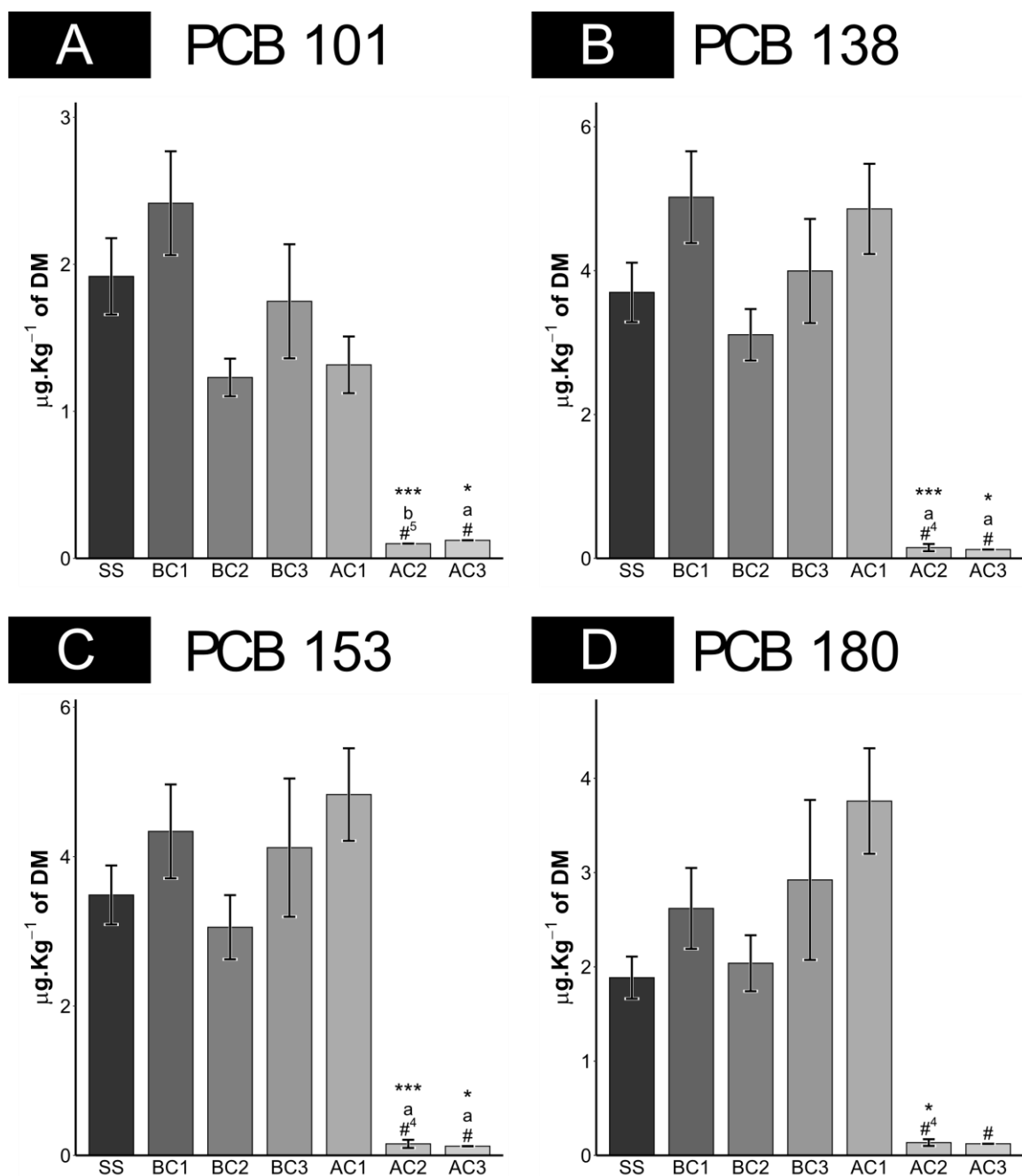


Figure 21 : *In vivo* concentrations of PCB 101, PCB 138, PCB 153 and PCB 180 in aerial parts of *Cucurbita pepo*

Values correspond to the mean $\pm$ SE (n=5) concentrations of (A) PCB 101, (B) PCB 138, (C) PCB 153 and (D) PCB 180 obtained through the *in vivo Cucurbita pepo* assay. Group mean values with superscript asterisks are statistically different from non-amended soil (SS) (0.05 : * > 0.01 : ** > 0.001 : ***) using a variance analysis and a Dunnett post-hoc test. Controls were not included in the tested dataset. Groups mean concentrations with different superscript letter (a, b) are statistically different (P<0.05) from each other using a complementary variance analysis followed by a Tukey post-hoc test on previously found significant groups using Dunnett's.#: Values below LOQs were replaced by the corresponding LOQ, superscript numbers indicate the number of replaced values.

3.2. Validation on an historically contaminated soil

3.2.1. Environmental availability

For the first experiment on an historically contaminated soil, the environmental availability *in vitro* assay confirmed an important sequestration efficiency for NDL-PCBS 138, 153 and 180 (Figure 22). As all results concerning PCB 101 were below LOQs, including non-amended soil (SS), no sequestration potential could be derived for this specific compound. For the three most lipophilic compounds intense reductions were obtained as all environmental values except one (PCB 138, AC2 amendment) were below LOQs. Thus, high levels of reduction were obtained and minimum reductions factor of (i) 83 to 90 % (mean) for PCB 138, (ii) 91% for PCB 153 and (iii) 27 to 44% for PCB 180 were obtained (Table 9). These results provided evidence than even in a known historic contamination context (over a decade between contamination context and sampling of the soil) such strategy could limit efficiently the environmental availability of these pollutants.

3.2.2. *Cucurbita pepo* Assay

The second set of experiments on AC2 amended soil was performed on *Cucurbita pepo* plantations (n=4) (Figure 23). Similarly to environmental availability results, high reduction of NDL-PCBs transfer was observed for amended soil, except for PCB 101 for which all results, even for non-amended soil, were below LOQs. Minimal reduction levels derived from this assay were the following: (i) 94 % (mean) for PCB 138, (ii) 96% for PCB 153 and (iii) 27 to 90% for PCB 180, confirming the reduction levels found on OECD soils.

Table 9 : Transfer reduction found on a historically contaminated soil

			Mean concentrations in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Min - Max concentrations (number of repetition)	Mean or minimal reduction factor(a)
<i>Environmental availability</i>	PCB101	SS	0,10	all values < LOQ (n=3)	
		AC2	0,10	all values < LOQ (n=3)	0% ^a
		AC3	0,10	all values < LOQ (n=3)	0% ^a
	PCB138	SS	0,96	[0,84 - 1,03] (n=3)	
		AC2	0,16	[0,10 - 0,29] (n=3)	83%
		AC3	0,10	all values < LOQ (n=3)	90% ^a
	PCB153	SS	1,09	[0,96 - 1,29] (n=3)	
		AC2	0,10	all values < LOQ (n=3)	91% ^a
		AC3	0,10	all values < LOQ (n=3)	91% ^a
	PCB180	SS	0,18	[0,12 - 0,23] (n=3)	
		AC2	0,10	all values < LOQ (n=3)	44% ^a
		AC3	0,10	all values < LOQ (n=3)	44% ^a
<i>In vivo bioavailability</i>	PCB138	AC2	0,10	all values < LOQ (n=4)	94% ^a
		SS	1,73	[0,86 - 2,73] (n=5)	
	PCB153	AC2	0,10	all values < LOQ (n=4)	96% ^a
		SS	2,23	[1,05 - 3,59] (n=5)	
	PCB180	AC2	0,10	all values < LOQ (n=4)	90% ^a
		SS	1,04	[0,56 - 1,63] (n=5)	

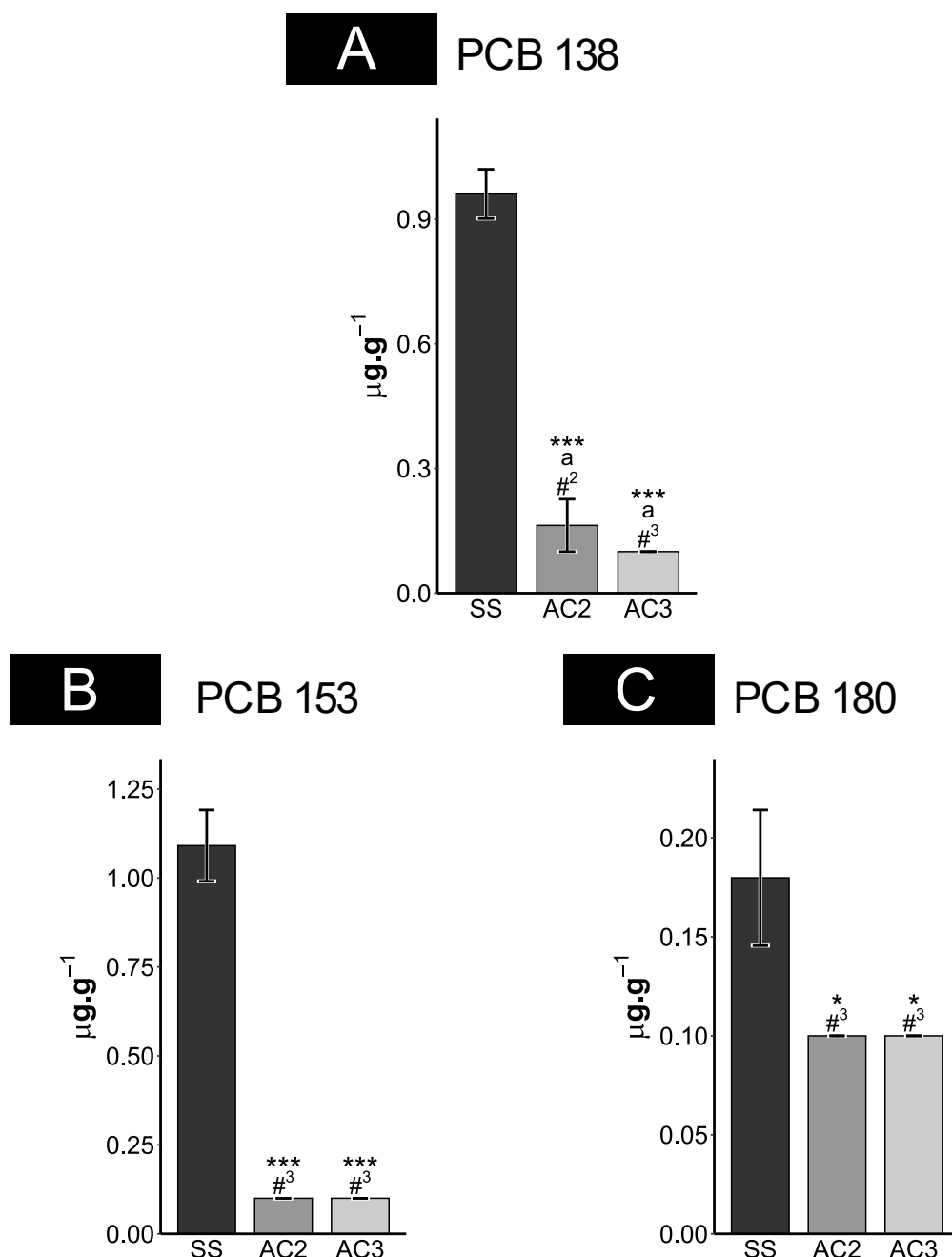


Figure 22 : Environmental available concentrations of PCB 101, PCB 138, PCB 153 and PCB 180 present in S^t Cyprien soil

Values correspond to the mean $\pm$ SE (n=3) concentrations of (A) PCB 101, (B) PCB 138, (C) PCB 153 and (D) PCB 180 obtained through the environmental availability assay. Group mean values with superscript asterisks are statistically different from non-amended S^t Cyprien soil (SS) (0.05 : * > 0.01 : ** > 0.001 : ***) using a variance analysis and a Dunnett post-hoc test. Controls were not included in the tested dataset. Groups mean concentrations with different superscript letter (a, b) are statistically different ($P < 0.05$) from each other using a complementary variance analysis followed by a Tukey post-hoc test on previously found significant groups using Dunnett's.#: Values below LOQs were replaced by the corresponding LOQ, superscript numbers indicate the number of replaced values.

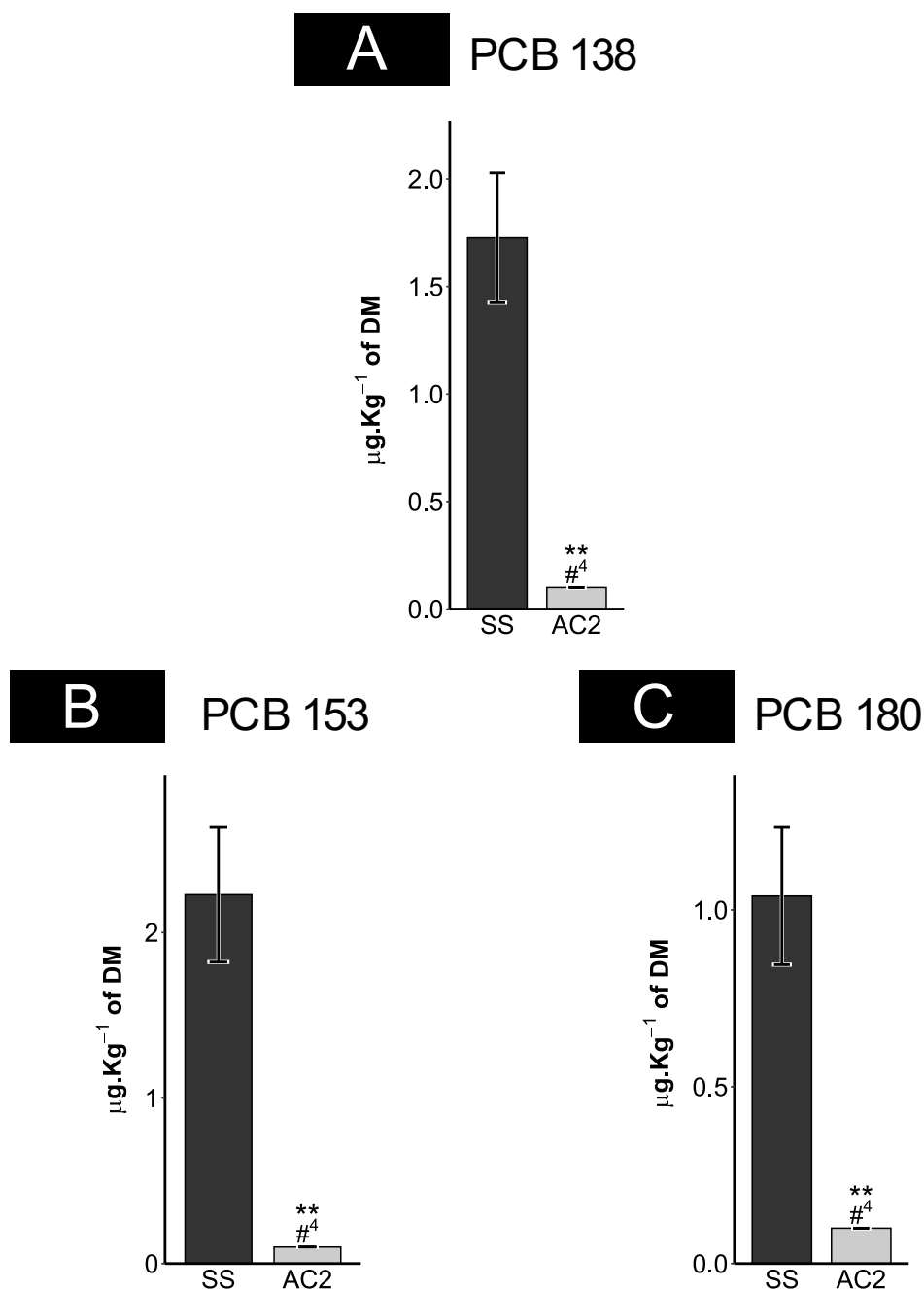


Figure 23 : *In vivo* concentrations of PCB 101, PCB 138, PCB 153 and PCB 180 present in St Cyprien soil

Values correspond to the mean $\pm$ SE (n=4) concentrations of (A) PCB 101, (B) PCB 138, (C) PCB 153 and (D) PCB 180 obtained through the *in vivo Cucurbita pepo* assay. Group mean values with superscript asterisks are statistically different from non-amended soil (SS) (0.05 : * > 0.01 : ** > 0.001 : ***) using a variance analysis and a Dunnett post-hoc test. Controls were not included in the tested dataset. Groups mean concentrations with different superscript letter (a, b) are statistically different (P<0.05) from each other using a complementary variance analysis followed by a Tukey post-hoc test on previously found significant groups using Dunnett's. #: Values below LOQs were replaced by the corresponding LOQ, superscript numbers indicate the number of replaced values.

4. Discussion

4.1. *In vitro* assessment of interactions between pollutants and carbonaceous materials

The environmental availability test was used to express the portion of the pollutant that is desorbed from the soil and available in the soil solution for interception and uptake by plant roots. Considering this test, overall, BCs were less effective than ACs in trapping PCBs due to their limited microporous and mesoporous surfaces. The efficiency was of the same order in both soils, suggesting that the physicochemical properties of the soils did not influence this efficiency and that the OECD artificial soil realistically mimics the behavior of natural soil. There was no impact of biochar type regardless of the PCB considered, suggesting that the nature of the biomass and pyrolysis temperature did not influence sequestration potential even though BC1 had a 10-fold lower specific surface area than the other two.

For AC materials, AC2 and AC3 were the most effective in reducing PCB concentrations given their larger specific surface area and mesoporous surface, while AC1 was less effective due to its granular shape. This result confirms that surface properties and textural characteristics impact the sorption properties of carbonaceous materials in contaminated soils (Delannoy *et al.*, 2018; Ranguin *et al.*, 2020, 2021; Rittenhouse *et al.*, 2014; Saito *et al.*, 2011). Regarding the type of pollutants, no difference could be shown in terms of sequestration efficiency by the different carbonaceous materials probably because the physicochemical properties related to adsorption in soil such as lipophilicity are of the same order (about $\log K_{ow}$ of 7).

4.2. Effect of plant on the interactions between pollutants and carbonaceous materials materialssessment of PCB sequestration by carbonaceous materials

The former environmental availability assay reflects the ability of BC and AC to increase pollutant sorption on these materials, but it did not consider plant physiological processes that may influence this interaction. Among plants, it is well known that the *Cucurbita* family accumulate considerable amounts of POPs in their shoots (Otani *et al.*, 2007). For this reason, *C. pepo* was chosen in this study because it highly extracts and accumulates POPs including PCB from contaminated soils (Low *et al.*, 2010; Lunney *et al.*, 2004; White, 2010; White *et al.*, 2006, 2003; Zeeb *et al.*, 2006). Plant is a major driver of pollutants availability through a variety of root functions such as uptake, exudation that can alter biogeochemical parameters of the soil (e.g., pH and redox potential, concentrations of pollutants, complexing or chelating

compounds) in the vicinity of the roots (Hinsinger *et al.*, 2006). Roots release protons, responsible of a substantial decrease of rhizosphere pH, that could in turn change the sorption of PCB congeners on soil substrate that is maximum between pH 6,5 and 7,5 (Adeyinka and Moodley, 2019). Root exudates like organic acids also play a great role on the sorption/desorption of pollutants from soil components and organo-mineral complexes and subsequently on their availability for plant uptake (Figure 24). The amendment of soil with citric acid that is strongly exuded in *Cucurbita pepo* ssp *pepo* allowed a significant increase of shoot PCB concentration (Gent *et al.*, 2005) probably due to PCB desorption (White *et al.*, 2006) and/or to root absorption of PCB via complexation (Zhang *et al.*, 2017). POPs are transported from roots to shoots via the xylem sap (Greenwood *et al.*, 2011; Mattina *et al.*, 2004; Goto *et al.*, 2019) and other transfer pathways to shoots are negligible such as direct soil contamination, atmospheric deposition and volatilization from soil and subsequent redeposition on shoots (Whitfield Åslund *et al.*, 2008). Our results showed that only the addition of activated carbons to the soil decreases significantly POPs transfer to shoot and thus their extraction from soil by *C. pepo* roots. Previous studies also showed a reduction of PCB concentration in *C. pepo* shoot tissue: 63% of PCB (Aroclor 1254) with 12.5% AC amendment (Langlois *et al.*, 2011) and 54% of PCB with 11.1% BC amendment (Denyes *et al.*, 2012). Furthermore, the addition of AC (0,1 and 0,23%; w/w) reduced from 73% to 98% of heptachlor epoxide in the shoot of winter squash (*Cucurbit maxima*) (Murano *et al.*, 2009). AC amendment (0.02 to 0.08%) also reduced up to 66% of the dieldrin concentration in cucumbers (*Cucumis sativus* L.) (Hilber *et al.*, 2009).

It may be hypothesized that reduction of PCB concentration in shoot tissue is due to the sorption of PCB into the surface of activated carbon, which prevent these molecules from being available in the soil pore water and absorbed into the root, and thus translocated from the root to shoot tissue. This assay involves the use of a sorbent phase acting as an infinite sink for pollutants. Concerning the *in vivo* assays, the present study used *C. pepo* as a model plant which extracts pollutants from the water solution and accumulates them in aerial parts.

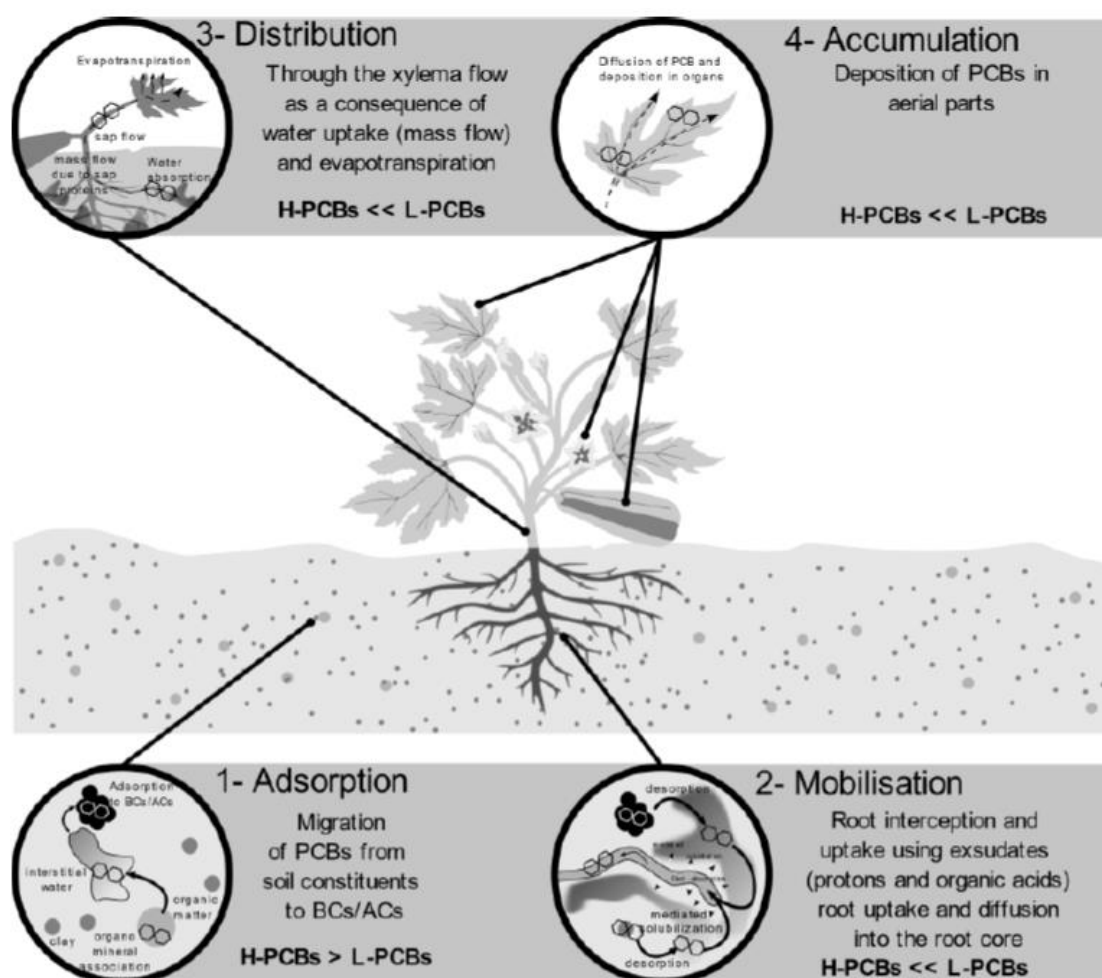


Figure 24 : *In vivo* processes leading to PCB contamination of *C. pepo* aerial parts.

Respective tendencies of each 322 category of PCBs (high weight NDL-PCBs – H-PCBs as PCB 180, 153 and 138 or Low weight NDL-PCBs – L-PCBs 323 as PCB 101) to follow each step were mentioned.

5. Conclusion

Sequestration strategy involving high carbonized material appeared to significantly reduce the transfer of NDL-PCBs to *Cucurbita pepo* aerial parts, appearing promising to ensure vegetable cultivation. However, no significant reduction of transfer was observed when BC was used, few when granular AC was amended, showing that only powdered AC may be suitable to that purpose. In that particular case, reduction levels above 90% have been observed from these particularly micro- and mesoporous media. Regardless of the type of soil, *in vivo* and *in vitro* experiments showed a noticeable similarity of responses leading to consider that (i) the congener effect (ii) the nature of the sequestering material were the main parameters playing

on the efficiency of such amendment strategy. The convenient *in vitro* assay showed interesting correlation needing to be further assessed to predict *in vivo* transfer to *Cucurbita pepo* plants. Such assay appears as a promising tool in the frame of testing before the *in situ* application of such materials.

Chapitre 5: CLD sequestration strategy by activated carbons in order to reduce transfer to zucchini and laying hens

Introduction

Dans ce chapitre, les 2 charbons activés sélectionnés ont été testés afin de mesurer leur potentiel de séquestration dans 2 sols contaminés naturellement à la CLD : andosol et nitisol. Les biotes choisis sont la courgette et la poule pondeuse. Ainsi, des essais de disponibilité chez les courgettes (mesure de transfert) et de biodisponibilité relative chez la poule pondeuse ont été réalisés dans ce chapitre. L'efficacité de la séquestration a été mesurée dans la partie aérienne de la courgette, ainsi qu'à partir du foie et d'œuf chez la poule.

Les résultats de ce chapitre sont en cours d'interprétation.

Article 4 : CLD sequestration strategy by activated carbons to reduce transfer to zucchini and laying hens

1. Introduction

Chlordecone (CLD), categorized as a group of persistent organic pollutants, is an organochlorine pesticide used in French West Indies to control the banana weevil *Cosmopolites sordidus* from 1972 to 1993. Although the application of CLD was banned, soils continue to remain contaminated with CLD due to its high affinity for organic matter (with K_{OC} in the range of 2.5 - 20 m³ kg⁻¹) (Cabidoche *et al.*, 2009). Consequently, biota such as vegetables can be contaminated (Clostre *et al.*, 2015, 2014), also reared animals due to their involuntary ingestion of soil (Collas *et al.*, 2019; Jurjanz *et al.*, 2020), which constitutes a major threat to human health because of the bioaccumulation of contaminants in the food chain. Among the vegetables, Cucurbitaceae plants like cucumber, zucchini and pumpkin, have shown their potential to accumulate significant amounts of organic pollutants from the soil (Goto *et al.*, 2019; Mattina *et al.*, 2004; White, 2000; Whitfield Åslund *et al.*, 2007) including CLD (Clostre *et al.*, 2014). Concerning reared animals, laying hens are exposed species as they may ingest up to 30 g of soil per day in nonoptimal rearing conditions (Jondreville *et al.*, 2010). After ingestion, contaminant is released from the soil and absorbed by laying hens (Fournier *et al.*, 2012a; Stephens *et al.*, 1995). In this frame, there is an urgent need to apply effective methods to remediate contaminated soils in order to decrease contaminants concentrations and reduce their bioavailability to biota. Traditional remediation techniques such as soil excavation and transport, incineration, solvent extraction or landfilling can be harmful to the environment, expensive and sometimes inefficient due to the large quantities of the contaminants in the soil (Gerhardt *et al.*, 2009). However, carbon amendments such as biochars and activated carbons (AC) have shown their potential to immobilize contaminants in sediments (Ghosh *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2021; Zimmerman *et al.*, 2004) and soils (Beesley *et al.*, 2011; Chai *et al.*, 2012; Hale *et al.*, 2012; Mamirova *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2009). Consequently, these amendments were able to reduce the availability of soil bound contaminants in Cucurbitaceae species (Denyes *et al.*, 2013, 2012; Hilber *et al.*, 2009a; Langlois *et al.*, 2011; Mandl and Lindner, 1999) as well as the relative bioavailability of soil bound CLD ingested by animals (Feidt *et al.*, *in press*, Delannoy *et al.*, 2020, 2018; Yehya *et al.*, 2017).

The current study was conducted to assess the ability of 2 different activated carbons to minimize the uptake of CLD from naturally Antilleans contaminated soils (andosol and nitisol) by *C.pepo* (zucchini) under greenhouse conditions as well as the reduction of relative bioavailability of CLD in laying hens.

2. Materials and methods

2.1. Site description and soil preparation

CLD contaminated soils were collected from 2 different contaminated sites in Martinique island, in the Antilles of the West Indies (France), around the Mount Pelée. The 2 sites were defined as: a) an andosol type (allophane clay); commune of Le Morne-Rouge; b) a nitisol type (halloysite clay); commune of Trinité. Soil samples were collected at a depth of 10-30 cm and were determined to have CLD concentrations of 1,626 mg kg⁻¹ and 4,906 mg kg⁻¹ for nitisol and andosol respectively. The chemical composition of each soil is presented in Table 10. Soils were sieved and homogenized with neither or one of the activated carbons (2% dry mass basis of whole soil) using mechanical technique. Then, soils were aged 5 months prior the following experiments.

Table 10 : Chemical composition of andosol and nitisol

	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	SI/Al	alkaline%
andosol	3,14	1.80	20.79	52.96	1.50	6.95	0.77	0.44	11.40	2.57	13.40
nitisol	0.77	1.19	27.78	45.33	0.62	2.96	1.25	0.49	19.30	1.64	5.52

2.2. Production of carbonaceous materials

2 commercial activated carbons were used in this study (References 5963.2 (CA1), 865.3 (CA2), ROTH Sochiel E.U.R.L., Lauterbourg, France)). BET Specific Surface Areas (SSA) as well as the the volume and pore size distribution were determined according to a method described elsewhere (El Wanny *et al.*, submitted).

2.3. Experimental design and sample collection for zucchini tissue

Zucchini (*C. pepo* ssp *pepo* Diamant) were sown in pots containing potting soil before being transplanted at the 1-leaf stage into pots containing each one 500 g of contaminated soils amended or not with activated carbons. Zucchini plants were grown in the greenhouse located at “Lycée horticole de Roville aux Chênes, Vosges” during 12 weeks before being harvested. Limited amounts of soils in each pot did not allow the growth of fruits. Following plant harvest, shoots were collected, weighed and frozen at 20 °C until analysis.

2.4. Experimental design and sample collection for laying hens tissue

This experiment was carried out in the animal facility of the platform Bio-DA (Université de Lorraine, Vandœuvre-les-Nancy France). Forty-eight 12-week-old laying hens (n=4 per treatment) from Couvoir de la Solitude (Bréchaumont, France) were involved in this experiment. A 10-day acclimation period was applied prior to the start of the 20-day exposure one (Day 1 to Day 20). During the exposure period, animals were individually weighed once a week and fed daily 80 g of pellets per 1,7Kg of BW containing 10% of the soil that corresponds to their treatment. The animals were afterwards kept in individual compartments for 3h in order to ensure the correctness of the exposure dose, prior to the distribution of a 40 g standard uncontaminated ration provided from C.A.L (Cooperative Agricole Lorraine, Ville-en-Vermois, France). The temperature was kept at 22–24°C all along this experimental part.

From the 18th to the 20th day of exposure, eggs were collected and yolks were pooled. After the 20-day exposure period, the laying hens were anaesthetized by electronarcosis followed by immediate exsanguination in order to collect liver. All these samples were chopped and stored at –20 °C.

2.5. Analytical procedure

Plant shoot samples were weighted before being dried at 35 °C during 72 hours. After drying, samples were reweighted in order to determine the dry matter or the content water at 35 °C and had from 2 to 4 g. Then, shoot samples were extracted by pressurized liquid extraction (PLE). Concerning liver and egg yolks samples, quantification of CLD was performed on a purified extract of the biological matrices using Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

(LC-MS/MS). The validated method LSA-INS-016 was used in the Departmental Analytical Laboratory of Morbihan (LABOCEA, Quimper, France). Protocol was extensively described elsewhere (Yehya *et al.*, 2017). Values below LOQ were replaced by LOQ values in the data set.

2.6. Statistical analyses

All analyses were carried out using R software (version 4.0.2, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria). In order to assess the impact ACs on pollutant concentrations in tissues, the ANOVA procedure followed by the Tukey–Kramer post-hoc test (using the package agricolae, Mendiburu 2020, version 1.3.3) were used. Differences were considered significant at $P < 0.05$.

2.6.1. Relative bioavailability (RBA) estimates calculation

For each pollutant, relative bioavailability factors were calculated as the ratio of each pollutant's concentration in eggs or in liver from each soil compared to the control: the SS soil. This method was adapted from a previously described method (Delannoy *et al.*, 2014b; J. Wittsiepe *et al.*, 2007). A linear dose response is a prerequisite for using this method (Littell *et al.*, 1997). This linearity was previously proven for CLD (Jondreville *et al.*, 2013b) and PCBs (Fournier *et al.*, 2012b) in laying hens. Each laying hen was considered as an experimental unit. Statistical analyses were carried out using R (version 4.0.2, R Foundation for Statistical Computing) on RBA values. Then, a 95% confidence interval of RBA was calculated according to Student's Law based on our experimental conditions.

3. Results and discussion

3.1. CLD concentrations in *C. pepo*

In this study, *C. pepo* was chosen to study the transfer of CLD and also the effect of activated carbon of this transfer because it has been largely documented as an efficient species at phytoextracting organic pollutants from soil (Chhikara *et al.*, 2010; Greenwood *et al.*, 2011; Lunney *et al.*, 2010; Zeeb *et al.*, 2006). Studies have shown that this species can accumulate large amounts of pollutants in their shoots (Murano *et al.*, 2009; Otani *et al.*, 2007). As expected, shoot tissue of *C. pepo* considerable amounts of CLD in the two control soils (*cf* figure 25). In shoots, bioconcentration factors ($BCFs = [CLD]_{shoot}/[CLD]_{soil}$) of CLD were on

average 2 and 8 in andosol and nitisol, respectively. In fact, plants are less contaminated where grown on allophanic soils (andosol) than when grown on non-allophanic soils (nitisol), due to their higher organic carbon contents and the fractal microstructure of their peculiar clay (Clostre *et al.*, 2015; Woignier *et al.*, 2012). Our results are in agreement with those of Clostre *et al.* (2014) who found that BCFs factors in zucchini root were 2,33 and 7,56 when grown on andosol and nitisol respectively.

On the other hand, the addition of activated carbon significantly reduced CLD concentration in shoots in the two contaminated soils. The CLD concentration in shoot decreased by 90% ($P < 0.05$) with activated carbon amendment.

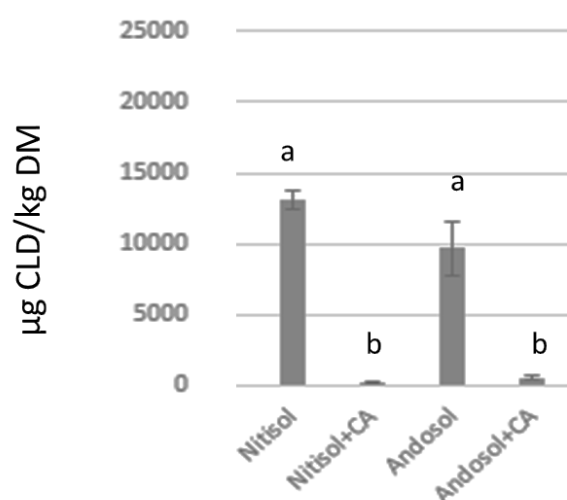


Figure 25 : Concentrations of CLD in plant shoots

3.2. CLD concentrations in laying hens' tissues

In the nitisol, CLD concentrations from amended soils were reduced by 35% in liver (mean, significant) and 31% in egg yolks. Similar results were obtained for andosol with respectively reduction of 36% and 33% for the liver and egg yolks (mean, significant) (*cf* figure 26).

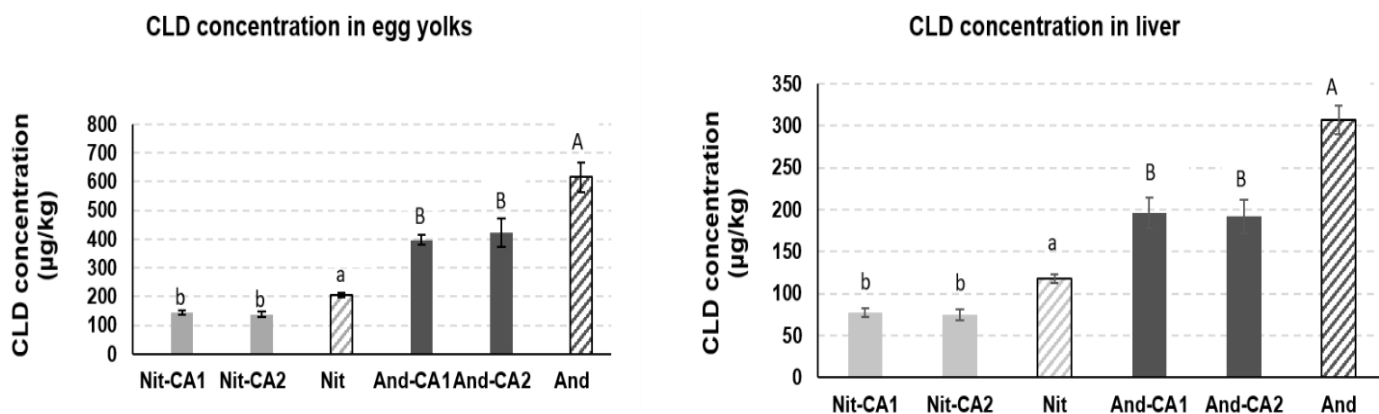


Figure 26 : Concentration of CLD in biological matrices

In order to assess more precisely the impact soil amendments with activated carbons on the exposure of laying hens, relative availability factors were calculated as well as their 95% interval confidence (n=4) and were presented in table 11.

Table 11 : Relative bioavailability factors of CLD in biological matrices (% and 95% confidence interval)

	Egg yolks		Liver	
	AC 1	AC 2	AC 1	AC 2
Andosol	64% [56% - 73%]	69% [43% - 94%]	64% [44% - 83%]	63% [41% - 84%]
Nitisol	71% [60% - 81%]	68% [51% - 84%]	66% [50% - 81%]	63% [45% - 82%]

This study shows that application of AC is a promising technology for CLD immobilization in CLD naturally contaminated soils. AC reduced significantly the bioavailability and the availability of CLD to laying hens and plants respectively.

In plants, AC might trap the CLD molecules on the inner pore wall surfaces, which lead to reduce the amount of CLD in the soil available for absorption by the roots, which in turn reduce translocation from the root to the shoot tissue, as the plants accumulate hydrophobic contaminants via uptake and translocation from the roots (Whitfield Åslund *et al.*, 2007).

Previous studies also demonstrated the reduction of concentrations in Cucurbitaceae tissues by activated carbons and biochars (Denyes *et al.*, 2013, 2012; Hilber *et al.*, 2009a; Langlois *et al.*, 2011; Mandl and Lindner, 1999).

In laying hens, activated carbons binds tightly halogenated compounds present in soil (Ahmad *et al.*, 2014), which in turn, leads to limitation of CLD desorption in the digestive chyme (Delannoy *et al.*, 2014). This process called « physical trapping » is a limiting step towards uptake of CLD by animals. This result is in line with previous observations on swine and goats (Feidt *et al. in press*; Delannoy *et al.*, 2018; Yehya *et al.*, 2017).

4. Conclusion

AC efficiently reduced transfer of CLD from naturally contaminated soils to plants and laying hens. In our knowledge this is the first work to demonstrate the efficiency of activated carbon amendments on the reduction of the transfer of CLD to *Cucurbita* species. Thus, future work should focus on field applications of activated carbons.

Chapitre 6 : Discussion générale

Dans le cadre des travaux de cette thèse, l'efficacité des matrices carbonées à séquestrer les contaminants organochlorés du sol a été évaluée, suivant plusieurs modalités de séquestration et suivant des approches *in vitro* et *in vivo* complémentaires. Dans cette partie de discussion générale nous aborderons l'impact des caractéristiques poreuses des matrices carbonées sur leur potentiel de séquestration, l'effet de la composition du sol sur cette stratégie de complémentarité des tests utilisés, et enfin les perspectives d'une application de terrain d'une telle stratégie indiquant la faisabilité de l'application de matières carbonées à grande échelle.

1. Impact des caractéristiques des matrices carbonées

Les amendements des zones contaminées en charbons actifs et biochars sont des techniques envisagées dans de nombreux pays permettant de diminuer la quantité de contaminants tout en piégeant ces derniers à l'intérieur des pores des matrices carbonées. Or les biochars utilisés au cours des expérimentations de cette thèse ont été globalement peu efficaces voir inefficaces pour séquestrer les contaminants étudiés. Ceci peut être attribué à plusieurs raisons. Comme déjà discuté dans la partie bibliographique, les caractéristiques de porosité jouent un rôle important dans l'interprétation de ces résultats. Ainsi, les biochars, disposant des caractéristiques poreuses moins importantes que celles des charbons actifs, par conséquent sont moins efficaces quant à la réduction du transfert des contaminants dans les différents tests utilisés. Ceci est dû à l'obstruction des pores par de la matière organique non pyrolysée, rendant ainsi les pores inaccessibles à la pénétration de contaminants et à leur piégeage par la suite. D'après la littérature, les biochars sont souvent considérés comme efficaces pour la séquestration de contaminants polaires tels que pesticides ou éléments traces métalliques (ETM). Ainsi par exemple, l'adsorption de composés hydrophiles par des biochars activés à base pailles de blé était la plus élevée parmi d'autres biochars (Kozyatnyk *et al.*, 2021). Ces biochars possèdent en effet à leurs surfaces des domaines inorganiques résiduelles provenant de cendres qui sont hydrophiles et ont des groupes fonctionnels plus polaires (Kozyatnyk *et al.*, 2021), ce qui leur crée une plus grande affinité envers les composés hydrophiles (Tan *et al.*, 2015). Nos travaux portant sur des composés au log K_{ow} supérieur ou égal à 4,5, ces interactions ne sont pas significatives ; la surface spécifique réduite comme le volume réduit en méso et micropores des biochars est un obstacle à la pénétration des contaminants d'intérêt, limitant leur adsorption sur les parois hydrophobes de la matrice. Il semblerait que, par ailleurs, la

surface macroporeuse joue un rôle négligeable dans la diminution du transfert. L'activation des biochars permet l'élimination de ces résidus non pyrolysés et augmente ainsi l'accessibilité des pores aux contaminants. La taille des pores doit également correspondre à la taille de la molécule à piéger. Par ailleurs, concernant les charbons actifs, les formes poudreuses ont montré une meilleure capacité d'absorption de contaminants que les formes granuleuses, offrant une plus grande surface d'échange avec les contaminants et se mélangeant d'une manière intime au sol. Ces résultats confirment ceux déjà obtenus lors des essais sur sols (Hale *et al.*, 2012) et aussi sur les sédiments (Zimmerman *et al.*, 2005).

Dans certains cas, les caractéristiques poreuses étaient insuffisantes pour interpréter les résultats obtenus ; les groupements fonctionnels peuvent également jouer un rôle dans l'adsorption des contaminants.

2. Impact des propriétés des molécules ainsi de la méthode d'évaluation utilisée sur la séquestration des contaminants par les matrices carbonées

L'efficacité de la stratégie de séquestration ne dépend pas seulement des caractéristiques des matrices carbonées, mais aussi des caractéristiques des molécules à séquestrer et l'adaptation des propriétés des molécules avec celles des matrices carbonées, ainsi que du biote cible du transfert ou de la méthode d'évaluation.

Ainsi, à l'issue de l'interprétation des résultats obtenus lors de l'évaluation de la biodisponibilité relative des POP chez la poule pondeuse, il est apparu que les caractéristiques des polluants jouent un rôle prépondérant sur leur adsorption à la surface des matrices carbonées et leur piégeage dans les pores. Le $\log K_{ow}$, la masse molaire, le rayon de projection minimum sont des facteurs explicatifs des taux de transfert de polluants obtenus, avec le $\log K_{ow}$ étant considéré la caractéristique principale corrélée positivement à la sorption des contaminants sur les matières carbonées. Ces facteurs sont négativement liés aux niveaux de biodisponibilité. L'effet de planéité est également une caractéristique explicative de ce transfert. Il est apparu que le transfert de molécules planaires (PCDD/F et PCB-DL planaires) est bien inférieur à celui des molécules non planaires (PCB-NDL et CLD).

Toutefois, cet ordre diffère selon les autres tests. Ainsi par exemple, les dioxines et furanes et le PCB 77 ont présenté des valeurs inférieures aux limites de quantification lors d'essais de disponibilité environnementale et de disponibilité chez les végétaux (courgette). La CLD a mieux répondu à la stratégie de séquestration que les PCB-NDL lors de ces 2 types d'essais.

Ainsi, d'une manière globale, pour les différents tests, l'efficacité de séquestration des molécules a été classée ainsi dans l'ordre suivant : dioxines/furanes* > PCB-DL* = CLD > PCB-NDL.

*: uniquement pour les résultats obtenus lors d'essais chez les poules pondeuses

D'autre part, en comparant la stratégie de séquestration lors des différents tests, pour une même matrice et un même congénère, nous pouvons établir la hiérarchie suivante : disponibilité environnementale $\geq$ disponibilité chez les végétaux $\gg$ biodisponibilité relative chez la poule pondeuse.

Ainsi, il est important de souligner que nos perspectives sur les notions de disponibilité environnementale, bioaccessibilité et biodisponibilité pourraient également influencer l'interprétation des résultats que nous avons obtenus. Selon les scénarios décrits par Yu *et al.* (2018), deux types d'évaluation des risques peuvent être adaptés en fonction des récepteurs : évaluation des risques écologiques ou environnementaux (ERE) et évaluation des risques sanitaires pour l'Homme (ERSH). Les récepteurs concernés dans l'évaluation des risques écologiques sont généralement des organismes terricoles tels que les micro-organismes, les invertébrés terrestres et les plantes. Comme décrit précédemment dans la partie bibliographique, la disponibilité environnementale est la quantité totale d'un contaminant qui se désorbe de la matrice de sol et est disponible aux organismes terricoles ; la bioaccessibilité est la quantité d'un contaminant qui se dissout dans la solution du sol et susceptible de traverser les membranes des récepteurs, la biodisponibilité orale quant à elle, est la quantité totale d'un contaminant qui traverse la membrane intestinale des organismes. Ainsi, la fraction biodisponible est conceptuellement une fraction issue de la disponibilité environnementale. Concernant l'évaluation des risques sanitaires pour l'Homme, l'ingestion involontaire de sol contaminé ou de denrées alimentaires contaminées sont des voies d'exposition comme déjà décrit. Cependant, les environnements dans lesquels les contaminants organiques sont libérés des sols peuvent différer par rapport aux récepteurs. En effet, la désorption des contaminants dans les scénarios ERSH se diffère de celui des scénarios ERE. Dans les scénarios ERE, les contaminants se désorbent du sol vers l'eau, dans le cas du test de disponibilité environnementale ainsi que le test de disponibilité chez les végétaux, tandis que dans la biodisponibilité orale et donc les scénarios ERSH, les contaminants sont libérés du sol vers le liquide gastro-intestinal, qui a des propriétés très différentes de celle de la solution du sol, comme les compositions chimiques, le pH et la température et varient dynamiquement tout au

long du transit. À titre illustratif, dans les travaux menés durant cette thèse, dans le cas des animaux, deux phénomènes différents ont lieu lors de la désorption des contaminants. Le premier est la déstructuration du sol lors du transit, liée à une première agression physique dans le gésier de la poule ou l'estomac du porcelet, puis à une agression chimique par le pH stomacal inférieur à 5. Cet effet n'existe pas lors de l'interaction du sol avec les courgettes et diffère également du test de disponibilité où seules l'eau et l'agitation constituent un facteur de déstabilisation de la structure du sol. Le deuxième phénomène est l'effet des micelles libérées au début de l'intestin grêle qui comportent une phase lipophile encapsulée dans une paroi par organisation de la phase polaire de phospholipides et acides gras biliaires vers l'extérieur et de la phase hydrophobe vers l'extérieur. Les contaminants étudiés du fait d'un $\log K_{ow}$ supérieur à 4 ont une bonne capacité à pénétrer cette bicouche pour migrer au cœur de la micelle. Celle-ci joue alors le rôle de vecteur vers la membrane intestinale favorisant l'absorption des contaminants (Delannoy *et al.*, 2014a). Ces micelles provoquent donc une élévation de la solubilité dans le chyme intestinal, que l'on qualifie d'apparente, car elle ne se réfère plus à la solubilité dans l'eau stricto sensu, mais dans une phase aqueuse complexe. Le modèle biotique animal peut donc être considéré comme un modèle agressif vis-à-vis d'une stratégie de séquestration des contaminants. Ces éléments permettraient d'expliquer des réductions plus faibles chez les animaux que dans les autres tests utilisés.

Par conséquent, la sélection du scénario d'évaluation des risques (c'est-à-dire l'ERA ou ERSH) aura un impact « artificiel » sur la biodisponibilité et la disponibilité des contaminants finalement déterminés. La figure 27 ci-dessous résume les outils de mesure de la stratégie d'amendement : les différents tests impliqués dans l'évaluation des risques écotoxicologique et sanitaire.

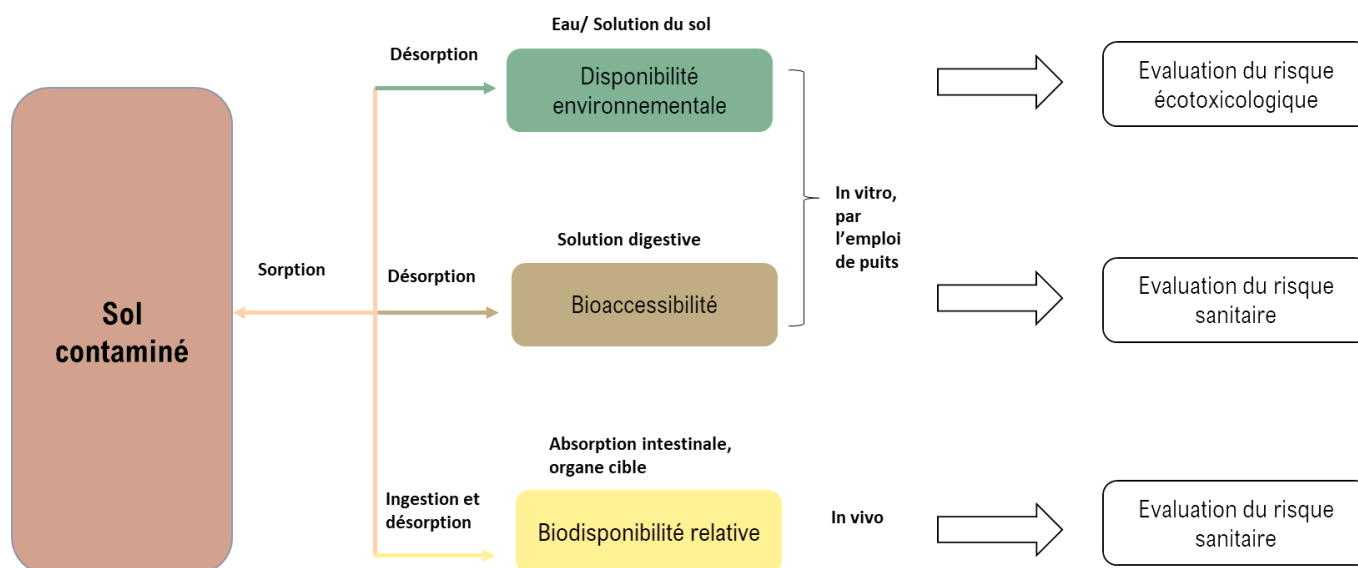


Figure 27 : Intégration de la disponibilité environnementale, la bioaccessibilité et la biodisponibilité relative dans l'évaluation des risques écotoxicologique et sanitaire
(adapté de Yu et al., 2018)

3. Effet de la nature et de la composition du sol sur la rétention des contaminants

Dans le but de couvrir une situation réaliste en termes de disponibilité de contaminants, le choix s'est orienté sur l'utilisation de sols naturellement contaminés ou alors de sols artificiellement contaminés présentant des teneurs proches à ceux trouvés naturellement.

Dans le cas du sol contaminé artificiellement, l'ajout de la matière organique endogène standardisée (tourbe de sphaigne) permet d'évaluer la capacité de la matrice carbonée dans des conditions estimées comme limitantes, c'est-à-dire l'adsorption sur la matrice carbonée nécessitera un décrochage préalable de ces polluants de cette phase organique. Dans un tel cas, le potentiel de séquestration dans un sol artificiel attendu est supérieur à celui d'un sol naturel en raison de la présence de la matière organique qui joue un rôle dans la rétention des contaminants et réduire le transfert des polluants organochlorés à l'animal (Delannoy *et al.*, 2014b). Le choix de cette MO en lien avec le protocole OCDE apporte une certaine subjectivité car par sa qualité elle peut s'éloigner des propriétés de la MO endogène des sols naturels sur lesquels l'amendement est envisagé. Son avantage est d'assurer une répétabilité et inter-comparabilité entre les tests. La séquestration de la chlordécone a été plus efficace dans les deux sols naturels testés (andosol et nitisol) qu'avec le sol artificiel de type OCDE. Ceci montre que l'ajout de charbon actif a bien généré une migration du contaminant depuis la matière organique

endogène vers la matrice séquestrant exogène, le phénomène de compétition se déroulant donc largement entre la matrice exogène et endogène. La composition du sol artificiel s'éloigne des processus à l'œuvre dans un sol naturel. Il est fort probable que les interactions entre la MO et l'argile ne reproduisent pas fidèlement le complexe argilo-humique d'un sol naturel. Dans notre cas, une réduction significative de disponibilité ou biodisponibilité observée sur ce sol artificiel serait a minima observée sur un sol naturel. Ce sol artificiel est donc un outil intéressant pour comparer l'efficacité de matrices carbonées entre elles mais le résultat ne peut pas être directement extrapolé à un ou à des sols naturels. Ceci montre l'intérêt de la complémentarité entre les deux approches.

4. Évaluation environnementale et économique suite à l'application de charbons actifs et de biochars sur sol à grande échelle et défis

Les techniques de remédiation de sol pollués employés traditionnellement comme l'excavation et le transport, le traitement hors site par extraction par solvant, la désorption thermique, l'incinération ou mise en décharge peuvent être nuisibles à l'environnement, coûteux, et dans certains cas inefficaces à cause de la contamination importante de sols (Gerhardt *et al.*, 2009). Dans ce cadre, le recours à l'utilisation de matrices carbonées comme stratégie de remédiation pourrait être une alternative aux méthodes de remédiation employées traditionnellement. Cependant, il serait nécessaire d'évaluer les impacts environnementaux et économiques suite à l'application de cette stratégie d'amendement. Dans 3 scénarios différents, Papageorgiou *et al.* (2021) ont comparé les effets environnementaux résultants de 2 différentes stratégies d'amendement de sol en biochar, la première sur site et l'autre hors site, à une troisième méthode qui consiste à l'enlèvement de la terre. L'amendement du sol en biochar apporte des réductions importantes d'émissions de gaz à effets de serre par comparaison à la méthode de l'enlèvement de la terre. Aussi, sur 100 années, l'amendement de sols en biochars est plus efficient sur le lessivage de certains contaminants (métaux et HAP) que l'excavation. La stratégie d'amendement appliquée directement sur site s'est avérée la plus efficace économiquement du fait de la réduction de carburant nécessaire au transport et des matériaux de remblai (Papageorgiou *et al.*, 2021). Ce qui confirme que la stratégie utilisée au cours de nos expérimentations peut être envisagée d'un point de vue économique et environnemental.

D'un autre point de vue, concernant le « coût », l'application de biochar ou charbon activé à grande échelle sur le terrain peut constituer un obstacle à cause du prix des matrices carbonées. Les charbons actifs, suite à leur activation, sont plus chers que les biochars. Ceci encourage l'utilisation des biochars plutôt que les charbons actifs. Or dans nos expérimentations, d'une manière globale les biochars étaient peu efficaces voir inefficaces quant à la séquestration des différents contaminants et la réduction du transfert. Des techniques complémentaires pour la préparation d'un biochar « idéal » peuvent être envisagées. Par exemple, le biochar de sargasse pyrolysé durant 3 heures utilisé dans les expérimentations de Ranguin *et al.* (2021) a pu avoir des caractéristiques poreuses plus importantes que celles des charbons activés issus de la même matière première et a pu ainsi réduire la disponibilité environnementale de la CLD dans des sols contaminés naturellement (nitisol) et artificiellement. Même si le temps de pyrolyse est plus long et semble plus coûteux, ceci demeure moins cher que l'activation physique ou chimique d'un biochar. Ceci permet aussi de se débarrasser de la sargasse, algue invasive couvrant les plages en Guadeloupe, et dont la décomposition en sulfure d'hydrogène et gaz d'ammoniac cause des effets néfastes sur la santé, ce qui permet de valoriser ce type de déchets présents gratuitement. Aussi, pour améliorer l'efficacité d'un biochar, la combinaison d'un biochar avec d'autres adsorbants ou d'autres matériaux de dégradation ou d'organismes pourrait être une technique envisageable et de faible coût (Anae *et al.*, 2021).

Concernant l'utilisation de charbons actifs comme matrice d'amendement à grande échelle, la proposition de Saito *et al.* (2011) paraît faisable. En effet, puisque l'efficacité de charbon actif possédant une surface spécifique élevée et de petites particules une fois amendé sur un sol contaminé continuera à prendre effet sur 4 années successives, donc sur 1 an, le prix de charbon actif acheté sera divisé par 4, ce qui n'est pas trop cher et est acceptable pour les agriculteurs de concombres dans les champs contaminés à la dieldrine.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de cette thèse ont permis de montrer que l'amendement de sols par des matières carbonées représente une stratégie intéressante pour réduire considérablement le transfert des POP halogénés aux animaux ainsi qu'aux végétaux.

Les résultats dans l'ensemble ont montré que l'efficacité de la séquestration dépend : (i) des propriétés de la matrice, (ii) propriétés du contaminant et (iii) le biote cible ou l'outil d'évaluation.

Ainsi, la stratégie de séquestration par l'emploi de biochars a été testée pour tenter d'abaisser les coûts d'une éventuelle stratégie de remédiation par séquestration, elle s'est avérée pas ou peu efficace. À l'opposé des biochars, les charbons activés dans la plupart des cas ont montré une forte capacité à séquestrer les différentes molécules étudiées. Ceci a été démontré pour les différents essais (disponibilité environnementale, bioaccessibilité, transfert vers la courgette, biodisponibilité relative pour le porcelet et la poule pondeuse). Les surfaces micro- et mésoporeuses des matrices carbonées sont apparues comme des facteurs expliquant ces résultats. D'autres facteurs comme la granulométrie, les groupements chimiques de surface, la taille des pores pourront aussi expliquer l'efficacité de séquestration.

Le test de biodisponibilité relative a présenté les taux de réduction les plus faibles parmi les autres tests, dû aux phénomènes physiologiques de l'animal et la présence de micelles dans le tractus intestinal ce qui augmente la solubilité apparente du contaminant qui sera par la suite absorbé.

Concernant la molécule à séquestrer, ses caractéristiques chimiques telles que la masse molaire, le log K_{ow} et le rayon de projection minimal ainsi la coplanarité sont apparues des facteurs explicatifs de la stratégie de séquestration.

De ce fait, l'utilisation de plusieurs matrices de séquestration pourrait être envisagée afin de fournir à chacune un milieu favorable à son piégeage physique ou à une liaison chimique vis-à-vis du contaminant, du fait que la contamination des sols résulte souvent d'un complexe de contaminants.

Aussi, nos travaux ont montré que la stratégie de séquestration est apte à réduire significativement le transfert de polluants à partir de sites contaminés naturellement. Ce potentiel de réduction est utile en termes de réduction du risque écotoxicologique ainsi que le risque de sécurité humaine. Par conséquent, la remédiation de sols contaminés à l'échelle du terrain pourrait être envisagée. L'utilisation des matières premières locales en tant que matières

carbonées représenterait une stratégie intéressante à mettre en œuvre. Cependant il ne faut pas faire abstraction de la complexité des mécanismes impliqués, comme coût, effets secondaires de matrices, pérennité attendue.

Dans les travaux de cette thèse nous avons eu recours à l'évaluation de l'efficacité de séquestration par des tests *in vitro* ainsi que des tests *in vivo*. Ces derniers étant coûteux, le recours à des tests *in vitro* peuvent suffire en fonction de l'objectif de remédiation. À titre d'exemple, le test de bioaccessibilité mime les conditions physico-chimiques digestives, par l'emploi de substances de désorption avec des puits. La réponse apportée par ce test pourrait être considérée comme pertinente. Cependant, une validation des résultats obtenus *in vitro* par des tests *in vivo* lors de nos expérimentations était nécessaire afin de répondre à l'enjeu consistant à réduire le risque présent dans les denrées animales.

Références bibliographiques

- Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.-K., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* 118, 536–544.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99, 19–33.
- Ahmad, R., Nelson, P.N., Kookana, R.S., 2006. The molecular composition of soil organic matter as determined by ^{13}C NMR and elemental analyses and correlation with pesticide sorption. *Eur. J. Soil Sci.* 57, 883–893.
- Adeyinka, G.C and Moodley, B., 2019. Kinetic and Thermodynamic Studies on Partitioning of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) between Aqueous solution and Modeled Individual Soil Particle Grain Sizes. *J. Environ. Sci.* 76, 100–110.
- Alcock, R.E., Gemmill, R., Jones, K.C., 1999. Improvements to the UK PCDD/F and PCB atmospheric emission inventory following an emissions measurement programme. *Chemosphere* 38, 759–770.
- Amutova, F., Delannoy, M., Baubekova, A., Konuspayeva, G., Jurjanz, S., 2021. Transfer of persistent organic pollutants in food of animal origin – Meta-analysis of published data. *Chemosphere* 262, 128351.
- Anae, J., Ahmad, N., Kumar, V., Thakur, V.K., Gutierrez, T., Yang, X.J., Cai, C., Yang, Z., Coulon, F., 2021. Recent advances in biochar engineering for soil contaminated with complex chemical mixtures: Remediation strategies and future perspectives. *Sci. Total Environ.* 767, 144351.
- ANSES, 2019. Exposition aux poussières sédimentées dans les environnements intérieurs (Avis de l'ANSES), Rapport d'expertise collective. ANSES, Maisons-Alfort, France.
- ANSES, 2018. Recherche de chlordécone dans la graisse périrénale, le foie et le muscle de bovins en Martinique et Guadeloupe (TRIPLET) (Rapport de synthèse No. PBM / 2017 / 03).
- ANSES, 2017. Exposition des consommateurs des Antilles au chlordécone, résultats de l'étude Kannari.
- Arsène, M.-A., Bilba, K., Savastano Junior, H., Ghavami, K., 2013. Treatments of nonwood plant fibres used as reinforcement in composite materials. *Mater. Res.* 16, 903–923.
- Bacci, E., Franchi, A., Bensi, L., Gaggi, C., 1994. Pesticides and groundwater quality protection. *Environ Sci & Pollut Res.* 1, 94–97.
- BBodSchV, 1999. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. (No. 1554), BGBl.
- Becker, G.H., Meyer, J., Necheles, H., 1950. Fat Absorption in Young and Old Age. *Gastroenterology* 14, 80–92.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environ. Pollut.* 159, 3269–3282.
- Behazin, E., Ogunsona, E., Rodriguez-Urbe, A., Mohanty, A.K., Misra, M., Anyia, A.O., 2015. Mechanical, Chemical, and Physical Properties of Wood and Perennial Grass Biochars for Possible Composite Application. *BioResources* 11, 1334–1348.
- Bourke, J., Harris, M.M., Fushimi, C., Dowaki, K., Nunoura, T., Antal Jr., M.J., 2007. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 5954–5967.
- Bouveret, C., Rychen, G., Lerch, S., Jondreville, C., Feidt, C., 2013. Relative Bioavailability of Tropical Volcanic Soil-Bound Chlordécone in Piglets. *J. Agric. Food Chem.* 61, 9269–9274.

- Boyd, S.A., Sallach, J.B., Zhang, Y., Crawford, R., Li, H., Johnston, C.T., Teppen, B.J., Kaminski, N.E., 2017. Sequestration of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo- *p* -dioxin by activated carbon eliminates bioavailability and the suppression of immune function in mice: Activated carbon eliminates TCDD bioavailability. *Environ. Toxicol. Chem.* 36, 2671–2678.
- Brändli, R.C., Hartnik, T., Henriksen, T., Cornelissen, G., 2008. Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil. *Chemosphere* 73, 1805–1810.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Budinsky, R.A., Rowlands, J.C., Casteel, S., Fent, G., Cushing, C.A., Newsted, J., Giesy, J.P., Ruby, M.V., Aylward, L.L., 2008. A pilot study of oral bioavailability of dioxins and furans from contaminated soils: Impact of differential hepatic enzyme activity and species differences. *Chemosphere* 70, 1774–1786.
- Cabidoche, Y. -M., Achard, R., Cattani, P., Clermont-Dauphin, C., Massat, F., Sansoulet, J., 2009. Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: A simple leaching model accounts for current residue. *Environ. Pollut., Special Issue Section: Ozone and Mediterranean Ecology: Plants, People, Problems* 157, 1697–1705.
- Cao, X., Ma, L., Gao, B., Harris, W., 2009. Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3285–3291.
- Chai, Y., Currie, R.J., Davis, J.W., Wilken, M., Martin, G.D., Fishman, V.N., Ghosh, U., 2012. Effectiveness of Activated Carbon and Biochar in Reducing the Availability of Polychlorinated Dibenzo- *p* -dioxins/Dibenzofurans in Soils. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1035–1043.
- Chen, B., Chen, Z., 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere* 76, 127–133.
- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., 2008. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5137–5143.
- Chen, Y., Juhasz, A., Li, H., Li, C., Ma, L.Q., Cui, X., 2020. The Influence of Food on the In Vivo Bioavailability of DDT and Its Metabolites in Soil. *Environ. Sci. Technol.* 54, 5003–5010.
- Chen, Z., Chen, B., Chiou, C.T., 2012. Fast and Slow Rates of Naphthalene Sorption to Biochars Produced at Different Temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11104–11111.
- Chevallier, M.L., Della-Negra, O., Chaussonnerie, S., Barbance, A., Muselet, D., Lagarde, F., Darii, E., Ugarte, E., Lescop, E., Fonknechten, N., Weissenbach, J., Woignier, T., Gallard, J.-F., Vuilleumier, S., Imfeld, G., Le Paslier, D., Saaidi, P.-L., 2019. Natural Chlordecone Degradation Revealed by Numerous Transformation Products Characterized in Key French West Indies Environmental Compartments. *Environ. Sci. Technol.* 53, 6133–6143.
- Chhikara, S., Paulose, B., White, J.C., Dhankher, O.P., 2010. Understanding the Physiological and Molecular Mechanism of Persistent Organic Pollutant Uptake and Detoxification in Cucurbit Species (Zucchini and Squash). *Environ. Sci. Technol.* 44, 7295–7301.
- Chiou, P.W.S., Chen, K.L., Yu, B., 1997. Effects of roxarsone on performance, toxicity, tissue accumulation and residue of eggs and excreta in laying hens. *J. Sci. Food Agric.* 74, 229–236.
- Clostre, F., Letourmy, P., Lesueur-Jannoyer, M., 2017. Effect of home food processing on chlordecone (organochlorine) content in vegetables. *Sci Total Environ.* 490, 1044–1050.

- Clostre, F., Cattan, P., Gaude, J.-M., Carles, C., Letourmy, P., Lesueur-Jannoyer, M., 2015. Comparative fate of an organochlorine, chlordecone, and a related compound, chlordecone-5b-hydro, in soils and plants. *Sci. Total Environ.* 532, 292–300.
- Clostre, F., Letourmy, P., Turpin, B., Carles, C., Lesueur-Jannoyer, M., 2014. Soil Type and Growing Conditions Influence Uptake and Translocation of Organochlorine (Chlordecone) by Cucurbitaceae Species. *Water Air Soil Pollut.* 225, 2153.
- 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.
- Collas, C., Mahieu, M., Tricheur, A., Crini, N., Badot, P.-M., Archimède, H., Rychen, G., Feidt, C., Jurjanz, S., 2019. Cattle exposure to chlordecone through soil intake. The case-study of tropical grazing practices in the French West Indies. *Sci. Total Environ.* 668, 161–170.
- Collins, C.D., Craggs, M., Garcia-Alcega, S., Kademoglou, K., Lowe, S., 2015. ‘Towards a unified approach for the determination of the bioaccessibility of organic pollutants.’ *Environ. Int.* 78, 24–31.
- Collins, C.D., Mosquera-Vazquez, M., Gomez-Eyles, J.L., Mayer, P., Gouliarmou, V., Blum, F., 2013. Is there sufficient ‘sink’ in current bioaccessibility determinations of organic pollutants in soils? *Environ. Pollut.* 181, 128–132.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., van Noort, P.C.M., 2005. Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6881–6895.
- 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., Cordier, S., 2012. Cognitive, visual, and motor development of 7-month-old Guadeloupean infants exposed to chlordecone. *Environ. Res.* 118, 79–85.
- Delannoy, M., Fournier, A., Tankari Dan-Badjo, A., Schwarz, J., Lerch, S., Rychen, G., Feidt, C., 2015. Impact of soil characteristics on relative bioavailability of NDL-PCBs in piglets. *Chemosphere* 139, 393–401.
- Delannoy, M., Rychen, G., Fournier, A., Jondreville, C., Feidt, C., 2014a. Effects of condensed organic matter on PCBs bioavailability in juvenile swine, an animal model for young children. *Chemosphere* 104, 105–112.
- Delannoy, M., Schwarz, J., Fournier, A., Rychen, G., Feidt, C., 2014b. Effects of Standard Humic Materials on Relative Bioavailability of NDL-PCBs in Juvenile Swine. *PLoS ONE* 9, e115759.
- Delannoy, M., Techer, D., Yehya, S., Razafitianamaharavo, A., Amutova, F., Fournier, A., Baroudi, M., Montarges-Pelletier, E., Rychen, G., Feidt, C., 2020. Evaluation of two contrasted activated carbon-based sequestration strategies to reduce soil-bound chlordecone bioavailability in piglets. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 41023–41032.
- Delannoy, M., Yehya, S., Techer, D., Razafitianamaharavo, A., Richard, A., Caria, G., Baroudi, M., Montargès-Pelletier, E., Rychen, G., Feidt, C., 2018. Amendment of soil by biochars and activated carbons to reduce chlordecone bioavailability in piglets. *Chemosphere* 210, 486–494.
- Denyes, M.J., Langlois, V.S., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2012. The use of biochar to reduce soil PCB bioavailability to *Cucurbita pepo* and *Eisenia fetida*. *Sci. Total Environ.* 437, 76–82.
- Denyes MJ, Rutter A, Zeeb BA, 2016. Bioavailability assessments following biochar and activated carbon amendment in DDT-contaminated soil. *Chemosphere* 144, 1428–1434.

- Denyes, M.J., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2013. In situ application of activated carbon and biochar to PCB-contaminated soil and the effects of mixing regime. *Environ. Pollut.* 182, 201–208.
- DIN, 2017. DIN 19738: Bioaccessibility of organic and inorganic pollutants from contaminated soil material, Soil quality. Deutsches Institut Fur Normung E.V.
- Doick, K.J., Burauel, P., Jones, K.C., Semple, K.T., 2005. Distribution of aged ^{14}C -PCB and ^{14}C -PAH Residues in particle-size and humic fractions of an agricultural soil. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6575–6583.
- Dromard, C.R., Bodiguel, X., Lemoine, S., Bouchon-Navaro, Y., Reynal, L., Thouard, E., Bouchon, C., 2016. Assessment of the contamination of marine fauna by chlordecone in Guadeloupe and Martinique (Lesser Antilles). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 73–80.
- Drouillard, K.G., 2001. Modeling the toxicokinetics and biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) in birds. Trent University, Peterborough, Canada.
- Durimel, A., Altenor, S., Miranda-Quintana, R., Couespel Du Mesnil, P., Jauregui-Haza, U., Gadiou, R., Gaspard, S., 2013. pH dependence of chlordecone adsorption on activated carbons and role of adsorbent physico-chemical properties. *Chem. Eng. J.* 229, 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.036>
- El Wanny, N., Le Roux, Y., Fournier, A., Baroudi, M., Thierry, W., Feidt, C., Delannoy, Matthieu, n.d. Organochlorine POPs sequestration strategy by carbonaceous amendments: towards a better understanding of the transfer reduction to laying hens. Submitted to *J. Hazard. Mat.*
- EPA, 2017. Validation Assessment of In Vitro Arsenic Bioaccessibility Assay for Predicting Relative Bioavailability of Arsenic in Soils and Soil-like Materials at Superfund Sites (No. OLEM 9355.4-29). Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Feidt, C., El Wanny, N., Ranguin, R., Gaspard, S., Baroudi, M., Yacou, C., Rychen, G., *in press*. In vitro and in vivo assessment of a CLD sequestration strategy in Nitisol using contrasted carbonaceous materials. *EGAH*. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01108-5>.
- Fernandes, P., Jannoyer-Lesueur, M., Soler, A., Achard, R., Woignier, T., 2010. Effects of clay microstructure and compost quality on chlordecone retention in volcanic tropical soils: consequences on pesticide lability and plant contamination, in: 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. Brisbane, Australia.
- Florence, C., Philippe, L., Magalie, L.-J., 2015. Organochlorine (chlordecone) uptake by root vegetables. *Chemosphere* 118, 96–102.
- Flores, C.A., Hing, S.A., Wells, M.A., Koldovsky, O., 1989. Rates of triolein absorption in suckling and adult rats. *Am. J. Physiol. Gastrointest. Liver Physiol.* 257, G823–G829.
- Fournier, A., Feidt, C., Travel, A., Bizec, B.L., Venisseau, A., Marchand, P., Jondreville, C., 2012. Relative bioavailability to laying hens of indicator polychlorobiphenyls present in soil. *Chemosphere* 88, 300–306.
- Fujita, H., Honda, K., Iwakiri, R., Guruge, K.S., Yamanaka, N., Tanimura, N., 2012. Suppressive effect of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls transfer from feed to eggs of laying hens by activated carbon as feed additive. *Chemosphere* 88, 820–827.
- Gent, M.P.N., Parrish, Z.D., White, J.C., 2005. Nutrient Uptake among Subspecies of *Cucurbita Pepo* L. Is Related to Exudation of Citric Acid. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 130, 782–788.
- Gerhardt, K.E., Huang, X.-D., Glick, B.R., Greenberg, B.M., 2009. Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: Potential and challenges. *Plant Sci.* 176, 20–30.

- Ghosh, U., Luthy, R.G., Cornelissen, G., Werner, D., Menzie, C.A., 2011. In-situ Sorbent Amendments: A New Direction in Contaminated Sediment Management. *Environ. Sci.* 6.
- Gis Sol, 2011. Réseau de Mesures de la Qualité des Sols [WWW Document]. URL <https://www.gissol.fr/le-gis/programmes/rmq-34> (accessed 6.2.20).
- Godo, G.H., Reisenauer, H.M., 1980. Plant Effects on Soil Manganese Availability. *SSSAJ.* 44, 993–995.
- Goto, J., Iwabuchi, A., Yoshihara, R., Kodama, N., Matsui, T., Hirota, M., Eun, H., 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.
- Graber, E.R., Borisover, M.D., 1998. Evaluation of the Glassy/Rubbery Model for Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3286–3292.
- Greenwood, S.J., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2011. The Absorption and Translocation of Polychlorinated Biphenyl Congeners by *Cucurbita pepo* ssp *pepo*. *Environ. Sci. Technol.* 45, 6511–6516.
- Guo, L., Bicki, T.J., Felsot, A.S., Hinesly, T.D., 1991. Phytotoxicity of atrazine and alachlor in soil amended with sludge, manure and activated carbon. *J. Environ. Sci. Health. Part B* 26, 513–527.
- Hale, S.E., Elmquist, M., Brändli, R., Hartnik, T., Jakob, L., Henriksen, T., Werner, D., Cornelissen, G., 2012. Activated carbon amendment to sequester PAHs in contaminated soil: A lysimeter field trial. *Chemosphere* 87, 177–184.
- Hale, S.E., Werner, D., 2010. Modeling the Mass Transfer of Hydrophobic Organic Pollutants in Briefly and Continuously Mixed Sediment after Amendment with Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3381–3387.
- Hilber, I., Bucheli, T.D., 2010. Activated Carbon Amendment to Remediate Contaminated Sediments and Soils: A Review. *Glob. Nest. J.* 12, 305–317.
- Hilber, I., Mäder, P., Schulin, R., Wyss, G.S., 2008. Survey of organochlorine pesticides in horticultural soils and there grown Cucurbitaceae. *Chemosphere* 73, 954–961.
- Hilber, I., Wyss, G.S., Mäder, P., Bucheli, T.D., Meier, I., Vogt, L., Schulin, R., 2009. Influence of activated charcoal amendment to contaminated soil on dieldrin and nutrient uptake by cucumbers. *Environ. Pollut.* 157, 2224–2230.
- Holt, P.R., Balint, J.A., 1993. Effects of aging on intestinal lipid absorption. *Am. J. Physiol. Gastrointest.* 264, 1–6.
- Hoogenboom, L., 2013. Carry-over of PCBs to cows and chickens - knowns and unknowns. In: Presentation "Contamination of beef with PCBs from extensive farming" 5. February 2013. BMU, Bonn.
- Huelster, A., Mueller, J.F., Marschner, H. 1994. Soil-Plant Transfer of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans to Vegetables of the Cucumber Family (Cucurbitaceae). *Environ. Sci. Technol.* 28, 1110–1115.
- IBI, 2013. International Biochar Initiative (IBI) Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar that is Used in Soil. IBISTD- 1.1.
- Inui, H., Wakai, T., Gion, K., Kim, Y.-S., Eun, H., 2008. Differential uptake for dioxin-like compounds by zucchini subspecies. *Chemosphere* 73, 1602–1607.
- Isleyen, M., Sevim, P., Hawthorne, J., Berger, W., White, J.C., 2013. Inheritance Profile of Weathered Chlordane and *P,P'*-DDTs Accumulation by *cucurbita pepo* hybrids. *Int. J. Phytoremediation.* 15, 861–876.
- Jakob, L., Hartnik, T., Henriksen, T., Elmquist, M., Brändli, R.C., Hale, S.E., Cornelissen, G., 2012. PAH-sequestration capacity of granular and powder activated carbon

- amendments in soil, and their effects on earthworms and plants. *Chemosphere* 88, 699–705.
- Ji, L., Chen, W., Duan, L., Zhu, D., 2009. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2322–2327.
- Johnston, C.T., Khan, B., Barth, E.F., Chattopadhyay, S., Boyd, S.A., 2012. Nature of the Interlayer Environment in an Organoclay Optimized for the Sequestration of Dibenzo-p-dioxin. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9584–9591.
- Jondreville, C., Bouveret, C., Lesueur-Jannoyer, M., Rychen, G., Feidt, C., 2013. Relative bioavailability of tropical volcanic soil-bound chlordecone in laying hens (*Gallus domesticus*). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 292–299.
- Jondreville, C., Fournier, A., Mahieu, M., Feidt, C., Archimède, H., Rychen, G., 2014. Kinetic study of chlordecone orally given to laying hens (*Gallus domesticus*). *Chemosphere* 114, 275–281.
- Jondreville, C., Travel, A., Besnard, J., Feidt, C., 2010. Intake of herbage and soil by free range laying hens offered a complete diet compared to a whole wheat diet. XIIIth European Poultry Conference Tours, France, 23–27 August.
- Jondreville, C., Travel, A., Besnard, J., Feidt, C., 2010. Intake of herbage and soil by free-range laying hens offered a complete diet compared to a whole-wheat diet., in: XIIIth European Poultry Conference, 23–27 August. Presented at the XIIIth European Poultry Conference, 23–27 August, World's Poultry Science Association (WPSA), Pays-Bas, Tours (France).
- Jonker, M.T.O., Smedes, F., 2000. Preferential Sorption of Planar Contaminants in Sediments from Lake Ketelmeer, The Netherlands. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1620–1626.
- Juhasz, A.L., Basta, N.T., Smith, E., 2013. What is required for the validation of in vitro assays for predicting contaminant relative bioavailability? Considerations and criteria. *Environ. Pollut.* 180, 372–375.
- Juhasz, A.L., Smith, E., Weber, J., Rees, M., Rofo, A., Kuchel, T., Sansom, L., Naidu, R., 2007. In vitro assessment of arsenic bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils. *Chemosphere* 69, 69–78.
- Jurjan, S., Collas, C., Lastel, M.L., Godard, X., Archimède, H., Rychen, G., Mahieu, M., Feidt, C., 2017. Evaluation of soil intake by growing Creole young bulls in common grazing systems in humid tropical conditions. *Animal* 11, 1363–1371.
- Jurjan, S., Feidt, C., Pérez-Prieto, L.A., Ribeiro Filho, H.M.N., Rychen, G., Delagarde, R., 2012. Soil intake of lactating dairy cows in intensive strip grazing systems. *Animal* 6, 1350–1359.
- Jurjan, S., Fournier, A., Clostre, F., Godard, E., Feidt, C., 2020a. Control of poultry contamination in chlordecone-contaminated areas of the French West Indies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 41117–41121.
- Jurjan, S., Jondreville, C., Mahieu, M., Fournier, A., Archimède, H., Rychen, G., Feidt, C., 2014. Relative bioavailability of soil-bound chlordecone in growing lambs. *Environ. Geochem. Health.* 36, 911–917.
- Kademoglou, K., Giovanoulis, G., Palm-Cousins, A., Padilla-Sanchez, J.A., Magnér, J., de Wit, C.A., Collins, C.D., 2018. In Vitro Inhalation Bioaccessibility of Phthalate Esters and Alternative Plasticizers Present in Indoor Dust Using Artificial Lung Fluids. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5, 329–334.
- Keiluweit, M., Kleber, M., Sparrow, M.A., Simoneit, B.R.T., Prah, F.G., 2012. Solvent-Extractable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biochar: Influence of Pyrolysis Temperature and Feedstock. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9333–9341.

- Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M., 2010a. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44, 1247–1253.
- Khalid, S., Shahid, M., Murtaza, B., Bibi, I., Natasha, Asif Naeem, M., Niazi, N.K., 2020. A critical review of different factors governing the fate of pesticides in soil under biochar application. *Sci. Tot. Environ.* 711, 134645.
- Khan, S., Naushad, Mu., Lima, E.C., Zhang, S., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., 2021. Global soil pollution by toxic elements: Current status and future perspectives on the risk assessment and remediation strategies – A review. *J. Hazard. Mater.* 417, 126039.
- Kijlstra, A., Traag, W.A., Hoogenboom, L.A.P., 2007. Effect of Flock Size on Dioxin Levels in Eggs from Chickens Kept Outside. *Poult. Sci. J.* 86, 2042–2048.
- Knutsen, H.K., Alexander, J., Barregård, L., Bignami, M., Brüschweiler, B., Ceccatelli, S., Cottrill, B., Dinovi, M., Edler, L., Grasl-Kraupp, B., Hogstrand, C., Nebbia, C.S., Oswald, I.P., Petersen, A., Rose, M., Roudot, A., Schwerdtle, T., Vlemminckx, C., Vollmer, G., Wallace, H., Fürst, P., Håkansson, H., Halldorsson, T., Lundebye, A., Pohjanvirta, R., Rylander, L., Smith, A., van Loveren, H., Waalkens-Berendsen, I., Zeilmaier, M., Binaglia, M., Gómez Ruiz, J.Á., Horváth, Z., Christoph, E., Ciccolallo, L., Ramos Bordajandi, L., Steinkellner, H., Hoogenboom, L. (Ron), 2018. Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. *EFSA J.* 16, 5333.
- Koelmans, A.A., Meulman, B., Meijer, T., Jonker, M.T.O., 2009. Attenuation of Polychlorinated Biphenyl Sorption to Charcoal by Humic Acids. *Environ. Sci. Technol.* 43, 736–742.
- Korytár, P., Leonards, P.E.G., de Boer, J., Brinkman, U.A.T., 2002. High-resolution separation of polychlorinated biphenyls by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J. Chromatogr. A.* 958, 203–218.
- Kozyatnyk, I., Oesterle, P., Wurzer, C., Mašek, O., Jansson, S., 2021. Removal of contaminants of emerging concern from multicomponent systems using carbon dioxide activated biochar from lignocellulosic feedstocks. *Bioresour. Technol.* 340, 125561.
- Langlois, V.S., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2011. Activated Carbon Immobilizes Residual Polychlorinated Biphenyls in Weathered Contaminated Soil. *J. Environ. Qual.* 40, 1130–1134.
- László, K., Szucs, A., 2001. Surface characterization of polyethylene-terephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2, 3, 4-trichlorophenol solutions. *Carbon*, 39, 1945–1953.
- Le Déaut, J.-Y., Procaccia, C., 2009. Les impacts de l'utilisation de la chlordécone et des pesticides aux Antilles: bilan et perspectives d'évolution (Rapport No. 1778 (Assemblée Nationale) ,487 (Sénat)), Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Assemblée Nationale, Sénat, Paris, France.
- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K.S., Yang, W., Park, Y.-K., Jung, J., Hyun, S., 2013. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresour. Technol.* 148, 196–201.
- Li, C., Sun, H., Juhasz, A.L., Cui, X., Ma, L.Q., 2016. Predicting the Relative Bioavailability of DDT and Its Metabolites in Historically Contaminated Soils Using a Tenax-Improved Physiologically Based Extraction Test (TI-PBET). *Environ. Sci. Technol.* 50, 1118–1125.
- Littell, R.C., Henry, P.R., Lewis, A.J., Ammerman, C.B., 1997. Estimation of relative bioavailability of nutrients using SAS procedures. *J. Anim. Sci.* 75, 2672–2683.
- Lomheim, L., Laquitaine, L., Rambinaising, S., Flick, R., Starostine, A., Jean-Marius, C., Edwards, E.A., 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, e0231219.
- Low, J.E., Whitfield Åslund, M.L., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2010. Effect of Plant Age on PCB Accumulation by *Cucurbita pepo* ssp. *pepo*. J. Environ. Qual. 39, 245–250.
- Lunney, A.I., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2010. Effect of Organic Matter Additions on Uptake of Weathered DDT by *Cucurbita pepo* ssp. *pepo* cv. Howden. Int. J. Phytoremediation. 12, 404–417.
- 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.
- Mamirova, A., Pidlisnyuk, V., Amirbekov, A., Ševců, A., Nurzhanova, A., 2021. Phytoremediation potential of *Miscanthus sinensis* And. in organochlorine pesticides contaminated soil amended by Tween 20 and Activated carbon. Environ. Sci. Pollut. Res. 28, 16092–16106.
- Mandl, A., Lindner, W., 1999. Organochlorine Pesticide Residues in Styrian Soils and Seeds of the Styrian Oil Pumpkin: An Inventory and a Concept for their Reduction. J. Environ. Anal. Chem. 73, 1–13.
- Mattina, Isleyen, M., Eitzer, B.D., Iannucci-Berger, W., White, J.C., 2006. Uptake by Cucurbitaceae of Soil-Borne Contaminants Depends upon Plant Genotype and Pollutant Properties. Environ. Sci. Technol. 40, 1814–1821.
- Mattina, M.I., Eitzer, B.D., Iannucci-Berger, W., Lee, W.-Y., White, J.C., 2004. Plant uptake and translocation of highly weathered, soil-bound technical chlordane residues: Data from field and rhizotron studies. Environ. Toxicol. Chem. 11, 2756–2762.
- MEEM, 2017. Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, Bureau du Sol et du Sous-Sol. Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer, Paris, France.
- Meijer, S.N., Ockenden, W.A., Sweetman, A., Breivik, K., Grimalt, J.O., Jones, K.C., 2003. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes. Environ. Sci. Technol. 37, 667–672.
- Mia, S., Singh, B., Dijkstra, F.A., 2017. Aged biochar affects gross nitrogen mineralization and recovery: a ¹⁵N study in two contrasting soils. GCB Bioenergy 9, 1196–1206.
- Molowa, D.T., Wrighton, S.A., Blanke, R.V., Guzelian, P.S., 1986. Characterization of a unique aldo- keto reductase responsible for the reduction of chlordecone in the liver of the gerbil and man. J. Vet. Pharmacol. Ther., 17, 375–384.
- Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon 42, 83–94.
- Mukome, F.N.D., Zhang, X., Silva, L.C.R., Six, J., Parikh, S.J., 2013. Use of Chemical and Physical Characteristics To Investigate Trends in Biochar Feedstocks. J. Agric. Food Chem. 61, 2196–2204.
- Multigner, L., Ndong, J.R., Giusti, A., Romana, M., Delacroix-Maillard, H., Cordier, S., Jégou, B., Thome, J.P., Blanchet, P., 2010. Chlordecone Exposure and Risk of Prostate Cancer. JCO 28, 3457–3462.
- Murano, H., Otani, T., Makino, T., Seike, N., Sakai, M., 2009. Effects of the application of carbonaceous adsorbents on pumpkin (*Cucurbita maxima*) uptake of heptachlor epoxide in soil. Soil Science and Plant Nutrition 55, 325–332.
- Murano, H., Otani, T., Seike, N., 2010. Dieldrin-dissolving abilities of the xylem saps of several plant families, particularly *Cucurbita pepo* L. Environ. Toxicol. Chem. 2269–2277.
- Novak, J.M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J.W., Steiner, C., Das, K.C., Ahmedna, M., Rehrah, D., Watts, D.W., Busscher, W.J., Schomberg, H., 2009. Characterization of Designer Biochar Produced at Different Temperatures and Their Effects on a Loamy Sand 3, 12.

- OECD Test N° 207 Earthworm Acute Toxicity Test. In Section 4: effects on biotic systems; Guideline for testing of chemicals; OECD Publishing: 408 Paris, 1984; Vol. 4.
- Oomen, A.G., Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Schoeters, G., Verstraete, W., Van de Wiele, T., Wragg, J., Rempelberg, C.J.M., Sips, A.J.A.M., Van Wijnen, J.H., 2002. Comparison of Five In Vitro Digestion Models To Study the Bioaccessibility of Soil Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3326–3334.
- Otani, T., Seike, N., Sakata, Y., 2007. Differential uptake of dieldrin and endrin from soil by several plant families and *Cucurbita* genera. *Soil Sci.* 53, 86–94.
- Papageorgiou, A., Azzi, E.S., Enell, A., Sundberg, C., 2021. Biochar produced from wood waste for soil remediation in Sweden: Carbon sequestration and other environmental impacts. *Sci. Tot. Environ.* 776, 145953.
- Park, J.H., Ok, Y.S., Kim, S.H., Cho, J.S., Heo, J.S., Delaune, R.D., Seo, D.C., 2015. Evaluation of phosphorus adsorption capacity of sesame straw biochar on aqueous solution: influence of activation methods and pyrolysis temperatures. *Environ. Geochem. Health.* 37, 969–983.
- Paterson S., Mackay D., Gladman A., 1991. A fugacity model of chemical uptake by plants from soil and air. *Chemosphere* 539–565.
- Peters, R., Kelsey, J.W., White, J.C., 2007. Differences in p,p'-DDE bioaccumulation from compost and soil by the plants *Cucurbita pepo* and *Cucurbita maxima* and the earthworms *Eisenia fetida* and *Lumbricus terrestris*. *Environ. Pollut.* 148, 539–545.
- Pignatello, J.J., 2013. Role of Natural Organic Matter as Sorption Suppressant in Soil, in: Xu, J., Wu, J., He, Y. (Eds.), *Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 501–504.
- Pignatello, J.J., Xing, B., 1996. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1–11.
- Poiger, H., Schlatter, Ch., 1980. Influence of solvents and adsorbents on dermal and intestinal absorption of TCDD. *Food and Cosmetics Toxicology* 18, 477–481.
- Pütün, A.E., Özbay, N., Önal, O.P., Pütün, E., 2005. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. *Fuel Process. Technol.* 86, 1207–1219.
- Quinlivan, P.A., Li, L., Knappe, D.R.U., 2005. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Res.* 39, 1663–1673.
- Rafiq, M.K., Bachmann, R.T., Rafiq, M.T., Shang, Z., Joseph, S., Long, R., 2016. Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical Properties of Corn Stover (*Zea mays* L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance. *PLoS One* 18, 156894.
- Ranguin, R., Delannoy, M., Yacou, C., Jean-Marius, C., Feidt, C., Rychen, G., Gaspard, S., 2021. Biochar and activated carbons preparation from invasive algae *Sargassum* spp. for Chlordecone availability reduction in contaminated soils. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105280.
- Ranguin, R., Jean-Marius, C., Yacou, C., Gaspard, S., Feidt, C., Rychen, G., Delannoy, M., 2020. Reduction of chlordecone environmental availability by soil amendment of biochars and activated carbons from lignocellulosic precursors. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 27, 41093–41104.
- Rees, M., Sansom, L., Rofo, A., Juhasz, A.L., Smith, E., Weber, J., Naidu, R., Kuchel, T., 2009. Principles and application of an in vivo swine assay for the determination of arsenic bioavailability in contaminated matrices. *Environ. Geochem. Health.* 31, 167–177.
- Ribas, M. C., Adebayo, M. A., Prola, L. D. T., Lima, E. C., Cataluna, R., Feris, L. A., Puchana-Rosero, M. J., Machado, F.M., Pavan, F. A., Calvete, T., 2014. T Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 248, 315–326.

- Richardson, P.T., Baker, D.A., Ho, L.C., 1982. The Chemical Composition of Cucurbit Vascular Exudates. *J. Exp. Bot.* 33, 1239–1247.
- Riederer, M., 1990. Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system: discussion of a fugacity-based model. *Environ. Sci. Technol.* 24, 829–837.
- Ruby, M.V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., Sellstone, C.M., 1996. Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test. *Environ. Sci. Technol.* 30, 422–430.
- Rydrych, D.J., 1985. Inactivation of Metribuzin in Winter Wheat by Activated Carbon. *Weed Sci.* 33, 229–232.
- Saikat, S., Barnes, B., Westwood, D., 2007. A review of laboratory results for bioaccessibility values of arsenic, lead and nickel in contaminated UK soils. *J. Environ. Sci. Part A* 42, 1213–1221.
- Saito, T., Otani, T., Seike, N., Murano, H., Okazaki, M., 2011. Suppressive effect of soil application of carbonaceous adsorbents on dieldrin uptake by cucumber fruits. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 57, 157–166.
- Seiple, K.T., Doick, K.J., Jones, K.C., Burauel, P., Craven, A., Harms, H., 2004. Peer Reviewed: Defining Bioavailability and Bioaccessibility of Contaminated Soil and Sediment is Complicated. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 12, 228–231.
- Sallach, J.B., Crawford, R., Li, H., Johnston, C.T., Teppen, B.J., Kaminski, N.E., Boyd, S.A., 2019b. Activated carbons of varying pore structure eliminate the bioavailability of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin to a mammalian (mouse) model. *Sci. Total Environ.* 650, 2231–2238.
- Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Glob. Biogeochem. Cycles* 14, 777–793.
- Schuler, F., Schmid, P., Schlatter, C., 1997. The transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from soil into eggs of foraging chicken. *Chemosphere* 34, 711–718.
- Sinkkonen, S., Paasivirta, J., 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 40, 943–949.
- Stephens, R.D., Petreas, M.X., Hayward, D.G., 1995. Biotransfer and bioaccumulation of dioxins and furans from soil: Chickens as a model for foraging animals. *Sci. Total Environ.* 175, 253–273.
- Sun, X., Ghosh, U., 2007. PCB Bioavailability Control in *Lumbriculus Variegatus* through Different Modes of Activated Carbon Addition to Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4774–4780.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., Yang, Z., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125, 70–85.
- Terzaghi, E., Vergani, L., Mapelli, F., Borin, S., Raspa, G., Zanardini, E., Morosini, C., Anelli, S., Nastasio, P., Sale, V.M., Armiraglio, S., Di Guardo, A., 2020. New Data Set of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Half-Lives: Natural Attenuation and Rhizoremediation Using Several Common Plant Species in a Weathered Contaminated Soil. *Environ. Sci. Technol.* 54, 10000–10011.
- Tomczyk, A., 2020. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 25.
- Tremolada, P., Guazzoni, N., Smilovich, L., Moia, F., Comolli, R., 2012. The Effect of the Organic Matter Composition on POP Accumulation in Soil. *Water Air Soil Pollut.* 223, 4539–4556.
- Uchimiya, M., Chang, S., Klasson, K.T., 2011. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *J. Hazard. Mater.* 190, 432–441.

- UNECE, 1998. The 1998 Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs). Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants. United Nations Economic Commission for Europe.
- UNEP, 2011. Listing of POPs in the Stockholm Convention: Annex A (Elimination), Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). United Nations Environment Programme.
- U.S. EPA, 2011. Exposure factors handbook 2011 edition (Final) (No. EPA/600/R-09/052F). U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, USA.
- U.S. EPA, 2012. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows. U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, USA.
- Van der Meulen, J., Kwakernaak, C., Kan, C.A., 2008. and intake by laying hens and its effect on egg production parameters. *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr.* 92, 426–431.
- Vancura, V., Hovadik, A., 1965. Root exudates of plants: II. Composition of root exudates of some vegetables/ *Plant. Soil.* 22, 21–32.
- Vasilyeva, G.K., Strijakova, E.R., Nikolaeva, S.N., Lebedev, A.T., Shea, P.J., 2010. Dynamics of PCB removal and detoxification in historically contaminated soils amended with activated carbon. *Environ. Pollut.* 158, 770–777.
- Vasilyeva, G.K., Strijakova, E.R., Shea, P.J., 2006. Use of Activated Carbon for Soil Bioremediation, in: Twardowska, I., Allen, H.E., Häggblom, M.M., Stefaniak, S. (Eds.), *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*, NATO Science Series. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 309–322.
- Waegeneers, Nadia, Hoenig, M., Goeyens, L., De Temmerman, L., 2009. Trace elements in home-produced eggs in Belgium: Levels and spatiotemporal distribution. *Sci. Tot. Environ.* 407, 4397–4402.
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A.R., Li, Y., Ma, L., Harris, W.G., Migliaccio, K.W., 2015. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass. *Chemosphere* 134, 257–262.
- Wang, T.-T., Li, Y.-S., Jiang, A.C., Lu, M.-X., Liu, X.-J., Yu, X.-Y., 2015. Suppression of Chlorantraniliprole Sorption on Biochar in Soil–Biochar Systems. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 95, 401–406.
- Wang, X., White, J.C., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Mattina, M.I., 2004. Phytoextraction of Weathered *p, p'*-DDE by Zucchini (*Cucurbita pepo*) and Cucumber (*Cucumis sativus*) Under Different Cultivation Conditions. *Int. J. Phytoremediation* 6, 363–385.
- Weber, R., Bell, L., Watson, A., Petrlik, J., Paun, M.C., Vijgen, J., 2019. Assessment of pops contaminated sites and the need for stringent soil standards for food safety for the protection of human health. *Environ. Pollut.* 249, 703–715.
- Weber, R., Herold, C., Hollert, H., Kamphues, J., Blepp, M., Ballschmiter, K., 2018a. Reviewing the relevance of dioxin and PCB sources for food from animal origin and the need for their inventory, control and management. *Environ. Sci. Eur.* 30, 42.
- Weber, R., Herold, C., Hollert, H., Kamphues, J., Ungemach, L., Blepp, M., Ballschmiter, K., 2018b. Life cycle of PCBs and contamination of the environment and of food products from animal origin. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 16325–16343.
- White, J.C., 2010. Inheritance of *p,p'*-DDE Phytoextraction Ability in Hybridized *Cucurbita pepo* Cultivars. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5165–5169.
- White, J.C., 2002. Differential bioavailability of field-weathered *p,p'*-DDE to plants of the *Cucurbita* and *Cucumis* genera. *Chemosphere* 49, 143–152.
- White, J.C., 2000. Phytoremediation of Weathered *p,p'*-DDE Residues in Soil. *Int. J. Phytoremediation* 2, 133–144.

- White, J.C., Kottler, B.D., 2002. Citrate-mediated increase in the uptake of weathered 2,2-bis(*p*-chlorophenyl)1,1-dichloroethylene residues by plants. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 550–556.
- White, J.C., Parrish, Z.D., Isleyen, M., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Kelsey, J.W., Mattina, M.I., 2006. Influence of Citric Acid Amendments on the Availability of Weathered PCBs to Plant and Earthworm Species. *Int. J. Phytoremediation* 8, 63–79.
- White, J.C., Wang, X., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Schultes, N.P., Arienzo, M., Mattina, 2003. Subspecies-Level Variation in the Phytoextraction of Weathered *p,p'*-DDE by *Cucurbita pepo*. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4368–4373.
- Whitfield Åslund, M.L., Lunney, A.I., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2010. Effects of amendments on the uptake and distribution of DDT in *Cucurbita pepo* ssp *pepo* plants. *Env. Pollut.* 158, 508–513.
- Whitfield Åslund, M.L., Rutter, A., Reimer, K.J., Zeeb, B.A., 2008. The effects of repeated planting, planting density, and specific transfer pathways on PCB uptake by *Cucurbita pepo* grown in field conditions. *Sci. Tot. Environ.* 405, 14–25.
- Whitfield Åslund ML, Zeeb BA, Rutter A, Reimer KJ, 2007. In situ phytoextraction of polychlorinated biphenyl - (PCB) contaminated soil. *Sci. Tot. Environ.* 374, 1–12.
- Wild, S.R., Jones, K.C., Johnston, A.E., 1992. The polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) content of herbage from a long-term grassland experiment. *Atmos. Environ. Part A. General Topics* 26, 1299–1307.
- Wittsiepe, Jürgen, Erenkämper, B., Welge, P., Hack, A., Wilhelm, M., 2007. Bioavailability of PCDD/F from contaminated soil in young Goettingen minipigs. *Chemosphere* 67, S355–S364.
- Wittsiepe, J., Erenkämper, B., Welge, P., Hack, A., Wilhelm, M., 2007. Bioavailability of PCDD/F from contaminated soil in young Goettingen minipigs. *Chemosphere* 67, S355–S364.
- 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.* 23, 98–108.
- Woignier, T., Clostre, F., Macarie, H., Jannoyer, M., 2012. Chlordecone retention in the fractal structure of volcanic clay. *J. Hazard. Mater.* 241, 224–230.
- Wragg, J., Cave, M., Basta, N., Brandon, E., Casteel, S., Denys, S., Gron, C., Oomen, A., Reimer, K., Tack, K., others, 2011. An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Sci. Tot. Environ.* 409, 4016–4030.
- Xie, M., Chen, W., Xu, Z., Zheng, S., Zhu, D., 2014. Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions. *Environ. Pollut.* 186, 187–194.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788.
- Yang, X., Zhang, S., Ju, M., Liu, L., 2019. Preparation and Modification of Biochar Materials and their Application in Soil Remediation. *Appl. Sci.* 9, 1365.
- Yang, X.-B., Ying, G.-G., Peng, P.-A., Wang, L., Zhao, J.-L., Zhang, L.-J., Yuan, P., He, H.-P., 2010. Influence of Biochars on Plant Uptake and Dissipation of Two Pesticides in an Agricultural Soil. *J. Agric. Food Chem.* 58, 7915–7921.
- Yang, Y., Ye, S., Zhang, C., Zeng, G., Tan, X., Song, B., Zhang, P., Yang, H., Li, M., Chen, Q., 2021. Application of biochar for the remediation of polluted sediments. *J. Hazard. Mater.* 404, 124052.

- Yehya, S., Delannoy, M., Fournier, A., Baroudi, M., Rychen, G., Feidt, C., 2017a. Activated carbon, a useful medium to bind chlordecone in soil and limit its transfer to growing goat kids. *PLoS ONE* 12, e0179548.
- Yu, X., Pan, L., Ying, G., Kookana, R.S., 2010. Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars. *Res. J. Environ. Sci.* 22, 615–620.
- Yu, X.-Y., Ying, G.-G., Kookana, R.S., 2009. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere* 76, 665–671.
- Yu, Y., Tao, S., Liu, W., Lu, X., Wang, X., Wong, M., 2009. Dietary intake and human milk residues of hexachlorocyclohexane isomers in two Chinese cities. *J. Environ. Sci. Technol.* 43, 4830–4835.
- Zeeb, B.A., Amphlett, J.S., Rutter, A., Reimer, K.J., 2006. Potential for Phytoremediation of Polychlorinated Biphenyl-(PCB)-Contaminated Soil. *Int. J. Phytoremediation* 8, 199–221.
- Zhang, P., Sun, Hongwen, Yu, Li, Sun, Tieheng, 2013. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars. *J. Hazard. Mater.* 8, 244–245.
- Zhang, C., Feng, Y., Liu, Y., Chang, H., Li, Z., Xue, J., 2017. Uptake and Translocation of Organic Pollutants in Plants: A Review. *J. Integr. Agric.* 16, 1659–1668.
- Zhao, S.-X., Ta, N., Wang, X.-D., 2017. Effect of Temperature on the Structural and Physicochemical Properties of Biochar with Apple Tree Branches as Feedstock Material. *Energies* 10, 1293.
- Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D.N., Rajagopalan, N., 2010. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *J. Hazard. Mater.* 181, 121–126.
- Zhu, X., Liu, Y., Zhou, C., Luo, G., Zhang, S., Chen, J., 2014. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. *Carbon* 77, 627–636.
- Zimmerman, J.R., Ghosh, U., Millward, R.N., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2004. Addition of Carbon Sorbents to Reduce PCB and PAH Bioavailability in Marine Sediments: Physicochemical Tests. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5458–5464.
- Zimmerman, J.R., Werner, D., Ghosh, U., Millward, R.N., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2005. Effects of dose and particle size on activated carbon treatment to sequester polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 1594–1601.

Annexe

Tableau 1 : Facteurs de bioconcentration de polluants dans les cucurbitacées

Référence	Type d'étude	Plante	Polluant	Concentrati on polluant dans le sol (µg/g)	Caractéristiques sol	Durée de culture (jours)	Tissus	FBC
Whitfield Åslund <i>et al.</i> 2010	Serre	<i>C. pepo</i> ssp pepo (citrouille)	ΣDDT	1,5	pH=7,7; COT=3%	42	Racine	N.D
							Tige	1,5
							Feuille	0,17
Whitfield Åslund <i>et al.</i> 2007	Terrain	<i>C. pepo</i> ssp pepo (citrouille)	PCB (Aroclor 1254/1260)	46,6	Sol sableux à grosses graines, pH=7,1, COT=3,5%	70	PA	0,15
							Racine	0,86
							Feuille	0,08
							Pétiole	0,14
Whitfield Åslund <i>et al.</i> 2008	Terrain	<i>C. pepo</i> ssp pepo (citrouille)	PCB (Aroclor 1254/1260)	21	Sol sableux à grosses graines, pH=7,1, COT=3,5%	70	Tige	0,12
							Racine	2,39
Greenwood <i>et al.</i> , 2011	Terrain	<i>C. pepo</i> ssp pepo (citrouille)	PCB (Aroclor 1248)	5,2	Sol argileux, COT=4,3%	83	Tige	0,52
							Racine	5,21
							Sève (de xylème) (5 cm)	0,02
							Sève (21 cm)	
							Sève (100cm)	0,02

							PA (base)	0,02
							PA (21 cm)	1,12
							PA (100 cm)	0,43
								0,37
Zeeb <i>et al.</i> , 2006	Serre	<i>C. pepo</i> var. Howden (citrouille)	PCB (Aroclor 1260)	248	COT=1,38%; TKN= 1030 µg/g; phosphore < 2	56	Racine PA	2,95 0,06
Zeeb <i>et al.</i> , 2006	Serre	<i>C. pepo</i> var. Howden (citrouille)	PCB (Aroclor 1260)	4150	COT=2,02%; TKN= 560 µg/g; phosphore < 2	56	Racine PA	0,77 0,02
Zeeb <i>et al.</i> , 2006	Serre	<i>C. pepo</i> var. Senator (courgette)	PCB (Aroclor 1260)	90	COT=0,06%; TKN= 390 µg/g, phosphore= 9,1 µg/g	56	Racine PA	3,22 0,12
Zeeb <i>et al.</i> , 2006	Serre	<i>C. pepo</i> var. Senator (courgette)	PCB (Aroclor 1260)	4150	COT=2,02%; TKN= 560 µg/g; phosphore < 2	56	Racine PA	0,39 0,01
Zeeb <i>et al.</i> , 2006	Serre	<i>C. pepo</i> var. Goldrush (courage)	PCB (Aroclor 1260)	248	COT=1,38%; TKN= 1030 µg/g; phosphore < 2	56	Racine PA	2,38 0,05

Lunney <i>et al.</i> , 2004	Serre	<i>C. pepo</i> var. Senator (courgette)	Σ DDT	0,15	N.D	50	Racine	3,3
							PA	1,5
Lunney <i>et al.</i> , 2004	Serre	<i>C. pepo</i> var. Senator (courgette)	Σ DDT	3,7	N.D	50	Racine	0,61
							PA	0,81
Lunney <i>et al.</i> , 2004	Serre	<i>C. pepo</i> var. Howden (citrouille)	Σ DDT	0,15	N.D	50	Racine	2,15
							PA	2,5
							Tige basse	0,8
							Tige haute	1,3
							Feuille	0
							Fleur	0,4
Lunney <i>et al.</i> , 2004	Serre	<i>C. pepo</i> var. Howden (citrouille)	Σ DDT	3,7	N.D	50	Racine	0,65
							PA	1,2
							Tige basse	0,4
							Tige haute	0,6
							Feuille	0,2
							Fleur	0,02
Low <i>et al.</i> , 2010	Serre	<i>C. pepo</i> var. Howden (citrouille)	PCB	6,5	Principalement argileux; COT=4,3%	42	Racine	2,8
							PA	0,46

Chhikara <i>et al.</i> , 2010	Terrain	<i>C.pepo</i> ssp <i>pepo</i> Costaca (courgette)	DDE	0,18	Loam sableux; 56% sable; 36% limon; 8% argile; 1,4% carbone organique; pH=6,7	N.D	Racine	21,7
							Tige	9,4
							Feuille	0,2
							Fruit	0,9
Chhikara <i>et al.</i> , 2010	Terrain	<i>C.pepo</i> ssp <i>Ovifera</i> Zephyr (courage)	DDE	0,18	Loam sableux; 56% sable; 36% limon; 8% argile; 1,4% carbone organique; pH=6,7	N.D	Racine	6,7
							Tige	1,6
							Feuille	0,2
							Fruit	0
Wang <i>et al.</i> , 2004	Terrain	<i>C.pepo</i> ssp <i>pepo</i> cv. Black beauty (courgette)	p,p'-DDE	0,13	Loam sableux; 1,4% matière organique	50-80	Racine	12,86
							Tige	16,15
							Feuille	4,31
							Fruit	3,92
Wang <i>et al.</i> , 2004	Terrain	<i>C.pepo</i> cv. Marketmore (concombre)	p,p'-DDE	0,14	Loam sableux; 1,4% matière organique	50-80	Racine	13,57
							Tige	0,7
							Feuille	0,24
							Fruit	0,86
Clostre <i>et al.</i> , 2014	Serre	<i>C. sativus</i> ssp <i>pepo</i> darky (courgette)	CLD	7,1	Andosol; CO=6,8%	35	Racine	2,33
							Tige	3,9
							Feuille	0,04
Clostre <i>et al.</i> , 2014	Serre	<i>C. sativus</i> Odyssey (concombre)	CLD	7,1	Andosol; CO=6,8%	35	Racine	0,85

							Tige	0,14
							Feuille	0,03
							Fruit	0,07
Clostre <i>et al.</i> , 2014	Serre	<i>C. pepo</i> ssp <i>pepo</i> darky (courgette)	CLD	4,6	Nitisol; CO=1,7%	35	Racine	7,56
							Tige	2,63
							Feuille	0,06
Clostre <i>et al.</i> , 2014	Serre	<i>C. sativus</i> Odyssey (concombre)	CLD	4,6	Nitisol; CO=1,7%	35	Racine	0,91
							Tige	0,22
							Feuille	0,02
							Fruit	0,13
Clostre <i>et al.</i> , 2014	Terrain	<i>C. sativus</i> Odyssey (concombre)	CLD	8,4	Andosol; CO=1,7%	N.D	Fruit	0,05
Clostre <i>et al.</i> , 2014	Terrain	<i>C. moschata</i> Martinica (citrouille)	CLD	0,9	Andosol; CO=4,2%	N.D	Fruit	0,08
Clostre <i>et al.</i> , 2014	Terrain	<i>C. sativus</i> Odyssey (concombre)	CLD	3	Ferralsol; CO=2%	N.D	Fruit	0,08
Clostre <i>et al.</i> , 2014	Terrain	<i>C. moschata</i> Martinica (citrouille)	CLD	3	Ferralsol; CO=2%	N.D	Fruit	0,07
Isleyen <i>et al.</i> , 2013	Terrain	<i>C. pepo</i> ssp <i>pepo</i> (courgette)	Chlordane	2,29	MO=6,5%	90	Racine	25
							Tige	6,23

							Fruit	1,22
Isleyen <i>et al.</i> , 2013	Terrain	<i>C. pepo</i> ssp <i>ovifera</i> (courge)	Chlordane	2,29	MO=6,5%	90	Racine	23,5
							Tige	2,79
							Fruit	0,94
Isleyen <i>et al.</i> , 2013	Terrain	<i>C. pepo</i> ssp <i>pepo</i> (courgette)	DDX (Σ DDT+DDE+DDD)	0,3	MO=6,5%	90	Racine	6,36
							Tige	3,1
Isleyen <i>et al.</i> , 2013	Terrain	<i>C. pepo</i> ssp <i>ovifera</i> (courge)	DDX (Σ DDT+DDE+DDD)	0,3	MO=6,5%	90	Racine	5,45
							Tige	0,83
Mattina <i>et al.</i> , 2004	Terrain	<i>C. pepo</i> ssp <i>pepo</i> cv. Black beauty (courgette)	Chlordane	0,005	Loam sableux, matière organique 4-6,5%	68	Racine	74
Mattina <i>et al.</i> , 2004	Terrain	<i>C. pepo</i> ssp <i>pepo</i> cv. Black beauty (courgette)	Chlordane	0,37	Loam sableux, matière organique 4-6,5%	68	Racine	21,97
Mattina <i>et al.</i> , 2004	Terrain	<i>C. pepo</i> ssp <i>pepo</i> cv. Black beauty (courgette)	Chlordane	1,951	Loam sableux, matière organique 4-6,5%	68	Racine	11,17
Mattina <i>et al.</i> , 2004	Terrain	<i>C. pepo</i> ssp <i>pepo</i> cv. Black beauty (courgette)	Chlordane	4,572	Loam sableux, matière organique 4-6,5%	68	Racine	6

*Mattina <i>et al.</i> , 2006	Serre (Rhizotron)	<i>C.pepo</i> L. subsp. <i>pepo</i> cv. Black beauty (courgette)	Chlordane	N.D	Loam sableux, matière organique 6,5%	70	Sève de xylème	36
*Mattina <i>et al.</i> , 2006	Serre (Rhizotron)	<i>C.pepo</i> L. cv. Zephyr (courge d'été)	Chlordane	N.D	Loam sableux, matière organique 6,5%	70	Sève de xylème	40
*Mattina <i>et al.</i> , 2006	Serre (Rhizotron)	<i>C.sativis</i> cv. Marketmore (concombre)	Chlordane	N.D	Loam sableux, matière organique 6,5%	70	Sève de xylème	23
*Mattina <i>et al.</i> , 2006	Serre (Rhizotron)	<i>C.pepo</i> L. subsp. <i>pepo</i> cv. Black beauty (courgette)	$\sum$ DDD+DDT+DDE	N.D	Loam sableux, matière organique 6,5%	70	Sève de xylème	19
*Mattina <i>et al.</i> , 2006	Serre (Rhizotron)	<i>C.pepo</i> L. cv. Zephyr (courge d'été)	$\sum$ DDD+DDT+DDE	N.D	Loam sableux, matière organique 6,5%	70	Sève de xylème	4
*Mattina <i>et al.</i> , 2006	Serre (Rhizotron)	<i>C.sativis</i> cv. Marketmore (concombre)	$\sum$ DDD+DDT+DDE	N.D	Loam sableux, matière organique 6,5%	70	Sève de xylème	0,8
*Mattina <i>et al.</i> , 2006	Serre (Rhizotron)	<i>C.pepo</i> L. subsp. <i>pepo</i> cv. Black beauty (courgette)	HAP: Phenanthrene Anthracene Fluoranthene Pyrene	N.D	Loam sableux, matière organique 6,5%	70	Sève de xylème	11,6 26,5 5,17 3

*Mattina <i>et al.</i> , 2006	Serre (Rhizotron)	<i>C.pepo</i> L. cv. Zephyr (courge d'été)	HAP:	N.D	Loam sableux, matière organique 6,5%	70	Sève de xylème	
			Phenanthrene					5,8
			Anthracene					9,8
			Fluoranthene					1,1
			Pyrene					0,72
*Mattina <i>et al.</i> , 2006	Serre (Rhizotron)	<i>C.sativus</i> cv. Marketmore (concombre)	HAP:	N.D	Loam sableux, matière organique 6,5%	70	Sève de xylème	
			Phenanthrene					2,8
			Anthracene					3,5
			Fluoranthene					3,6
			Pyrene					4
Murano <i>et al.</i> , 2010	Serre	<i>C.pepo</i> ssp <i>pepo</i> cv. Black Tosca (courgette)	Dieldrine	0,109	N.D	21	Racine	12,57
							P.A	7,33
Murano <i>et al.</i> , 2010	Serre	<i>C.sativus</i> L. cv. Sharp-1 (concombre)	Dieldrine	0,109	N.D	21	Racine	16,42
							P.A	3,43
Otani <i>et al.</i> , 2007	Serre	<i>C. sativus</i> L. (concombre)	Dieldrine	0,594	N.D	21	P.A	2,1
			Endrine	0,058			P.A	1,29
Otani <i>et al.</i> , 2007	Serre	<i>C. moschata</i> Duch (Citrouille)	Dieldrine	0,594	N.D	21	P.A	1,68
			Endrine				P.A	0,43
Otani <i>et al.</i> , 2007	Serre	<i>C. maxima</i> Duch (Courge d'hiver)	Dieldrine	0,594	N.D	21	P.A	1,68
			Endrine				P.A	1,29

Otani <i>et al.</i> , 2007	Serre	<i>C. ficifolia</i> Bouch (Courge)	Dieldrine	0,594	N.D	21	P.A	1,85
			Endrine				P.A	0,69
Otani <i>et al.</i> , 2007	Serre	<i>C. pepo</i> L. (Courgette)	Dieldrine	0,594	N.D	21	P.A	2,86
			Endrine				P.A	2,41
Huelster <i>et al.</i> , 1994	Terrain	<i>C. pepo</i> L. convar. <i>giromontiina</i> cv. Diamant F1 (courgette)	$\sum$ PCDD/F	0,148.10 ⁻³ (TEQ)	Loam sableux, matière organique (<2%)	N.D	Fruit	0,12
							Feuille	0,15
Huelster <i>et al.</i> , 1994	Terrain	<i>C. sativus</i> L. cv. Delikatess (concombre)	$\sum$ PCDD/F	0,148.10 ⁻³ (TEQ)	Loam sableux, matière organique (<2%)	N.D	Fruit (parties externes)	0,08
							Fruit (parties internes)	0,02
							Feuille	0,02
Huelster <i>et al.</i> , 1994	Terrain	<i>C. pepo</i> L. cv. Gelber Zentner (citrouille)	$\sum$ PCDD/F	0,148.10 ⁻³ (TEQ)	Loam sableux, matière organique (<2%)	N.D	Fruit (parties externes)	0,02
							Fruit (parties internes)	0,001
							Feuille	0,02
Huelster <i>et al.</i> , 1994	Terrain	<i>C. pepo</i> L. convar. <i>giromontiina</i> cv. Diamant F1 (courgette)	$\sum$ PCDD/F	0,328.10 ⁻³ (TEQ)	Loam argileux, matière organique 8,1%	N.D	Fruit	0,05
							Feuille	0,09

Huelster <i>et al.</i> , 1994	Terrain	<i>C.pepo</i> L. convar. <i>giromontiina</i> cv. Diamant F1 (courgette)	Σ PCDD/F	$2,39.10^{-3}$ (TEQ)	Loam argileux, matière organique 8,1%	N.D	Fruit	0,02
White <i>et al.</i> , 2003	Terrain	Sous-espèces de <i>C.pepo</i> ssp <i>pepo</i> (courgette et citrouille)	p,p-DDE	0,2-1,2	Loam sableux ; 1,4 carbone organique ; 56% sable ; 36% limon ; 8% argile ; pH=6,7	60	Racine	7,22
							Tige	5,4
							Feuille	0,878
							Fruit	0,283
White <i>et al.</i> , 2003	Terrain	Sous-espèces de <i>C.pepo</i> ssp <i>texana</i> (courge d'été et d'hiver)	p,p-DDE	0,2-1,2	Loam sableux ; 1,4 carbone organique ; 56% sable ; 36% limon ; 8% argile ; pH=6,7	60	Racine	2,37
							Tige	0,454
							Feuille	0,139
							Fruit	0,089
White <i>et al.</i> , 2006	Serre	<i>C.pepo</i> ssp <i>pepo</i> cv. Black Beauty (courgette)	PCB	0,007	N.D	50	Racine	27,14
							P.A	1,43
White <i>et al.</i> , 2006	Serre	<i>C.pepo</i> ssp <i>Ovifera</i> Zephyr (courge d'été)	PCB	0,007	N.D	50	Racine	35,71
							P.A	1,57
White <i>et al.</i> , 2006	Serre	<i>C.sativus</i> cv. Marketmore (concombre)	PCB	0,007	N.D	50	Racine	18,57
							P.A	0,86
White, 2010	Terrain	<i>C.pepo</i> ssp <i>pepo</i> Goldrush (courgette)	p,p-DDE	0,211	Loam sableux ; 1,4 carbone organique ; 56% sable ; 36%	N.D	Racine	16,8
							Tige	11,1

					limon ; 8% argile ; pH=6,7		Feuille	0,228
							Fruit	0,249
White, 2010	Terrain	<i>C.pepo</i> ssp <i>pepo</i> Costaca (courgette)	p,p-DDE	0,211	Loam sableux ; 1,4 carbone organique ; 56% sable ; 36% limon ; 8% argile ; pH=6,7	N.D	Racine	23
							Tige	11,3
							Feuille	0,163
							Fruit	0,417
White, 2010	Terrain	<i>C.pepo</i> ssp <i>pepo</i> Raven (courgette)	p,p-DDE	0,211	Loam sableux ; 1,4 carbone organique ; 56% sable ; 36% limon ; 8% argile ; pH=6,7	N.D	Racine	19,9
							Tige	23,7
							Feuille	0,205
							Fruit	0,511
White, 2010	Terrain	<i>C.pepo</i> ssp <i>ovifera</i> Zephyr (courage)	p,p-DDE	0,211	Loam sableux ; 1,4 carbone organique ; 56% sable ; 36% limon ; 8% argile ; pH=6,7	N.D	Racine	6,65
							Tige	1,63
							Feuille	0,140
							Fruit	0,041
White, 2010	Terrain	<i>C.pepo</i> ssp <i>ovifera</i> Crook (courage)	p,p-DDE	0,211	Loam sableux ; 1,4 carbone organique ; 56% sable ; 36% limon ; 8% argile ; pH=6,7	N.D	Racine	5,11
							Tige	2,33
							Feuille	0,240
							Fruit	0,506
White, 2010	Terrain	<i>C.pepo</i> ssp <i>ovifera</i> Patty (courage)	p,p-DDE	0,211	Loam sableux ; 1,4 carbone organique ; 56% sable ; 36%	N.D	Racine	3,54
							Tige	0,949

					limon ; 8% argile ; pH=6,7		Feuille	0,150
							Fruit	0,057
Peters <i>et al.</i> , 2007	Serre	<i>C.pepo</i> Baby Bear	p,p-DDE	0,474	56% sable; 36% limon; 8% argile, 1,4 % carbone organique	28	Racine	21,5
							Tige	2
							Feuille	0,5
Peters <i>et al.</i> , 2007	Serre	<i>C.maxima</i> Prizewinner	p,p-DDE	0,474	56% sable; 36% limon; 8% argile, 1,4 % carbone organique	28	Racine	24
							Tige	1,2
							Feuille	0,5

*: Les FBC ont été calculés par Mattina *et al.* (2006) en divisant la concentration des contaminants de la sève du xylème sur celle de la solution du sol.

Tableau 2 : Etudes montrant l'influence de différents paramètres sur le transfert et la séquestration des polluants aux cucurbitacées

Influence de concentration de polluants dans le sol	Zeeb <i>et al.</i> , 2006; Mattina <i>et al.</i> , 2004 ; Clostre <i>et al.</i> , 2014 ; Denyes <i>et al.</i> , 2016 ; Lunney <i>et al.</i> , 2004 ; Huelster <i>et al.</i> , 1994
Influence de l'espèce	White, 2002 ; Chhikara <i>et al.</i> , 2010 ; Isleyen <i>et al.</i> , 2013 ; Clostre <i>et al.</i> , 2014 ; Mattina <i>et al.</i> , 2006 ; Zeeb <i>et al.</i> , 2006 ; Lunney <i>et al.</i> , 2004 ; Wang <i>et al.</i> , 2004 ; Murano <i>et al.</i> , 2010 ; Otani <i>et al.</i> , 2007 ; Huelster <i>et al.</i> , 1994 ; White, 2002 ; White <i>et al.</i> , 2003 ; White <i>et al.</i> , 2006 ; White <i>et al.</i> , 2010 ; Peters <i>et al.</i> , 2007
Influence du la nature du polluant	Mattina <i>et al.</i> , 2006 ; Clostre <i>et al.</i> , 2015 ; Isleyen <i>et al.</i> , 2013 ; Otani <i>et al.</i> , 2007 ; Hilber <i>et al.</i> , 2008 ; Whitfield <i>et al.</i> , 2007 ; Whitfield <i>et al.</i> , 2010
Influence de la structure du sol	Huelster <i>et al.</i> , 1994 ; Clostre <i>et al.</i> , 2014

Tableau 3 : Réduction du transfert des polluants aux cucurbitacées par les matrices carbonées

Polluant	Végétation	Tissu	[Pesticides] sol (mg kg ⁻¹)	Type d'étude	Caractéristiques sol	Matrice	Nom commercial	Origine	Taux matrice/sol sec (%)	Taux C (%)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Granulométrie	Maturation sol+matrice	Durée de culture (jours)	Facteur de transfert	Facteur de réduction (%)	Référence						
Dieldrine	Concombre (<i>Cucumis Setivus L.</i>)	fruit	0,07	In situ serre	contaminé, loam limoneux; 2,2% carbone organique; 9,9% argile; 62,6% limon; pH 6,3	CA (poudreux)	Norit® SX Ultra	N.D.	0 0,02 0,04 0,08 0 0,02 0,04 0,08	N.D	1200	N.D.	8 jours	91 (2006) 77 (2007)	0,17 0,06 0,06 0,06 0,06 0 0,03 0,06	- 66,67 62,50 66,67 - 0 50,00 0,00	Hilber et al., 2009						
Dieldrine	Concombre greffé (porte-greffe de <i>Cucurbita maxima cv.</i> + scion de <i>Cucumis sativus L.cv</i>)	fruit	0,11	In situ	Andosol contaminé; loam argileux; 36 à 38 g kg-1 de carbone; pH 5-5.5; CEC 22,4	Témoins	-	-	0	-	-	-	N.D.	38	0,50	-	Saito et al., 2011						
						BC (T450)	N.D.	bois	2	75	2	425-2000 µm			0,05	90,91							
				BC (T450)		riz (épulche)		2	40	46	850-2000 µm	0,41	18,18										
				BC (T450)		bambou	2	72	2	100-425 µm	0,41	18,18											
				Témoins		-	-	0	-	-	0,5	-											
				BC (T450)		N.D.	bois	1	75	2	425-2000 µm	0,36	27,27										
				BC (T1000)				1	82	149	425-2000 µm	0,18	63,64										
				BC (T1000 broyé)				1	84	215	< 75 µm	0,04	92,73										
				Témoins				-	-	0	-	-	0,45	-									
				CA (poudreux)		SS1*	N.D.	0,06	66	780	< 75 µm	0,18	59,18										
				CA (poudreux)				0,12	66	780	< 75 µm	0,01	97,96										
				CA (poudreux)				0,24	66	780	< 75 µm	>0,01	> 98										
				CA (poudreux)				0,49	66	780	< 75 µm	>0,01	> 98										
				BC (T1000 broyé)		N.D.	bois	0,54	84	215	< 75 µm	0,17	61,22										
				BC (T1000 broyé)				1,07	84	215	< 75 µm	0,01	97,96										
				BC (T1000 broyé)				2,14	84	215	< 75 µm	>0,01	> 98										
				Témoins (2006)				-	-	0	-	-	0,20	-									
				CA		SS1*	N.D.	0,25	66	780	< 75 µm	37-41	37-41	0,01	95,45								
				CA				0,5	66	780	< 75 µm			0,01	95,45								
				Témoins (2007)		-	-	0	-	-	0,24	-											
				CA		SS1*	N.D.	0,25	66	780	< 75 µm	389-397	25-33	0,04	84,62								
				CA				0,5	66	780	< 75 µm			0,04	84,62								
				Témoins (2009)		-	-	0	-	-	0,18	-											
				CA		SS1*	N.D.	0,25	66	780	< 75 µm	759-767	20-28	0,07	60								
				CA				0,5	66	780	< 75 µm			0,05	70								
Dieldrine	Concombre greffé (scion de <i>Cucumis sativus L.</i> + porte-greffe de 3 variétés <i>Cucurbita spp</i>)	fruit	0,25	Terrain 1	Andosol	CA (liquide)	activated carbon, Otsuka Chemical Co., Ltd.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	20-49			Hashimoto et al., 2007								
	Témoins					-							0,12										
	CA					activated carbon, Otsuka Chemical Co., Ltd.							0,14	-									
	Témoins					-							0,144	-									
	CA					activated carbon, Otsuka Chemical Co., Ltd.							0,06	58,33									
	Témoins					-							0,212	-									
	CA					activated carbon, Otsuka Chemical Co., Ltd.							0,136	35,85									
	Témoins					-							0,376	-									
	CA					activated carbon, Otsuka Chemical Co., Ltd.							0,216	42,55									
	Témoins					-							0,07	-									
	CA		activated carbon, Otsuka Chemical Co., Ltd.			0,06	5,00																
	Témoins		-			0,13	-																
	CA		activated carbon, Otsuka Chemical Co., Ltd.			0,08	38,46																

PCB (Aroclor 1254/1260)	Citrouille (<i>Cucurbita pepo</i> spp <i>pepo</i> cv. Howden)	Racine	136	In situ serre	Sableux; 3,5% de matière organique; pH 7,7; CEC=10,22 cmol/kg	BC	Burt's biochar	déchets de bois, surtout de l'utilisation de palettes d'expédition et de construction	0	N.D.	5,88	—	Denyes et al., 2012				
		0,2	4,04	26													
		0,7	4,67	35													
		2,8	1,1	77													
		11,1	0,7	89													
		0	0,09	0													
		0,2	0,13	0													
		0,7	0,09	0													
		2,8	0,09	0													
		11,1	0,07	22													
		0	16,13	0													
		0,2	15,13	0													
		0,7	1,93	0													
		2,8	0,67	58													
		11,1	3,22	83													
		0	1,93	0													
		0,2	1,93	0													
		0,7	1,93	0													
		2,8	1,63	17													
		11,1	0,06	54													
PCB (Aroclor 1254/1260)	Citrouille (<i>Cucurbita pepo</i> spp <i>pepo</i> cv. Howden)	Racine	71,4 ±10,8	In situ terrain	Brownfield site, Ontario, Canada. Sol sableux à grosses particules; 3,5% de matière organique; pH=7,7; CEC = 9,5 ± 1,3 cmol/kg	Témoïn	-	-	-	-	-	4,93	—	50	Denyes et al., 2013		
						CA (granuleux)	N.D.	Charbon bitumineux	2,8	808,5	Grosses particules: 96 %, Particules fines: 4%	1,27	74				
						BC	Burst Biochar	Palettes d'expédition/d'échets de construction	2,8	373,6	Grosses particules: 52 %, Particules fines: 48%	1,41	72				
						BC	BlueLeaf biochar	Bois	2,8	54,7	Grosses particules: 86 %, Particules fines: 14%	1,76	64				
						Témoïn	-	-	-	-	-	0,13	0%				
						CAG	N.D.	Charbon bitumineux	2,8	808,5	Grosses particules: 96 %, Particules fines: 4%	0,14	0%				
		Partie aérienne						Burst Biochar	Burst Biochar	Palettes d'expédition/d'échets de construction	2,8	373,6	Grosses particules: 52 %, Particules fines: 48%	0,14	0%		
								BlueLeaf biochar	Blueleaf biochar	Bois	2,8	54,7	Grosses particules: 86 %, Particules fines: 14%	0,13	0%		
								Témoïn	-	-	-	-	-	10,56			
								CAG	N.D.	Charbon bitumineux	2,8	808,5	Grosses particules: 96 %, Particules fines: 4%	3,52	66,67		
								Burst Biochar	Burst Biochar	Palettes d'expédition/d'échets de construction	2,8	373,6	Grosses particules: 52 %, Particules fines: 48%	7,04	33,33		
								BlueLeaf biochar	Blueleaf biochar	Bois	2,8	54,7	Grosses particules: 86 %, Particules fines: 14%	7,04	33,33		
		Racine	N.D.	Serre				Témoïn	-	-	-	-	-	0,20		50	Denyes et al., 2013
								CAG	N.D.	Charbon bitumineux	2,8	808,5	Grosses particules: 96 %, Particules fines: 4%	0,11	42,86		
								Burst Biochar	Burst Biochar	Palettes d'expédition/d'échets de construction	2,8	373,6	Grosses particules: 52 %, Particules fines: 48%	0,17	14,29		
								BlueLeaf biochar	Blueleaf biochar	Bois	2,8	54,7	Grosses particules: 86 %, Particules fines: 14%	0,08	57,14		
								Témoïn	-	-	-	-	-	15,49			
								CAG	N.D.	Charbon bitumineux	2,8	808,5	Grosses particules: 96 %, Particules fines: 4%	8,60	42,72		
		Partie aérienne	N.D.					Burst Biochar	Burst Biochar	Palettes d'expédition/d'échets de construction	2,8	373,6	Grosses particules: 52 %, Particules fines: 48%	8,50	43,66	36	
								BlueLeaf biochar	Blueleaf biochar	Bois	2,8	54,7	Grosses particules: 86 %, Particules fines: 14%	10	33,33		
								Témoïn	-	-	-	-	-	0,29			
								CAG	N.D.	Charbon bitumineux	2,8	808,5	Grosses particules: 96 %, Particules fines: 4%	0,40	0		
								Burst Biochar	Burst Biochar	Palettes d'expédition/d'échets de construction	2,8	373,6	Grosses particules: 52 %, Particules fines: 48%	0,10	0		
								BlueLeaf biochar	Blueleaf biochar	Bois	2,8	54,7	Grosses particules: 86 %, Particules fines: 14%	0,20	0		
		Racine	N.D.	Serre mélange manuel				Témoïn	-	-	-	-	-	15,00		36	
								CAG	N.D.	Charbon bitumineux	2,8	808,5	Grosses particules: 96 %, Particules fines: 4%	3,90	74,08		
								Burst Biochar	Burst Biochar	Palettes d'expédition/d'échets de construction	2,8	373,6	Grosses particules: 52 %, Particules fines: 48%	7,20	52,02		
								BlueLeaf biochar	Blueleaf biochar	Bois	2,8	54,7	Grosses particules: 86 %, Particules fines: 14%	5,00	66,67		
								Témoïn	-	-	-	-	-	0,39			
								CAG	N.D.	Charbon bitumineux	2,8	808,5	Grosses particules: 96 %, Particules fines: 4%	0,10	66,67		
		Partie aérienne	N.D.	Serre mélange mécanique				Burst Biochar	Burst Biochar	Palettes d'expédition/d'échets de construction	2,8	373,6	Grosses particules: 52 %, Particules fines: 48%	0,20	50,00	36	
								BlueLeaf biochar	Blueleaf biochar	Bois	2,8	54,7	Grosses particules: 86 %, Particules fines: 14%	0,10	66,67		
								Témoïn	-	-	-	-	-	0,10	66,67		
								CAG	N.D.	Charbon bitumineux	2,8	808,5	Grosses particules: 96 %, Particules fines: 4%	0,10	66,67		
								Burst Biochar	Burst Biochar	Palettes d'expédition/d'échets de construction	2,8	373,6	Grosses particules: 52 %, Particules fines: 48%	0,20	50,00		
								BlueLeaf biochar	Blueleaf biochar	Bois	2,8	54,7	Grosses particules: 86 %, Particules fines: 14%	0,10	66,67		

PCB (Aroclor 1254)	Citrouille (<i>Cucurbita pepo</i> spp <i>pepo</i> cv. Howden)	Racine	37,6 ± 5,8	Serre	Ontarino, canada. Sol argileux, TOC de 3,5% à 4,3%	CA (granuleux)	BC1240	origine bitumineuse(houille)	0	N.D.	N.D.	de 420 à 1680 µm	N.D.	60	11,50	—	Langlois et al., 2011														
		0,2							6,00						47,83																
		0,8							4,40						61,74																
		3,1							0,80						93,04																
		12,5							0,20						98,26																
		0							0,19						—																
		0,2							0,14						26,32																
		0,8							0,12						36,84																
		3,1							0,09						52,63																
		12,5							0,07						63,16																
PCB (Aroclor 1260)	Citrouille (<i>Cucurbita pepo</i> spp <i>pepo</i> cv. Howden)	Racine	32,6 ± 3,4	Serre	Ontarino, canada. Sol argileux, TOC de 3,5% à 4,3%	CA (granuleux)	BC1240	origine bitumineuse(houille)	0	N.D.	N.D.	de 420 à 1680 µm	N.D.	60	3,80	—	Langlois et al., 2011														
		0,2							1,70						55,26																
		0,8							2,10						44,74																
		3,1							0,50						86,84																
		12,5							0,40						89,47																
		0							0,04						—																
		0,2							0,03						17,00																
		0,8							0,03						17,00																
		3,1							0,03						17,00																
		12,5							0,03						17,00																
DDT	Citrouille (<i>Cucurbita pepo</i> spp <i>pepo</i> cv. Howden)	Racine	1,1 ± 0,013	Serre	Site dans l'ouest de l'artique canadien	-	-	50 (v/v)	0,1	-	-	-	-	45	4,70	ND	Lunney et al., 2010														
									0,6						6,70																
									2,1						12,00																
									27						2,60																
									53						2,00																
									78						0,00			100													
									50						0,1			0,70	ND												
															0,6			0,60													
		2,1						1,10																							
		27						1,20																							
		53						0,60																							
		78						0,00							100																
		HCB						Citrouille (<i>Cucurbita pepo</i> convar. <i>citrullina</i> var. <i>styriaca</i>)							graines de l'huile	0,0153-0,0156		Terrain		Sol styrien, Autriche	Témoin	-	N.D.	-	-	-	2 semaines	90	19	-	Mandl et al., 1999
																					Charbon actif	SA20, Norit		0,04	N.D.	800			10 µm (30%) -150 µm (>150 µm: 4%)	12,7	
		Heptachlor exo epoxide (HEPX)						Courge d'hiver (<i>Cucurbita maxima</i> Dutch. cv. Ebisu)	Partie aérienne						0,0575	Serre		Andosol, loam argileux, Japon (0-15 cm); pH=5,5; CEC= 7,8 cmol(+) kg ⁻¹ ; contenu total de carbone = 30 mg g ⁻¹	Témoin		N.D.	0				N.D.	14	7,95	—	Murano et al., 2009	
																			mousse de tourbe	mousse de tourbe		0,1	46,5	16,5	9,57			0			
copeaux de bois	copeaux de bois		47,2	92,9	9,57	0																									
charbon actif	SS1		85,8	803	2,14	73																									
charbon actif	4DX		87	925	0,63	92																									
mousse de tourbe	mousse de tourbe		1	46,5	16,5	10,43	0																								
copeaux de bois	copeaux de bois			47,2	92,9	6,09	23																								
charbon actif	SS1			85,8	803	0,28	96																								
charbon actif	4DX			87	925	0,12	98																								

Tableau 4 : Réduction de la biodisponibilité relative chez l'animal par des matrices carbonées

Polluant	Animal	Organe	Type de sol	Matrice	% Taux matrice (en masse)	Activation	Origine	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Surface microporeuse (%)	Maturation sol+matrice	Biodisponibilité relative (%)	Facteurs de réduction	Référence
ΣPCB-NDL	Porcelet	Tissu Adipeux	Artificiel (OCDE, 1984) sans tourbe	CA	1	oui	N.D.	N.D.	N.D.	4 semaines	6,4	N.D.	Delannoy <i>et al.</i> , 2014a
		Muscle									9,9	N.D.	
		Foie									3	N.D.	
		Tissu Adipeux		Acide Fulvique		non	–	–	–		80	N.D.	
ΣPCB-NDL	Porcelet	Muscle	Artificiel (OCDE, 1984) sans tourbe		1	non	–	–	–	21 jours	76,9	N.D.	Delannoy <i>et al.</i> , 2014b
		Foie									67,8	N.D.	
				Acide Fulvique	1	non	–	–	–		82,7	N.D.	
				Tourbe de Sphaigne	1	non	–	–	–		61,1	N.D.	
		Tissu Adipeux		Acide humique	1	non	–	–	–		46,6	N.D.	
				Tourbe de Sphaigne + CA	0,95 + 0,05 respectivement	non	–	–	–		42,4	N.D.	
CLD	Chevreau	Tissu Adipeux	Artificiel (OCDE, 1984)	CA: Darco	0,05	oui	N.D.	N.D.	N.D.	21 jours	16,7	N.D.	Yehya <i>et al.</i> , 2017
		Foie			2	oui	lignite	793 ± 14	56		26,6	53,4	
											21,2	67,2	

CLD	Porcelet	Tissu Adipeux Foie	sans tourbe	CA: Orbo			noix de coco (coquille)	1126 ± 11	80			1,3 1,1	98,2 98,4	Delannoy <i>et al.</i> , 2020
		Tissu Adipeux Foie		CA: Darco			lignite	793 ± 14	56			21 27,4	64 63	
		Tissu Adipeux Foie	Artificiel (OCDE, 1984)	CA: Orbo	2	oui	noix de coco (coquille)	1126 ± 11	80	21 jours		0,7 1,4	85 86	
		Tissu Adipeux Foie	sans tourbe	CA: Darco								100 100	0 0	
		Tissu Adipeux Foie		CA: Orbo	0,5		Idem			Pas de maturation, additif alimentaire		100 100	0 0	
		Tissu Adipeux Foie												
	Porcelet	Tissu Adipeux Foie		Tourbe	5	non	Tourbe	–	–			67,1 85,5	15,9 –	Delannoy <i>et al.</i> , 2018
		Tissu Adipeux Foie		BC: Chêne 500	5	non	Chêne	144 ± 7	49			69 73,6	11,5 6,7	
		Tissu Adipeux Foie	Artificiel (OCDE, 1984)	BC: Chêne 700	5	non	Chêne	357 ± 10	81	80 jours		70,1 76,3	10,2 1,8	
		Tissu Adipeux Foie	sans ou avec tourbe	BC: Chêne 500 + Tourbe	5 + 5 respectivement	–	Chêne + Tourbe	–	–			49,4 88	33,1 –	
		Tissu Adipeux Foie		BC: Chêne 700 + Tourbe	5 + 5% respectivement	–	Chêne + Tourbe	–	–			56,3 69,7	25,47 1,8	
		Tissu Adipeux Foie												

Tissu Adipeux Foie	CA: Darco	5	Physique par H ₂ O	lignite	793 ± 14	56	29,7 31	54,7 53,5
Tissu Adipeux Foie	CA: Orbo	5	Chimique	noix de coco (coquille)	1126 ± 11	80	3,5 2,8	80,4 84,6
Tissu Adipeux Foie	CA: Darco + Tourbe	5 + 5 respectivem- ent	–	lignite + tourbe	–	–	20,2 26,9	65,3 58
Tissu Adipeux Foie	CA: Orbo + Tourbe	5 + 5 respectivem- ent	–	noix de coco + tourbe	–	–	3,2 0,8	84 86,9

RÉSUMÉ

La contamination des sols par les polluants organochlorés est un problème pour la santé des écosystèmes et humaine. Il n'est pas toujours possible de dégrader ces molécules rémanentes. L'enjeu est d'empêcher leurs effets adverses sur le biote ou leur migration vers d'autres compartiments de l'agroécosystème. L'utilisation de matières carbonées nanoporeuses d'origine végétale peut être un moyen. Cette thèse a pour objectif de sélectionner parmi un panel de matrices carbonées celles qui sont capables de piéger efficacement les contaminants tels que les polychlorobiphényles (PCB), les polychloro-dibenzo-dioxines et furanes (PCDD/F), ainsi que la chlordécone (CLD). Ces matrices diffèrent entre elles par leurs propriétés (biochar vs charbon activé), conditionnées par le procédé de pyrolyse et/ou d'activation mis en œuvre ainsi que par la nature de la matière première végétale utilisée. L'enjeu est de produire, caractériser et sélectionner les matrices carbonées les plus efficaces pour maximiser cette séquestration. Des tests *in vitro* de disponibilité environnementale ou de bioaccessibilité ont été utilisés pour effectuer un screening, ensuite des tests *in vivo* ont été mis en place pour valider l'efficacité sur un nombre restreint de matières carbonées. Les tests *in vivo* ont été développés sur trois modèles de biote. Il ressort une interaction entre le type de test, la matrice carbonée utilisée et les contaminants. Il apparaît que l'efficacité de la stratégie dépend du biote cible ou de la méthode d'évaluation. Pour les contaminants, il apparaît que la structure de la molécule à séquestrer pouvait être à l'origine de comportements différents. Pour les matrices carbonées, les charbons activés étaient plus efficaces que les biochars. La surface spécifique et la microporosité jouent un rôle prépondérant dans l'efficacité des charbons et expliquent principalement la différence de la capacité de séquestration entre les biochars et les charbons activés.

Mots clés : Polluants Organiques Persistants, Charbons actifs, Biochars, Biodisponibilité, Séquestration

ABSTRACT

Soil contamination by organochlorine pollutants is a problem for ecosystem and human health. It is not always possible to degrade these persistent molecules. The challenge is to prevent their adverse effects on the biota or their migration to other compartments of the agroecosystem. The use of nanoporous carbonaceous materials originated from plants can be one way. The objective of this thesis is to select from a panel of carbon matrices those capable of effectively trapping contaminants such as polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-dioxins and furans (PCDD / Fs), as well as chlordane (CLD). These matrices differ from each other by their properties (biochar vs activated carbon), conditioned by the pyrolysis and/or activation process used, as well as by the nature of the raw material used. The challenge is to produce, characterize and select the most efficient carbonaceous materials to maximize this sequestration. *In vitro* environmental availability or bioaccessibility tests were used to perform a screening and then *in vivo* tests were set up to validate the effectiveness on a small number of carbonaceous materials. The *in vivo* tests were developed on three models of biota. An interaction emerges between the type of test, the carbon matrix used and the contaminants. It appears that the effectiveness of the strategy depends on the target biota or the assessment method used. Regarding contaminants, it appears that the structure of the molecule could be at the origin of different behaviours. Regarding carbonaceous matrices, activated carbons were more efficient than biochars. Specific surface and microporosity are necessary conditions for the efficiency of activated carbons and mainly explain the difference in efficiency between biochars and activated carbons.

Keywords : Persistent Organic Pollutants, Activated Carbons, Biochars, Bioavailability, Sequestration