

Partenariat **2010** – Domaine Substances polluantes - Action 26 bis - Plan national d'action chlrodécone

DYNAMES (Dynamique des MES en relation avec la chlrodécone)

Sous-titre : Contribution à l'action 8 du plan national d'action chlrodécone

Statut du document Rapport final

Auteur (s) : Cemagref, UR Aema (Rédacteur : Damien Devault)

Mois Année : décembre 2010

Avec les partenaires :



Avenant à la convention nationale ONEMA-Cemagref 2009 - action 26 bis (code onema : 11-5)

Les auteurs

Prénom et nom : Damien DEVAULT

Fonction ou mission : Chargé de mission Chlordécone (chef de projet)

Email : damien.devault@cemagref.fr

Localisation : Martinique

Cemagref - PRAM

Petit Morne

BP 214

97 285 Lamentin Cedex Martinique

Les correspondants

Onema : Nicolas DOMANGE

Référence du document : Avenant à la convention ONEMA-Cemagref 2009

Cemagref : François-Xavier de la Foye (francois-xavier.delafoye@cemagref.fr)

Référence du document : Avenant à la convention ONEMA-Cemagref 2009

[Autres renseignements nécessaires à la mise sur le Portail « les documents techniques sur l'eau », à renseigner si possible]

Droits d'usage :	<i>accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>Îles de la Martinique et de la Guadeloupe (Antilles françaises)</i>
Niveau géographique :	<i>régional,</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnel</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

DYNAMES - Dynamique des MES en relation avec la chlordécone

Statut du document : Rapport final

Auteur : Damien DEVAULT (chef de projet)

Sommaire

Résumé	4
Abstracts	5
Synthèse pour l'action opérationnelle (rapports finaux)	6
Corps du document	7

DYNAMEX - Dynamique des MES en relation avec la chlordécone
Statut du document : Rapport final
Auteur : Damien DEVAULT (chef de projet)

Résumé

RESUME

Devenue un problème écologique, sanitaire et social, la contamination des Antilles Françaises par la chlordécone fait l'objet de recherches soutenues depuis 2007. Elles ont mis en avant que cette pollution, d'origine agricole, avait diffusé vers les autres compartiments de l'écosystème.

L'eau elle-même, son vecteur principal de diffusion, est de ce fait une source potentielle de danger. Or, la diffusion de la molécule dans cette matrice se fait, soit par voie dissoute (au sein de laquelle la contribution de la phase colloïdale peut être déterminante), soit par voie particulaire. Connaître la phénoménologie de la part prise par chacune des voies peut permettre de dominer le transfert de la parcelle à l'hydrosystème.

Les connaissances acquises au cours de ce programme posent les bases d'une meilleure compréhension de la dynamique des MES(*) en relation avec la chlordécone. La pondération quantitative des phénomènes de sorption dans l'environnement ont été abordés à travers cinq essais dont la portée n'aura été qu'exploratoire. Toutefois, la mise en évidence de la vulnérabilité de la liaison chlordécone-MES à la salinité et son incidence sur la biodisponibilité de la molécule en zone littorale constitue un résultat majeur.

(*) MES : matières en suspension

MOTS CLES (THEMATIQUE ET GEOGRAPHIQUE)

Pesticide, chlordécone, bassin versant, climat tropical, Baie du Robert, Martinique, Antilles françaises

DYNAMES - Dynamique des MES en relation avec la chlordécone

Statut du document : Rapport final

Auteur : Damien DEVAULT (chef de projet)

Abstracts

ABSTRACT

As French West Indies contamination by chlordecone became an ecological, public health and social problem, important scientific research were engaged since 2007. It has been shown that this agricultural pollution diffuses throughout the other ecosystem compartments.

Water itself, which is the main means of transport has become a potential origin of danger. Dissolved load as well as suspended load were specially designed to describe chlordecone transfer from agricultural plot to hydrosystem.

Total learning we met through this work builds a better description of suspended load dynamics involving chlordecone. Five experiments were carried out to design quantitative analysis of sorption phenomens in the environment. These exploratory experiences have shown the chlordecone-suspended load bond vulnerability as a main result of the salinity degree and the molecule biological free disposal (biodisponibility) in coastal zone.

Key words (thematic and geographical area)

Pesticide, chlordécone, watershed, tropical climate, Robert bay, Martinique, FWI French West Indies

DYNAMES - Dynamique des MES en relation avec la chlordécone

Statut du document : Rapport final

Auteur : Damien DEVAULT (chef de projet)

Plan du document

Partie 1 : Contexte, enjeu et concepts centraux	10
Introduction	10
1 La chlordécone	10
1.1 Définition et Histoire	10
1.2 Utilisation	13
1.3 Toxicologie clinique	13
1.3.1 Effet neurologique	13
1.3.2 Génotoxicité	14
1.3.3 Toxicocinétique	14
1.3.4 Distribution	14
1.4 Ecotoxicologie	15
1.4.1 Propriétés de la molécule	18
1.5 Persistance dans l'environnement	19
2 Comportement de la chlordécone dans l'environnement	21
2.1 Comportement dans les sols martiniquais	21
2.2 Comportement dans les milieux aquatiques	23
3 Interactions entre les polluants organiques hydrophobes (POH) et les sédiments/MES	26
3.1 Description de la matrice	26
3.1.1 Les différents états de l'eau dans le sédiment	29
3.2 Sorption	30
3.2.1 Adsorption	30
3.2.1.1 Adsorption sur le Particulaire	31
3.2.1.2 Le rôle des conditions rédox et pH	32
3.2.1.3 Aging	
3.2.2 Dissous	34
3.2.3 Désorption	34
3.3 Sont-ils biodisponibles ?	36
3.3.1 Micropolluants associés au COD	36
3.3.2 Micropolluants associés au COP	37
3.4 Nomenclature numérique	38
3.4.1 Liaison et immobilisation des POH aux matrices solides	40
3.4.2 La biodégradabilité de la matière organique	42
3.2.3 Matière organique des sols antillais	43

Partie 2 : Sorption de la chlordécone sur les particules en milieu aqueux	45
Expérience 1 : Biodégradation des sols antillais	46
1.1 Matériel et méthodes	46
1.2 Résultats	46
1.3 Discussion	47
Expérience 2 : Cinétique de désorption de la chlordécone	48
2.1 Matériel et méthodes	48
2.2 Résultats	48
2.3 Discussion	49
Expérience 3 : Cinétique d'adsorption	50
3.1 Matériel et méthodes	50
3.2 Résultats	51
3.3 Discussion	52
Expérience 4 : Etude de la répartition de la chlordécone dans un parc aquacole	54
4.1 Matériel et méthodes	54
4.2 Résultats	56
4.3 Discussion	57
Expérience 5 : Comportement de la chlordécone en estuaire	58
5.1 Matériel et méthodes	58
5.2 Résultats	58
5.3 Discussion	59
Acquis de l'action « Dynames »	61
Références bibliographiques	64
Liste des figures	
Liste des abréviations	

Partie 1 : Contexte, enjeu et concepts centraux

Introduction

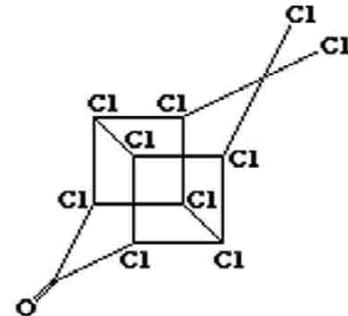
L'action "Dynames" a tendu à une meilleure connaissance du transfert particulaire de la chlordécone dans le milieu aquatique en menant les investigations nécessaires à la compréhension qualitative des phénomènes de sorption et à leur pondération quantitative dans l'environnement.

Devenue un problème écologique, sanitaire et social, la contamination des Antilles Françaises par la chlordécone fait l'objet de recherches soutenues depuis 2007. Elles ont mis en avant que cette pollution, d'origine agricole, avait diffusé vers les autres compartiments de l'écosystème. Son vecteur principal de diffusion est de ce fait lui-même une ressource en danger : l'eau. Or, la diffusion de la molécule dans cette matrice se fait, soit par voie dissoute (au sein de laquelle la contribution de la phase colloïdale peut être déterminante), soit par voie particulaire. Connaître la phénoménologie de la part prise par chacune des voies peut permettre de dominer le point-clef de l'ubiquité du xénobiotique : le transfert de la parcelle à l'hydrosystème.

1 La chlordécone

1.1 DEFINITION ET HISTOIRE

La chlordécone (formule brute : $C_{10}Cl_{10}O$, CAS : 143-50-0, U.S. EPA PC Code : 027701 ; CA DPR Chem. Code : 347) est un pesticide organochloré.



Les pesticides sont des produits dont les propriétés toxiques permettent de lutter contre les organismes nuisibles. On distingue réglementairement les pesticides utilisés principalement pour la protection des végétaux (« produits phytopharmaceutiques » ou « phytosanitaires » (directive 91/414/CE)) des autres (« biocides » définis notamment dans la directive 98/8/CE). Il s'agit de produits antiparasitaires à usage agricole, minéraux, organiques de synthèse ou mixtes employés pour protéger les semences, préserver les cultures et les productions stockées. Ces molécules contrarient le développement des vecteurs de maladies humaines, animales ou végétales.

Les pesticides organochlorés sont des molécules regroupées non par rapport à leur famille chimique mais surtout par rapport aux canons qui ont présidé à leur invention :

- hydrophobie élevée, pour franchir les barrières tégumentaires elles-mêmes constituées par des biopolymères hydrophobes (cuticule, chitine...).
- résistances physique (à la température et à la photolyse) et chimique (hydrolyse essentiellement) élevées, pour faciliter leur conservation indépendamment des conditions de stockage et pour repousser la péremption du produit.

Ces propriétés ont induit leur bioaccumulation dans les réseaux trophiques mondiaux de telle sorte qu'il n'existe plus de biocénose où ils ne soient ou n'aient été décelés (Bro-Rasmussen, 1996).

En pratique, 70% des pesticides en circulation sont chlorés (BCCP, 2006) sans être considérés comme « organochlorés » ; ce terme implique aussi des molécules n'ayant pas été conçues ou commercialisées pour être des pesticides (PCB, dioxines).

Il s'agit donc de molécules anciennes, dont l'usage est suspendu dans les pays « développés » depuis les années 1970 (1972 en France). Néanmoins, si leurs caractéristiques les ont amenées à être mises au ban, elles restent pertinentes dans les territoires de la bande intertropicale où des molécules plus récentes se sont vite avérées inefficaces du fait de développement de résistances (cas des pyréthriinoïdes en Afrique noire).

La chlordécone a été inventée en 1949 et commercialisée à partir de 1951 sous la forme de Kepone® et de GC-1189®. Son succès commercial est très limité : en 1958, 1 500kg en avaient été écoulées (Epstein, 1978).

La molécule souffre, à partir de cette date, de la comparaison avec le Mirex®, un insecticide gastrique qui doit son nom à l'analogie chimique de la structure de la molécule avec le poison du *Murex erinaceus* (Mrlina, comm. pers.) : c'est essentiellement sous forme de Mirex® que les USA contrent l'expansion de la « fourmi de feu » (250 t pour cet usage de 1962 à 1975 (US NRC, 1978)). Cette molécule a des caractéristiques très proches de la chlordécone, y compris le fait qu'il n'existe pas de preuve de sa biodégradation. Son usage anti-fourmi se maintiendra jusqu'à récemment pour lutter contre la fourmi manioc en Guadeloupe ; le Mirex® étant suspecté de se dégrader en chlordécone, son épandage complexifie l'interprétation des résultats pour la chlordécone.

Néanmoins, à partir de 1965, le Képone® commence à être remarqué pour son efficacité, notamment dans les ex-colonies françaises où ses performances agronomiques surpassent DDT et lindane.

La molécule est alors produite dans trois usines, dont une au moins, celle d'Hopewell (Virginie) ne respectait pas les consignes de sécurité du personnel en vigueur. Faroon *et al.* (1995) relatent l'exposition du personnel et des riverains : 62% des ouvriers souffraient d'affections neurologiques, dermatologiques et endocrines. La production du Kepone® dans cette usine est stoppée en 1975 mais la médiatisation des séquelles des employés fait scandale (1976), poussant les services fédéraux de la santé à interdire la molécule et à fermer le site. Si, à partir de 1978, l'U.S. E.P.A. constate la contamination de la rivière James toute proche, le problème de la chlordécone est donc considéré sous l'angle de la sécurité du travail (exposition par inhalation et contact).

La contamination de la rivière James fut suivie et on découvrit, après une dizaine d'année, que la couche de sédiment contaminé avait été recouverte par une nouvelle.

Aux Antilles françaises, le Kepone® fut commercialisé à partir de 1972 afin de lutter contre le charançon du bananier. Il restera utilisé jusqu'en 1978, date à laquelle les stocks de chlordécone sont épuisés. Il est ensuite remplacé par le Curlone®, seconde formulation commerciale à base de chlordécone, officiellement homologuée pour 1981-1987. Cette homologation a été facilitée par le passage des cyclones Allen en 1979 et David en 1980 qui avaient favorisé la pullulation des charançons. La commercialisation de la chlordécone a été interdite en 1990 après avis de commission d'étude de la toxicité. Son utilisation a, elle, été interdite en septembre 1993. (Le Déaut et Procaccia, 2009).

1.2 UTILISATION

Sur les territoires français, la chlordécone a été uniquement homologuée pour être utilisée pour lutter contre le charançon du bananier (*Cosmopolites sordidus*) (anonyme, 1978a; Langford, 1978).



Cosmopolites sordidus (Germar, 1824)

Le Curlone® cependant a, peut-être, été également utilisé à d'autres fins aux Antilles car la chlordécone a servi dans diverses régions du monde à lutter contre une grande variété d'ennemis des cultures. Elle peut s'utiliser aussi bien comme larvicide que comme fongicide, pour traiter la tavelure du pommier et l'oïdium (Information Canada, 1973) et comme moyen de lutte contre le doryphore (Motl, 1977), le phytopte des agrumes et les vers fil de fer (larves de taupin) qui attaquent les pommes de terre, le tabac, les glaïeuls et d'autres plantes (Suta, 1978). On l'a également déjà employé à des concentrations d'environ 0,125 % dans des produits domestiques du genre pièges à fourmis et à cafards (IARC 1979a). (Nations Unies, 2006). Il est à noter que l'usage de Curlone® est concomitant avec une infestation orpheline de charançon sur vergers.

Le produit était épandu au pied des bananiers durant la plantation puis lorsque cela était estimé nécessaire. Il est évalué qu'un épandage de l'ordre de 300 tonnes de chlordécone a eu lieu sur l'ensemble de la Martinique et de la Guadeloupe.

L'interdiction de l'utilisation de la chlordécone a été motivée par les effets toxiques qu'elle peut induire sur l'homme mais également sur l'environnement.

1.3 TOXICOLOGIE CLINIQUE

1.3.1 Effet neurologique

L'impact neurotoxique de la chlordécone a fait l'objet de nombreuses études, contrairement au Mirex®.

La contamination par la chlordécone induit des hypothermies, ce qui implique un impact sur l'activité dopaminergique ou α -noradrénergique du système nerveux central. En effet, la réponse clinique efficace est l'administration d'antagonistes aux α -noradrénergiques (neurotransmetteur que la chlordécone perturbe induisant des tremblements) et par le haloperidol, un antagoniste de la dopamine (Cook *et al.*, 1988).

La chlordécone n'agit pas comme un organochloré classique (aldrine, lindane...) : l'hyperexcitabilité et les tremblements n'aboutissent jamais à des convulsions. A l'inverse, il atteint l'activité des récepteurs GABA en agissant en antagoniste sur son site picotoxinique chez les Blattes (Matsumura, 1985) –ce qui renseigne peu sur les Vertébrés.

Les tremblements seraient dus à un signal du système nerveux supérieur et non à des altérations du système nerveux périphérique (Hwang & Van Wort, 1979), en réponse à l'impact de la chlordécone sur l' α -noradrénaline (neurotransmetteur) et, dans une moindre mesure, la dopamine : perturbant les flux ioniques (N^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ...), la chlordécone altère les flux calciques et induit des émissions incontrôlées de neurotransmetteurs. Cet

impact sur les ions pourrait résulter d'une atteinte aux enzymes ATPases chargés de maintenir les déséquilibres ioniques, voire la calmoduline qui les stimule.

La chlordécone aurait aussi un effet oestrogénique en se liant aux récepteurs à oestrogènes (notamment ceux du système nerveux), ce qui a pour effet de le déplacer du cytoplasme au noyau.

1.3.2 Génotoxicité

Des cultures de fibroblastes humains exposées au mirex jusqu'à 10^{-4} M n'ont pas montré d'occurrence plus élevée que chez le témoin non exposé. Néanmoins, les tétraploïdes seraient plus à risque (Carlson & Abraham, 1985). La tétraploïdie est un phénomène rare mais pas inexistant, même chez l'Homme. Il se rencontre surtout chez les organismes jeunes et des organes aux tissus renouvelés (foie...). Il n'y a pas non plus de différence entre les témoins non exposés et des cultures de quatre souches de *Salmonella typhimurium* (test de mutagenèse) sauf à atteindre des doses sans pertinence avec les expositions environnementales.

Des résultats sur des animaux conduisent à des conclusions similaires pour la chlordécone mais l'alcool de chlordécone (chlordécol) présenterait un effet clastogénique : il générerait des brisures à l'ADN (Bale, 1983), ce qui limite la cohérence de son expression et met en jeu des systèmes de réparation susceptibles de commettre des erreurs en recomposant l'ADN.

1.3.3 Toxicocinétique

Inhalation	Peu de données, voie mineure
Voie orale	Voie prépondérante. La chlordécone est ensuite séquestrée dans les adipocytes. Il est métabolisé en alcool de chlordécone (chlordécol) puis par les conjugués glucuronés. L'émission se fait par les fèces d'apport (part non assimilée) mais aussi pour l'évacuation biliaire (qui implique une réassimilation partielle du chyme), le lait maternel, la salive (même remarque que pour la bile) et l'émission urinaire pour les métabolites.
Voie dermique	Peu de données, voie mineure

Tableau 1 : Toxicocinétique de la chlordécone.

1.3.4 Distribution

La distribution du Mirex® et de la chlordécone est fonction de la voie d'exposition (ou « route ») et de la quantité de produit appliqué aux spécimens de laboratoire. A défaut d'une représentation intégrant la dose compréhensible, le choix a été fait d'une hiérarchisation des tissus en fonction de leur teneur lorsqu'une telle comparaison était possible.

Une partie des résultats a été obtenu par autoradiographie. Il a été tenu compte du fait que cette technique n'illustre pas la présence de la molécule mais de la désintégration des isotopes instables mis en jeu.

Si le Kow semble dominer pour justifier la localisation du Mirex® dans l'organisme, il n'en est pas de même pour la chlordécone : son affinité pour les protéines n'est pas proportionnelle à leur caractère lipidique, ce qui donne au plasma le rôle-clef dans la distribution de la molécule. Ce phénomène n'est pas isolé, les molécules parentes aldrine/dieldrine ont une affinité supérieure pour les lipoprotéines de basse voire de très basse densité que pour la graisse (Soine *et al.*, 1982).

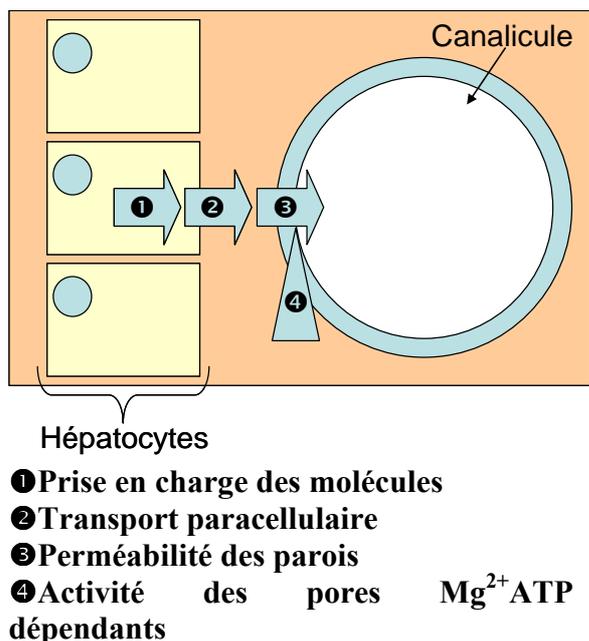


Figure 1 : Excrétion hépatico-biliaire de la chlordécone.

transport actif pariétal (Curtis & Mehendale, 1981 ; Bansal & Desai, 1985 ; Curtis, 1988) mais aussi dans les troubles des échanges ioniques affectant le système nerveux et la perte de poids (atteinte à l'activité mitochondriale d'après Boyer, 1977, et Desai, 1981). Rochelle *et al.* (1990) synthétisent les idées de ces auteurs en mettant en avant les perturbations de la membrane plasmique.

- (1) surtout chez les femelles, qui accumulent à des concentrations deux fois supérieures aux mâles en exposition orale
- (2) la chlordécone a une affinité pour les protéines plasmatiques, notamment les lipoprotéines à haute densité (albumine...), contrairement aux organochlorés "classiques". Rapport de 1:4 entre les hématies et le plasma
- (3) Les aires du centre nerveux supérieur les plus touchées en premier sont le striatum (suspecté responsable de la maladie de Parkinson par ailleurs) et le complexe bulbe rachidien/pont de Varole comparés au mésencéphale, au cortex et au cervelet.
- (4) par ordre décroissant : plasma, foie, surrénales, poumons, reins, graisse/moelle épinière
- (5) par ordre décroissant canal déférent, liquide séminal, sperme brut, prostate, vésicule séminale, spermatozoïdes

Tableau 2 : Ordre décroissant de la distribution de la chlordécone dans la population et l'organisme (Rochelle *et al.*, 1990).

1.4 Ecotoxicologie

L'altération des performances écologiques de biotes due à la chlordécone a fait l'objet de 41 études entre 1963 et 2000 (pour moitié entre 1975 et 1980) et 144 (concernant 28 espèces) se sont consacrées à la détermination de la concentration létale pour 50% d'une population (LC50). Elle va de 6,6 µg/L pour la Courbine (poisson) à 470µg/L pour le Craquet (bien que la donnée soit fortement variable).

En résumé, les premiers effets observés chez les poissons furent une diminution des mouvements suivie d'une perte de l'équilibre et brunissement (Roberts et Fisher, 1985).

Hansen *et al.* (1977) ont montré que la croissance, la reproduction et la mortalité des vairons à tête de mouton sont affectées en 36 jours à une concentration en Képone® aussi faible que

0,08 µg/L, ce qui représente 0,001% de la LC50. Les crustacés présentent une diminution de la mobilité pour une concentration supérieure à 75 µg/L (Schimmel et Wilson, 1977). Lors d'une autre étude, une diminution de la mue des crabes bleus a été observée suite à des ingestions de chlordécone. Il semble que 0,15 µg/g de Képone® dans la nourriture soit le seuil à partir duquel il y a un effet sur cette espèce. (Schimmel *et al.*, 1979). Couch *et al.* (1977) ont montré qu'une exposition chronique au chlordécone entraîne une déformation de la colonne vertébrale (scoliose) chez le vairon à tête de mouton.

Groupe	Effet observé
Amphibiens	Mortalité
Annélides	Comportement, mortalité
Crustacés	Accumulation, comportement, développement, croissance, mortalité, physiologie
Poissons	Accumulation, comportement, biochimie, développement, perturbation endocrinienne, croissance, histologie, morphologie, mortalité, physiologie, reproduction
Insectes	Accumulation, développement, croissance, intoxication, mortalité
Mollusques	Accumulation, croissance, morphologie
Phytoplancton	Accumulation, croissance, physiologie, population
Zooplancton	Accumulation, comportement, biochimie, développement, altération du génôme, croissance, Intoxication, mortalité, reproduction

Tableau 3 : Synthèse des effets écotoxiques à l'échelle de la population et de l'organisme en fonction des groupes écologiques fonctionnels.

Le propos de l'étude Dynames n'est pas de se consacrer à l'impact de la chlordécone sur la biocénose mais il peut être observé que l'essentiel des espèces visées sont des espèces aquatiques. Or la biodisponibilité de la chlordécone est particulièrement dépendante de la labilité de la molécule.

Si Escher & Hermens (2002) et Harmsen *et al.* (2003) considèrent que les seuls contaminants pouvant induire un effet toxique sont ceux de la seule fraction dissoute libre (non associée à la matière organique), une revue (Haitzer *et al.*, 1998), tend à montrer le contraire. Portant sur le conditionnement de l'effet toxique des contaminants tant organiques qu'organométalliques par l'association avec les colloïdes, leur revue compilait 27 articles sur leur accumulation dans les Arthropodes, Bivalves et Poissons. Leur conclusion souligne que seule une teneur faible en colloïdes (inférieure à 10mg/L) en interaction avec des micropolluants peut permettre un accroissement de la contamination par rapport à une exposition des animaux avec de l'eau milliQ rapporté par 7 articles. Concomitamment, 16 articles présentent un résultat inverse pour des teneurs en colloïdes. Les résultats en faveur de l'accroissement de la contamination en présence de colloïdes auraient tendance à plus impliquer des molécules au Kow faible, sans qu'il soit possible d'appuyer cela par un test significatif.

Groupe taxonomique	Toxicité aigüe moyenne	Niveau de toxicité aigüe (1)
Crustacés	Hautement toxique	Toxicité modérée à très forte
Poissons	Hautement toxique	Toxicité forte à très forte
Insectes	Hautement toxique	Toxicité forte
Zooplancton	Hautement toxique	Toxicité forte à très forte

Tableau 4 : Synthèse de la toxicité de la chlordécone en fonction des descripteurs biologiques.

Dans le cas de la chlordécone, si cette molécule est hydrophobe, elle ne l'est pas non plus extrêmement. La lecture des valeurs de Kow semble avoir été entachée, dans les premières

années de prise en compte de la pollution aux Antilles, d'une part de subjectivité du fait de l'absence de spécialistes du champ disciplinaire sur place. Les Koc de la chlordécone, par exemple, semblent avoir été surévalués (voir plus loin). Néanmoins, dans le cas des colloïdes, le phénomène inverse semble avoir eu lieu : la chlordécone a une affinité extrêmement forte pour les colloïdes (K_{DOC} de 6), ceci se manifeste paradoxalement dans le profil clinique de la molécule où son affinité pour les macrolipoprotéines est responsable d'un organotropisme différent de ce qui est observé classiquement pour les POP.

Espèce		LC50 ($\mu\text{g/L}$)	Ecart- type	Nb études	(1)
Crustacées					
Crabe bleu	<i>Callinectes sapidus</i>	210	-	4	++
Crevette royale grise	<i>Penaeus aztecus</i>	85	-	1	+++
Crabe violoniste	<i>Uca pugilator</i>	1,472	104,1	3	+
Poissons					
Anguille américaine	<i>Anguilla rostrata</i>	103,7	65,2	6	++
Hareng atlantique	<i>Brevoortia tyrannus</i>	21,4	4	2	+++
Killi	<i>Cyprinodon variegatus</i>	36,6	33,1	8	+++
Killi	<i>Fundulus heteroclitus</i>	138	-	1	++
Killi	<i>Fundulus similis</i>	192	108	2	++
Hétéropneuste	<i>Heteropneustes fossilis</i>	1,085	699,8	4	+
Barbue de rivière	<i>Ictalurus punctatus</i>	496	29,9	9	++
Tambour croca	<i>Leiostomus xanthurus</i>	98	119,2	5	+++
Craquet arlequin	<i>Lepomis macrochirus</i>	146,8	76,7	21	++
Craquet	<i>Lepomis microlophus</i>	470,5	647,4	33	++
Capucette	<i>Menidia menidia</i>	84,7	55,8	2	+++
Mulet blanc	<i>Mugil curema</i>	277,5	222,5	2	++
Truite arc-en-ciel/ Donaldson	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	42,5	25,1	8	+++
Lamproie marine	<i>Petromyzon marinus</i>	354,7	71,9	10	++
Menée à grosse tête	<i>Pimephales promelas</i>	380	40	4	++
Insectes					
Moustique	<i>Chironomus tentans</i>	204	28	5	++
Zooplancton					
Crevette opossum	<i>Americamysis bahia</i>	7,95	3,78	4	+++
Daphnie	<i>Daphnia magna</i>	307,5	229,3	4	++
Copépode (calanoïde)	<i>Eurytemora affinis</i>	40	-	1	+++
Gammare	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	180	-	1	++
Crevette à herbe en dague	<i>Palaemonetes pugio</i>	120,7	0,41	4	++

Tableau 5 : Synthèse de la toxicité de la chlordécone exprimée en dose létale pour 50% d'un lot étudié (LC50) sur des espèces couramment utilisées. (1) diagnostic toxicologie : + toxicité modérée, ++ toxicité forte, +++ toxicité très forte.

Par contre, à partir de 10mg/L, la bioaccumulation des composés est réduite : l'agrégation des matières organiques polaires associées limite la pénétration des micropolluants apolaires dans

les organismes-test. Ces résultats sont confirmés sur *Daphnia magna* pour les acides humiques mais aussi d'autres types de COD (mélange lipido-protéique comme le Viandox®, sauce à base de concrétions d'os de seiche et de soja, autoclavé complet de *Selenastrum capricornus*) mais aussi le carbone organique dissous (COD) (Viandox® mis à chancier et *S. capricornus* en culture) par Gourlay *et al.* (respectivement 2003 et 2005). Néanmoins, les colloïdes sont essentiellement constitués de macromolécules végétales dégradées : les acides humiques et fulviques. Leur interaction avec les micropolluants est telle que Macrae *et al.* (1999) soulignent que les acides dipicoliniques, oxaliques et maloniques, constitutifs du COD, permettent de bien mimer le comportement des micropolluants métalliques observés indépendamment. Ils corroborent les propos de Quaghebeur & De Wulf (1978) qui soulignaient déjà la tendance des contaminants organiques hydrophobes à s'adsorber sur la matière organique, et notamment acides humiques et fulviques. Cette matière organique agit comme un puits ou agent de mobilisation (Karickhoff 1981; Chiou *et al.*, 1986; MacKay & Gschwend, 2001; Krauss & Wilcke, 2005 et Morelis *et al.*, 2008).

Plus largement, la distribution solide-liquide et le transport des contaminants organiques hydrophobes (COH) seraient régis par leur interaction avec la matière organique naturelle du sédiment et en solution sous forme d'acides humiques essentiellement tant dans la colonne d'eau que la solution des sols ou l'eau interstitielle d'après Thurman & Malcolm, 1979 et MacKay & Gschwend (2001) qui estiment qu'en moyenne, 30% des HAP dans l'eau gravitaire sont associés aux colloïdes (<30nm), ce qui peut être rapproché de Roy & Dzombak (1998) et Jouannin (2004) qui indiquent que les lixiviats charrient des HAPs, essentiellement sous forme particulaire dans la mesure où les colloïdes peuvent se former (contexte de sols pollués et eau peu dure).

D'autre part, il faut distinguer les effets des polluants et du COD lui-même. La matière organique peut présenter des effets délétères indépendamment de la présence de toxiques, que ce soit pour les organismes (abrasion, minéralisation générant des hypoxies partielles ou totales notamment de nuit, Pietrahita *et al.*, 1987) ou les populations (colmatage des frayères, diminution de la zone photique des végétaux (Lemaire *et al.*, 2002, Yamaguchi *et al.*, 2003).

1.4.1 Propriétés de la molécule

Il existe des divergences importantes entre les valeurs données par différentes sources pour une même propriété : pour, par exemple, le Log K_{ow} (Hansch *et al.*, 1995 ; Howard, 1991), la solubilité dans l'eau (EHC 43, 1990 ; Kenaga, 1980 ; Kilzer, 1 *et al.*, 1979 ; HSG, 1990) ou le log K_{oc} (Cabidoche *et al.*, 2009 ; Howard, 1991 ; Kenaga, 1980). De plus ces valeurs n'ont pas toujours été déterminées expérimentalement mais parfois calculées ce qui les rend moins fiables. C'est par exemple le cas pour les valeurs de K_{oc} (coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau) citées qui n'ont jamais fait l'objet d'une étude expérimentale (Cabidoche *et al.*, 2009 ; Howard, 1991 ; Kenaga, 1980). On sait aussi que la valeur du K_{oc} peut varier entre différents types de sol. Il est donc important de s'intéresser à nouveau à ces caractéristiques et de les déterminer expérimentalement dans le contexte antillais.

Ces données permettent de faire les observations suivantes : (1) La chlordécone présente une faible solubilité dans l'eau. (2) Le point de fusion élevé (350°C) signale une molécule très stable. (3) la faible pression de vapeur ainsi que la constante de Henry indiquent que la chlordécone se volatilise peu. Elle ne peut être incinérée qu'à des températures de l'ordre de 1200°C. (4) Un coefficient de partage octanol-eau et un coefficient d'adsorption élevés

suggèrent qu'elle est lipophile et a une forte affinité pour la matière organique du sol. (Nations Unies, 2006).

Enfin, une inconnue demeure : l'adsorption de la chlordécone sur des substrats artificiels, dont le verre. Ce point n'a, à notre connaissance, jamais été traité. La réputation de la chlordécone de ne pas être biodégradable est en faveur de la non adsorption de la molécule sur le verre, contenant classique des cultures bactériennes où les expérimentations ont été faites. Néanmoins, nous sommes réduits à des déductions faute d'un travail spécifique.

<i>Propriété</i>	<i>Unité</i>	<i>Valeur</i>	<i>Source</i>
<i>Formule brute</i>		C ₁₀ Cl ₁₀ O	
<i>Poids moléculaire</i>	g/mole	490,6	
<i>Pression de vapeur</i>	Pa	3,0.10 ⁻⁵ (25 °C)	Kilzer <i>et al.</i> , 1979
		< 4,0.10 ⁻⁵ (25 °C)	CIRC, 1979
		4,0.10 ⁻⁵ (25 °C)	HSG 41, PISC, 1990
<i>Solubilité dans l'eau</i>	mg/l	0,35-1,0	HSG 41, PISC, 1990
		01-févr	EHC 43, PISC, 1990
		2,7* (25 °C)	Kilzer, l <i>et al.</i> , 1979
		3,0*	Kenaga, 1980
<i>Point de fusion</i>	°C	350 (décomposition)	CIRC, 1979
<i>Point d'ébullition</i>	°C	Inconnue	
<i>Log K_{ow} : Coefficient de partage octanol-eau</i>		4,5	Howard, 1991
		5,41	Hansch <i>et al.</i> , 1995
<i>Log K_{oc} : Coefficient de partage carbone organique-eau</i>		3,38-3,415	Howard, 1991
		3,3-4,39	Cabidoche <i>et al.</i> , 2009
		3,38	Kenaga, 1980
<i>Constante loi de Henry</i>	Pa m ³ /mol	5,45.10 ⁻³ , (25 °C)	Calculée
		2,53.10 ⁻³ (20 °C)	Howard, 1991
		4,9.10 ⁻³	Calculée
		2,0.10 ⁻²	Calculée

Tableau 6 : Propriétés physiques et chimiques de la chlordécone (Cabidoche et al., 2009 ; Kenaga, 1980 ; Nations Unies, 2006).

Les valeurs portent un astérisque (*) lorsqu'il est certain qu'elles ont été déterminées expérimentalement.

1.5 PERSISTANCE DANS L'ENVIRONNEMENT

La chlordécone est classée Polluant Organique Persistant (POP).

Elle présente une rémanence relativement forte dans l'environnement eu égard à sa mobilité limitée. Le rapport EHC 43 (IPCS, 1984) cite des rapports antérieurs qui ne font état d'aucune dégradation de la chlordécone dans l'environnement naturel (Dawson, 1978 ; Geer, 1978). Si la dégradation de la chlordécone en chlordécol par l'équipement enzymatique des Vertébrés supérieurs est connue, cette activité est trop réduite pour être significative à l'échelle environnementale.

Par *lyse thermique*, la chlordécone résiste à des températures élevées, et génère des produits de dégradation très toxiques et thermostables à 900 °C (Carnes *et al.*, 1977). Une température de 1000°C est requise pour l'incinérer (Khattac & Whitmore, 1978). Des techniques alternatives ont été mises au point mais ne sont applicables que pour dépolluer des sites industriels : La destruction à la phénylhydrazine, après avoir porté le substrat à décontaminer à 300°C; exige la manipulation d'un produit à la fois toxique, mutagène et cancérigène.

Par *photodégradation*, une partie des atomes de chlore est susceptible d'être substituée par de l'hydrogène (sur les carbones 2, 3, 7 et 8, qui occupent les angles du "cube" et non sur les "pointes occupées par les carbones 5-10 et leurs voisins immédiats). Cette réaction est lente (demi-vie de plusieurs mois) et la toxicité des produits de dégradation mal connue (Borsetti et Roach, 1978, George *et al.* 1986). L'EPA (Environmental Protection Agency, Agence Fédérale de Protection de l'Environnement) a envisagé un moment de décontaminer les sédiments de la St James River en les passant sous des lampes UV (Dawson *et al.*, 1978) mais en vain.

Il n'y a que peu de preuves de *biodégradation*. La structure en cage de la chlordécone constituée d'atomes de carbone entourés par des atomes de chlore en fait un composé difficile à dégrader par les bactéries étudiées (George and Claxton, 1988) : Orndorff et Colwell (1980) ont montré une transformation de la molécule sous l'action de certaines bactéries isolées en conditions aérobies en monohydro- et en dihydrochlordécone. Dans le sol, la dégradation est extrêmement lente si tant est qu'elle ait lieu : la monographie FAO (1984) cite une étude réalisée par l'Université de Caroline du Nord ; au bout de 8 ans, la diminution de la teneur en chlordécone dans des colonnes de sol n'était pas significative.

Cette demi-vie très longue pourrait être liée à l'affinité de la molécule pour les argiles et la matière organique. Cette affinité est mise en évidence par les études réalisées pour dépolluer la station d'épuration d'Hopewell ; l'essentiel de la chlordécone avait fini fixé par les boues ; une partie importante arrivait néanmoins à être dégradée par les bactéries anaérobies (Barden et Whitmore, 1979). La chlordécone a un net effet inhibiteur sur les bactéries Gram + et, dans une moindre mesure, sur les champignons (Colwell *et al.* 1981, Mahaffey *et al.*, 1982 ; George et Claxton, 1988) même à faible dose. Ainsi, les populations de *Corynebacterium* et *Bacillus* sont affectées par des concentrations de 0,1 µg/l (soit le même ordre de grandeur que les concentrations mesurées aujourd'hui dans la Rivière Capot). Seules les bactéries « Gram - » sont capables de supporter des concentrations élevées (jusqu'à 1 g/l pour *Pseudomonas aeruginosa*) ; certains *Pseudomonas* sont même capables de dégrader le chlordécone en déchlorant un des angles du "cube". Ces bactéries (essentiellement des *Pseudomonas* vivant en anaérobiose) auraient été responsables de la dégradation du chlordécone dans les boues de la station d'épuration d'Hopewell : les concentrations sont passées en 2 mois de 150 ppm à 78 ppm (Bell *et al.*, 1978). Il faut néanmoins noter que ces résultats ont été obtenus avec des

contaminations extrêmement élevées, ce qui peut induire des erreurs analytiques et des phénomènes de saturation maximisant des transferts non significatifs dans d'autres circonstances. Enfin, ce résultat est resté, avec Jablonski *et al.*, (1996), le seul favorable à une biodégradation.

Il n'en reste pas moins que les sols préalablement contaminés par du Kepone® qui ont été étudiés par Huckins *et al.* (1982) n'ont pas permis d'observer de décontamination sur la période testée dans des conditions aérobies et anaérobies. Ce cas de figure s'est avéré être la règle que ne ferait que confirmer l'exception mise en avant par Bell et al (1978).

En ce qui concerne l'extraction par les plantes, les études consacrées à ce sujet montrent un taux de prélèvement de la molécule très faible par rapport aux niveaux de contamination des sols pour les espèces testées (Cabidoche *et al.*, 2009). Ce résultat est, de plus, à replacer dans un contexte général de piètres résultats sur les organiques qui contrastent avec une efficacité importante pour la gestion des sites pollués par des métaux.

En résumé, la chlordécone est un composé extrêmement stable qui, selon toute probabilité, se dégrade si peu dans l'environnement que le calcul même d'une demi-vie devient spéculatif. Les caractéristiques physicochimiques de la molécule ainsi que des études expérimentales ont permis d'avoir une idée de son comportement dans l'environnement.

Il est à noter que les teneurs initiales de ces composés n'avaient pas été mesurées et leur présence pourrait provenir d'une chloration incomplète de la molécule durant le processus de production.

2 Comportement de la chlordécone dans l'environnement

2.1 COMPORTEMENT DANS LES SOLS MARTINIQUAIS

Les trois principaux types de sol de la Martinique contaminés par la chlordécone sont les nitisols (appelés également sols bruns rouilles à halloysite), les ferrisols et les andosols (aussi nommés sols à allophane). Ils dérivent de l'érosion de pyroclastes andésitiques. Les minéraux primaires des roches andésitiques sont érodés et ainsi, ces sols sont riches en minéraux secondaires : halloysite pour les nitisols, halloyite et oxihydroxides de fer pour les ferrisols et allophanes pour les andosols. Les andosols squelettiques contiennent des graviers de pierres ponces provenant de pyroclastes récents. Les différences compositionnelles de ces sols proviennent en partie du fait qu'ils sont à des stades d'évolution différents en fonction des conditions climatiques et géographiques dans lesquelles ils se trouvent.

La couche supérieure de ces sols est constituée d'une structure granulaire de l'ordre du centimètre. Les horizons intermédiaires contiennent beaucoup de pores tubulaires qui permettent une grande conductivité hydraulique à saturation. Dans les argiles, des pores très fins avec une taille inférieure à 1 μm induisent des transferts aqueux lents. Tous ces sols sont acides (pH dans l'eau généralement inférieur à 6) ce qui limite la dispersion des argiles et l'érosion des couches. L'érosion hydrique des sols est en majorité due aux mauvaises pratiques d'aménagement des sols (Cabidoche *et al.*, 2009).

Types de sols	Minéraux secondaires	Argile %	Ksat (mm/h)
Andosol	Allophane	60 - 80	50 - 200
Ferrisol	Halloysite + Fe- et Al-oxihydroxides	> 90	50 - 150
<i>Nitisol</i>	Halloysite	60 - 80	10 - 50

Tableau 7 : Quelques caractéristiques des principaux types de sols contaminés par la chlordécone (Cabidoche *et al.*, 2009). Ksat est la conductivité hydraulique mesurée à saturation.

Les propriétés de la chlordécone induisent un comportement particulier de la molécule : elle reste généralement retenue dans les sols. Elle pourrait quitter les sols par les voies suivantes :

- lessivage dans les sols vers les nappes phréatiques et les cours d'eau,
- extraction racinaire par les plantes, à condition que les structures végétales ne soient pas minéralisées à leur tour sur site.
- ruissellement, y compris par charriage.

Ces deux derniers moyens ont tendance à être considérés comme faibles. Selon Cabidoche *et al.* (2009), le taux de chlordécone dans les eaux de ruissellement en zone andosolique représenterait moins de 3 % de celui présent dans les eaux de drainage ce qui rendrait les contaminations interparcelles rares. Ils considèrent que le lessivage est le seul processus qui pourrait induire une décontamination des sols, notamment en regard du caractère éminemment filtrant des andosols. Celle-ci serait cependant très lente selon un modèle d'éluion établi par ces auteurs, la dépollution des nitisols, ferrisols et andosols, prendrait respectivement 6 à 10 décennies, 3 à 4 siècles et 5 à 7 siècles (Cabidoche *et al.*, 2009). Cette dépollution particulièrement longue pour les andosols n'est pas simplement due au fait que ces sols ont été les plus exposés à la molécule mais aussi à leur structure caractéristique.

Néanmoins, des études plus approfondies sur les taux de transfert de la chlordécone par ruissellement et lessivage manquent, notamment concernant d'autres conditions que celles observées à Basse Terre et n'étant transposables qu'aux zones contaminées du Nord

Atlantique de la Martinique (Figure 5), excluant les zones les plus sensibles à l'érosion (zones de déprise agricole sous pression foncière) et néanmoins contaminées et qui bordent les littoraux où sont observées les teneurs les plus élevées (baies).

2.1.1 Cas particulier des andosols

Les andosols sont riches en argile allophane et très pauvres en argiles cristallines. Ces argiles proviennent de l'altération des roches volcaniques. Ce sont des minéraux aluminosilicés amorphes fortement hydratés. Les allophanes ont en effet une porosité et un volume poreux deux fois plus importants que celui des autres argiles. Cela augmente la surface spécifique sur laquelle peut se lier la chlordécone (Cabidoche *et al.*, 2009).

De plus, à l'échelle du nanomètre, les agrégats d'allophane présentent une structure fractale avec, ainsi, une large distribution de taille de pores comme représentée par la figure 4 ci-dessous. « Ce type de structure peut être comparé à des labyrinthes, il y a beaucoup de chemins possibles mais on ne s'y déplace pas facilement » (Woignier, 2009). Cette conformation présente de faibles propriétés de transport et agit comme un piège de la chlordécone en limitant les relargages. En effet, la capacité d'un sol à retenir la chlordécone croît lorsque la composition en argile allophane augmente. A épandage égal, les sols à allophanes peuvent présenter une teneur moyenne en chlordécone 10 fois plus élevée que les autres sols argileux, mais la quantité que l'on peut en extraire par lessivage est trois fois plus faible. (Le Déaut et Procaccia, 2009 ; Cabidoche *et al.*, 2009).

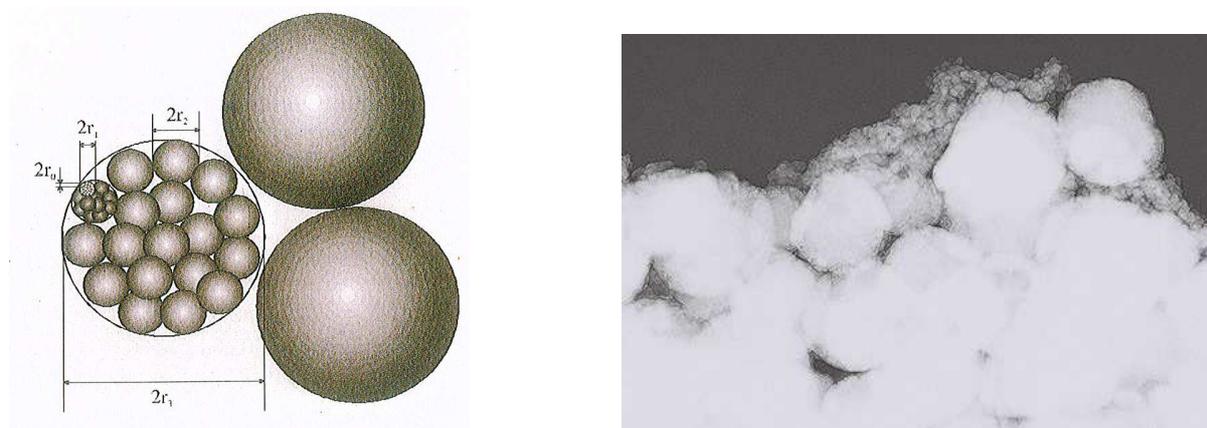


Figure 2 : à gauche modèle de la structure fractale des agrégats d'allophane, à droite microscopie électronique à transmission d'un andosol (la largeur de la micrographie équivaut à 600 nm) (Woignier, 2009)

Les données actuelles ont tendance à montrer que les taux de transfert de la molécule de chlordécone dans les eaux superficielles et souterraines par le lessivage et le ruissellement semblent faibles. Ils restent tout de même flous à cause du manque de données. On peut cependant affirmer que ces phénomènes existent et résultent en la présence de la molécule de chlordécone dans les milieux aquatiques.

2.2 COMPORTEMENT DANS LES MILIEUX AQUATIQUES

On suppose que la distribution de la chlordécone dans les milieux aquatiques est dictée par son log Kow élevé et sa relativement faible solubilité dans l'eau qui l'amènent à se fixer sur les composants particuliers et organiques des matières en suspension et des sédiments.

(Nations Unies, 2006). Dans des eaux de surface, liée aux matières organiques, la chlordécone pourrait être transportée sur de grandes distances avant de se déposer avec les sédiments. On s'attend donc à une corrélation étroite entre le flux de Carbone Organique Particulaire (COP) issue de l'érosion des zones à risque et le flux de la chlordécone dans les rivières. Il n'en reste pas moins que la chlordécone est une molécule d'une structure originale, ne présentant en surface que des radicaux électrophiles (chlore, cétone) et qu'une telle conformation la rend particulièrement dissemblable des autres molécules organiques sur lesquelles des études ont été menées.

Les données sur le comportement de la molécule dans l'environnement ne sont pas suffisamment nombreuses pour conclure et le devenir de la molécule lorsqu'elle pénètre dans un cours d'eau, les transferts qui ont lieu entre les différents compartiments aquatiques et le transport de la chlordécone vers le milieu marin ne sont pas encore dominés. Un état des lieux réalisé par la DIREN en 2008 a révélé la contamination de 27 bassins versants sur un total de 33 qui furent étudiés et de 35 rivières sur un total de 46. La concentration moyenne la plus élevée est de 2,22 µg/L. Les stations les plus contaminées sont sur des bassins versants situés dans le nord Atlantique et le centre tel que rivière de Basse Pointe, rivière de Sainte Marie, rivière Rouge ou la Lézarde. Des différences de contamination sont observées en fonction de la position de la station le long du cours d'eau (amont ou aval) avec une majorité des stations pour lesquelles la chlordécone n'a jamais été détectée se trouvant en amont des cours d'eau, au dessus des zones de sol potentiellement contaminées.

Cette répartition spatiale de la contamination des cours d'eau semble concorder avec la carte de contamination potentielle des sols. L'observation de l'évolution de la contamination au cours du temps ne fait pas ressortir un phénomène de décontamination du milieu. (Bocaly, 2008)

Un programme d'échantillonnage a par la suite été mis en place, visant à améliorer cette connaissance et à explorer la contamination des autres compartiments aquatiques en plus de la phase aqueuse : les sédiments et les matières en suspension (MES). 88 stations ont été échantillonnées sur 36 bassins versants.

Les résultats de la première phase de ce suivi (Figure 6) identifient à nouveau les plus fortes concentrations dans l'eau sur des bassins versants du Nord Atlantique. En ce qui concerne les sédiments, les plus fortes concentrations ont été retrouvées dans des stations de la zone agglomération foyalaïse et Nord Atlantique avec une valeur maximale de 746 µg/kg MS. Ces concentrations dans la zone agglomération foyalaïse peuvent être attribuées à un phénomène d'érosion des sols important en raison de la forte urbanisation. Le dosage des MES n'a été réalisé que sur un petit nombre de stations dans un objectif informatif. En général, les concentrations mesurées sont 10 à 100 fois plus élevées que celles retrouvées dans les sédiments mais pas dans des circonstances similaires : les prélèvements de MES eurent lieu en crue quand les prélèvements de sédiment ne pouvaient être réalisés. De plus, les particules contaminées dans les sédiments sont surtout les matières organiques qui sont généralement la fraction la plus fine des sédiments (Hjulström, 1935). Lors d'une crue, cette fraction fine est remise en suspension tandis que les particules plus grossières restent au fond. Il y a donc, dans les MES, probablement une teneur en chlordécone à peu près similaire à celle qu'il y avait dans le sédiment, pour une quantité de matrice solide plus faible. Ainsi, il est discutable de comparer les concentrations dans les MES avec les concentrations retrouvées dans les sédiments.

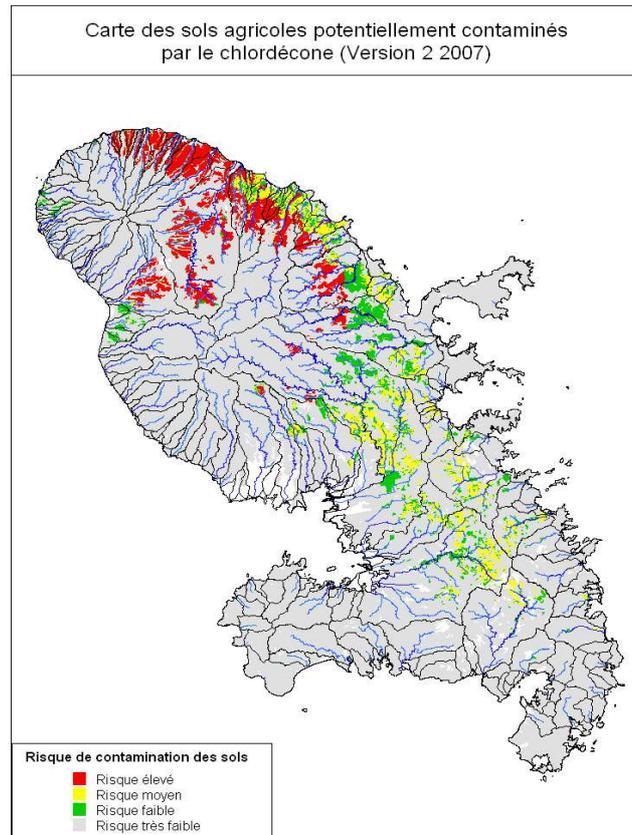


Figure 3 : carte de contamination potentielle des sols de la Martinique par la chlordécone (DIREN, 2007)

Or le comportement de la chlordécone en crue n'est pas déterminé, ni l'éventuelle désorption due à la production de colloïdes contaminés issus de particules sédimentaires, ni l'adsorption pouvant faire suite à la présence de chlordécone dissoute libre dans l'eau, ni enfin en fonction des liaisons faibles qu'entreprendrait la chlordécone et les charges de surface des matières en suspension.

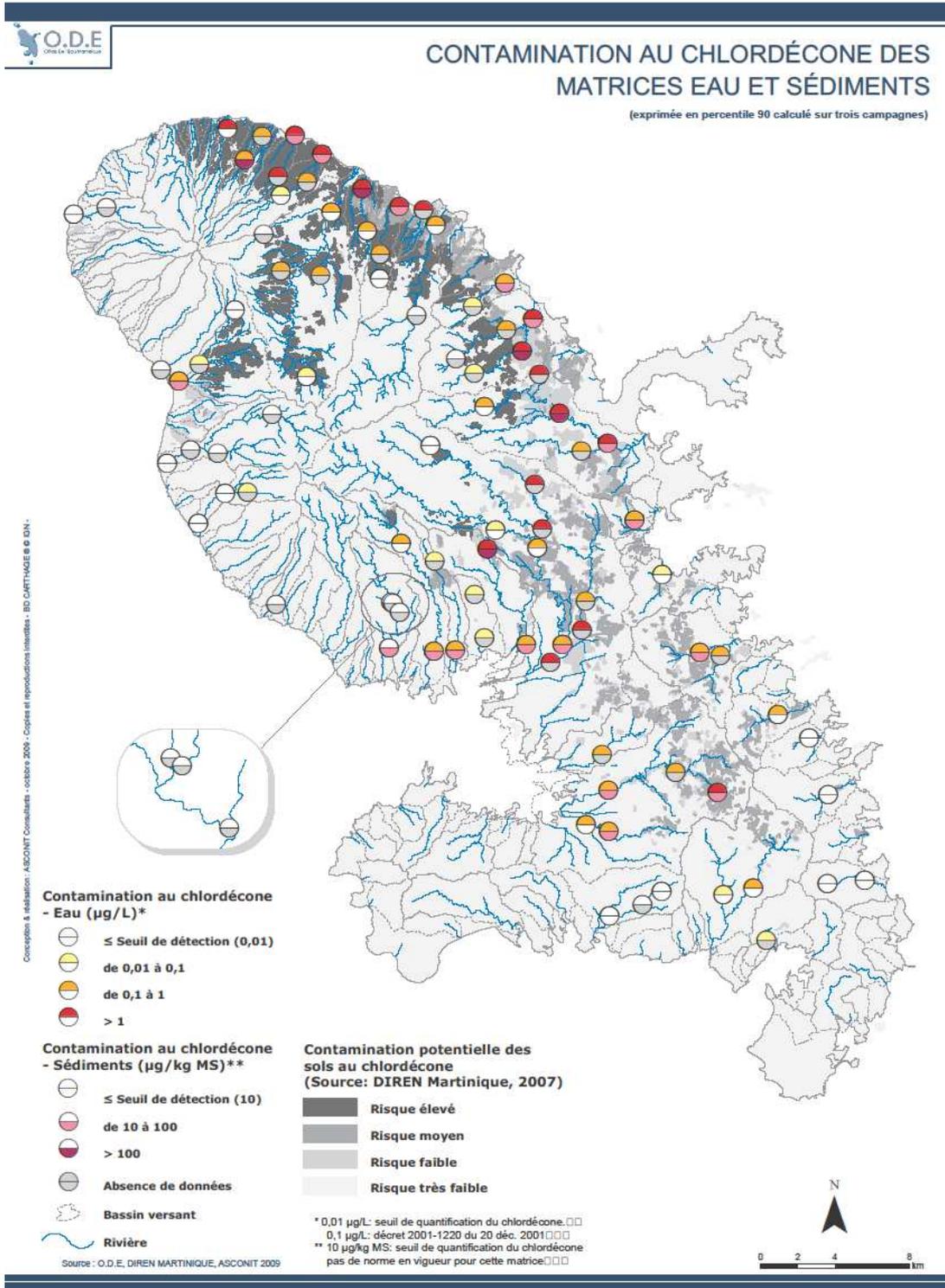


Figure 4 : carte de contamination des cours d'eau de la Martinique, campagne 2009 (ODE, 2009)

3 Interactions entre les polluants organiques hydrophobes (POH) et les sédiments/MES

3.1 Description de la matrice

Le sédiment est le fruit de l'érosion du bassin versant (minérale ou organique) et de la dégradation de la nécromasse aquatique (animale ou végétale). Le sédiment est donc une matrice complexe liée tant à ses origines terrigènes relatives aux caractéristiques pédologiques, biologiques et météorologiques du bassin versant qu'à la faune et à la flore de la colonne d'eau, vivant à sa surface (epibenthos, faune démersale) ou enfouis plus ou moins profondément. Or, tout ou partie des contaminants non minéralisés affectant les bassins versants vont être emportés directement (ruissellement) ou indirectement (lessivage) dans les cours d'eau, en solution ou associés à des particules solides (en suspension ou roulées sur le fond).

La matrice sédimentaire prise dans sa globalité inclut une part solide dite particulaire (organique ou non) et une part liquide constituée par l'eau interstitielle comprenant la matière organique dissoute. La fraction particulaire est définie en fonction de ses caractéristiques physiques (granulométrie) et chimique (essentiellement la nature de sa matière organique et le rapport de Renfield C/N)

Les particules sédimentaires sont séparées en fractions de granulométries différentes. La fraction supérieure à 2mm (cailloutis, gros débris) est rarement analysée du fait de sa forte hétérogénéité, notamment spatiale. De 2mm à 200µm s'étend le domaine des sables grossiers puis, de 200µm à 63µm (pour la sédimentologie, 50µm pour la pédologie), celui des sables fins. Les limons correspondent à la section allant jusqu'à 2-4µm puis enfin les argiles. Les fractions les plus fines ont aussi les densités les plus faibles, ce qui les amène à être les plus mobiles (plus sujettes à remise en suspension) malgré la présence de débris organiques macroscopiques dans les fractions grossières (Ghosh *et al.*, 2000). Le sédiment est caractérisé par sa porosité qui peut être macroporique (>500Å), mésoporique (20 à 500Å) à microporique (1 à 20 Å) voire nanoporique (<1Å), les fractions les plus fines ayant la porosité la plus faible et ont ainsi la plus grande surface développée (dite "surface spécifique").

Une partie du sédiment est organique. Elle se distingue par la présence de carbone organique (aisément mesurable), qui est souvent confondu avec la matière organique dans son ensemble (qui lui est estimée proportionnelle) et explique la contamination de la matrice par les polluants organiques (Karickhoff *et al.*, 1979). Le carbone organique est distingué en fonction qu'il soit dissout (COD) ou particulaire (COP).

Les particules sédimentaires sont aussi caractérisées par la matière organique qui peut les constituer. Cette matière organique est quantifiable au travers de la teneur en carbone organique particulaire (COP) qui est à son tour scindé en deux :

- le COP amorphe ou dit "caoutchouteux doux" ("soft rubbery") comme les acides humiques dont la structure est flexible et macroporique (Sun *et al.*, 2008).

Sa faible affinité pour les polluants organiques autorise des échanges importants avec la phase aqueuse (Luo & Farrell, 2003) et lui accorde donc un rôle-clef dans la biodisponibilité des molécules en milieu solide.

- le COP condensé dit "vitreux dur" ("hard glassery") comme le kérogène. Il est microporeux (Sun *et al.*, 2008).

Mis à part dans la litière, l'ensemble de la matière organique consiste en substances humiques qui présentent des structures parentes avec leurs précurseurs biopolymères, ce qui n'est pas sans effet sur les contaminants organiques (Gaillardon, 1995 ; Devault, 2007) : du fait de leurs caractéristiques, ils ont une affinité importante pour la matière organique présente dans les matrices solides. *L'adsorption de la chlordécone sur la matière organique se ferait*

majoritairement par des liaisons de faible énergie (type van der Waals) (Cabidoche et al., 2006) sans en préciser la nature. Nous reviendrons sur ce point en partie II du présent rapport.

Dans le cas des andosols, il semblerait que ce ne soit pas seulement la matière organique mais également leur structure qui seraient les facteurs prédominants favorisant la rétention de la chlordécone. En effet, un ajout de MO conduit à des effets semblables à ceux observés pour les sols à halloysite. Cependant, cet ajout provoque une réorganisation du réseau poreux (fermeture des pores) qui serait également une cause de cet effet. On ignore encore si ces deux facteurs agissent en synergie ou si l'un prédomine sur l'autre. (Woignier, 2009)

Amorphe	Condensé
Acide humique	Suies (carbone noir (CN))
Acide fulvique	Charbons (carbone noir)
Humine	Humine
Polysaccharides	Kérogène
Lipides	
Protéines	
Lignine	

Tableau 8 : matériel organique qui compose ces deux phases de matière organique. (Ehlers et Loibner, 2006)

En plus de sa teneur, d'autres propriétés de la matière organique telle que sa structure jouent un rôle important dans la liaison des POH aux phases solides.

Il est démontré que les isothermes non linéaires observées pour les POH peuvent s'expliquer par la présence de deux types de matière organique. La matière organique amorphe ou condensée constituent les domaines majeurs trouvés dans les matrices solides et sont celles qui interagissent le plus avec le transport et la liaison de polluants organiques hydrophobes (Cuypers, 2001 ; Ehlers et Loibner, 2006 ; Weber *et al.*, 1999). Les domaines condensés de la matière organique constituent des sites de forte adsorption à cause de leur composition et les nanopores qu'ils présentent peuvent séquestrer les polluants. Ils sont à l'origine du très lent taux de désorption et de l'adsorption non linéaire. Les domaines amorphes seulement permettraient une partition rapide et linéaire comme prédit par la théorie de partition à l'équilibre (TPE). Ainsi, le comportement de sorption est décrit comme un double mode de sorption. (Cuypers, 2001 ; Ehlers et Loibner, 2006 ; Gourlay, 2004 ; Koelmans *et al.*, 2006, Weber *et al.*, 1999)

- La matière organique condensée est moins polaire que la matière organique amorphe et est majoritairement constituée de groupements aromatiques rigides selon les ratios molaires des éléments (e.g. [O + N]/C, C/H) et des analyses spectroscopiques (Cuypers, 2001 ; Ehlers et Loibner, 2006 ; Weber *et al.*, 1999).

- La matière organique qui a été soumise à une altération diagénétique plus importante est plus condensée que le matériel original (Cuypers *et al.*, 2002).

- La matière organique sur laquelle a été pratiquée une extraction au NaOH, une oxydation au peroxyde ou une oxydation au persulfate est plus condensée que la matière originale (Cuypers *et al.*, 2002).

- Les humines sont plus condensées que l'acide humique, lui-même plus condensé que l'acide fulvique (Cuypers *et al.*, 2002).

- La matière organique condensée est plus thermostable que la MOS amorphe. Elle contient peu de O-alkyl et de C-carboxyl et probablement peu de composés labiles tels que des carbohydrates, des peptides et des acides gras (Cuypers *et al.*, 2002).

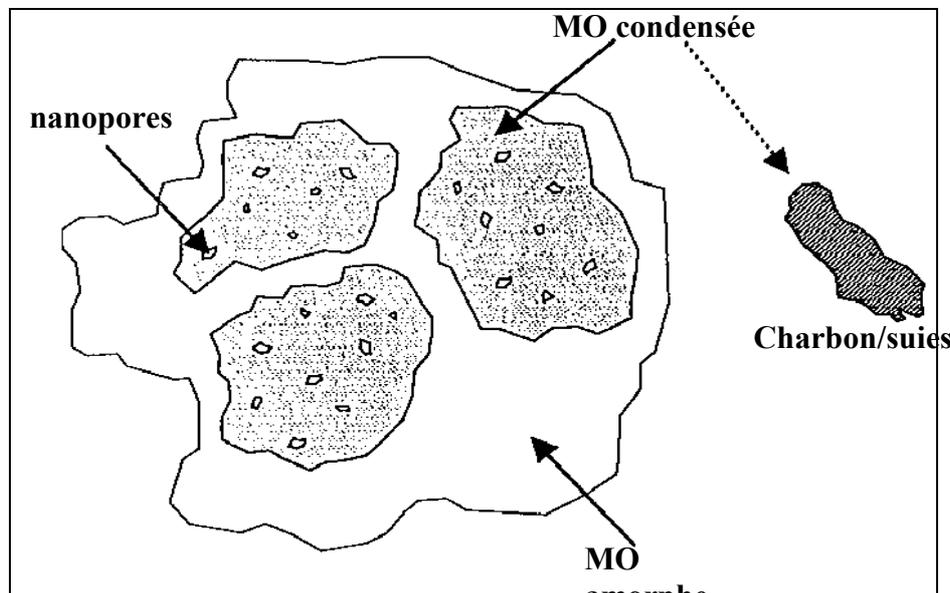


Figure 5: représentation schématique de la MO des sols et sédiments (Cuypers, 2001).

Le kérogène et le carbone noir (CN) (suies et charbons) sont une fraction importante de la MOS condensée. La teneur des sorbants en ces composés peut varier d'un faible pourcentage à plus de la moitié du carbone organique total (COT). L'apport majoritaire de kérogène dans le sol provient des processus naturels d'érosion des roches sédimentaires et du charbon dispersé durant les opérations minières. Les sources de CN comprennent les feux de forêt et les activités anthropogéniques à travers le ruissellement et la circulation atmosphérique (Ehlers et Loibner, 2006). Au cours du siècle dernier, la consommation importante et sans cesse en augmentation de carburant fossile et de combustion de biomasse a augmenté de façon considérable l'apport de CN dans l'environnement (Koelmans *et al.*, 2006).

Le CN contient des groupes condensés qui offrent probablement la meilleure fraction de liaison des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des polychlorobiphenyls (PCB), des dioxines dibenzo-p polychlorinées et des furanes et des diphenylethers polybromines. Les polluants organiques hydrophobes se lient au carbone noir sur des sites libres, à énergie élevée qui se trouvent à la surface des particules. Ces sites sont en majorité disponibles lorsque les particules de carbone noir et de colloïdes sont dispersées dans l'eau dans les milieux marins ou d'eau douce ou dans les eaux souterraines. Les colloïdes marins sont par exemple soupçonnés de contenir 4 à 22% de carbone noir. Des études récentes mettent en évidence la présence de carbone noir dans la MOD des estuaires et des rivières (Koelmans *et al.*, 2006).

Des calculs montrent que la sorption au CN représente 50% à 90% de la totalité de la sorption pour les PCB et 80% à 95% pour les HAP. Le CN pourrait être l'adsorbant dominant des POP. En dessous d'une concentration en POP de 0,1 µg/l, une proportion de 1% de CN par rapport au COT lierait 50% des POP dans la phase solide. Ce chiffre ne change pas quand la concentration augmente à cause de la saturation des sites de liaison. Le CN domine la sorption et particulièrement dans les sites d'intérêt environnemental tel que les sites pollués,

industriels, ou la population est dense qui peuvent présenter une fraction en CN plus grande que 1% du COT (Koelmans *et al.*, 2006).

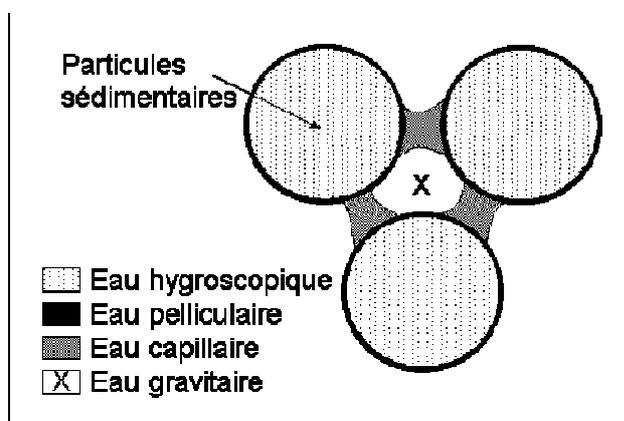
Outre sa nature, la biodégradation de la matière organique d'un sol lorsqu'il pénètre dans un milieu aquatique agit également sur la partition des polluants qui y sont liés et sur leur biodisponibilité.

3.1.1 Les différents états de l'eau dans le sédiment

Dans le sédiment plus encore que dans les sols, l'eau inonde les interstices entre les particules. On distingue deux grandes catégories : l'eau de rétention (hygroscopique, pelliculaire ou capillaire) et l'eau libre, l'eau interstitielle par excellence. Une abondante littérature traite des écoulements au sein des sols, des sédiments, les échanges entre ceux-ci et leurs implications dans de nombreux domaines (alimentation des nappes phréatiques, ressource en eau potable, soutien d'étiage des cours d'eaux, régimes hydrauliques, risques écotoxiques). A défaut de citer la profusion de papiers pertinents disponibles, deux seulement seront cités : Kladvko *et al.*, 2001 et Ritter *et al.*, 2002.

L'eau peut se retrouver au cœur des particules sédimentaires, associée très étroitement à la matrice au point d'y être absorbée et donc indisponible pour des échanges dans les conditions environnementales : l'eau hygroscopique. Dans le cadre écotoxicologique du présent papier, l'eau hygroscopique peut être considérée comme négligeable dans la mesure où elle est maintenue par des liaisons ou des contraintes mécaniques dans la matrice et non à sa surface. De ce fait, elle n'est pas extraite par centrifugation.

L'eau associée le plus étroitement à la surface est l'eau pelliculaire. Elle forme une couche d'échange où vont se trouver fortement adsorbées des molécules organiques comme les acides humiques. C'est dans cette couche de mélange que les interactions chimiques et les interactions physiques les plus fortes se réaliseront. De ce fait, elle est peu mobile mais contribue à la diffusion des molécules entre la particule et l'eau libre. Dans le cas des argiles qui présentent une structure en feuillets ; c'est elle qui occupe les interstices définis par ces derniers. Elle est de ce fait parfois dite "eau particulière" aux argiles et aux colloïdes. Elle est centrifugeable. Des trois catégories d'eau de rétention c'est la seule à être réellement prise en compte dans les processus d'échange (Pawliszyn, 2003).



L'eau capillaire, mobile, n'est associée aux particules que par la tension superficielle (dite aussi énergie d'interface ou de surface) entre ses limites et l'eau pelliculaire en contact. Elle baigne les micropores entre les particules et justifie la cohésion d'un sédiment exondé. Un sédiment argileux aura donc une quantité proportionnellement plus importante d'eau capillaire qu'un sédiment sableux. Son interaction avec la diffusion de molécules échangées est néanmoins rarement prise en compte.

L'eau libre est dite gravitique par analogie aux sols dans lesquels l'eau gravitaire est la plus pertinente d'alimentation rapide des nappes. Elle est le plus souvent prise en compte comme la seule forme d'eau interstitielle car elle est de loin la plus disponible aux chercheurs et aux benthontes.

L'eau interstitielle comprend de l'eau libre mais aussi des molécules en solution. Si leur taille maximale varie de 0,7 à 0,2 μm en fonction des auteurs (Rogers *et al.*, 1987), leur existence n'est pas sans incidence sur le transfert des contaminants. La tendance actuelle est de considérer comme en suspension colloïdale toute particule comprise entre 200 et 2 nm ; les particules de taille inférieure à 2nm étant des solutions vraies. D'une façon générale, le rôle de la matière organique dissoute a été largement étudié pour discerner soit l'effet de son interaction avec les micropolluants sur les organismes vivants (depuis Neff, 1984) soit son effet direct sur ceux-ci.

L'eau interstitielle s'avère moins mobile que l'eau courante. Shor *et al.* (2003) ont étudié la diffusivité du sédiment pour constater que la diffusion décroît avec la taille des particules : elle est 200 fois inférieure dans les argiles et limons (<63 μm) que dans les sables les plus fins (125 à 63 μm).

3.2 Sorption

L'adsorption est un processus de rétention caractérisé par l'accumulation rapide et réversible de molécules ionisées ou non à l'interface entre la surface développée dudit solide et la phase liquide (Jamet, 1979 ; Pignatello, 2000). Le processus inverse est la désorption.

3.2.1 Adsorption

Ehlers & Loibner ont compilé, en 2006, les connaissances acquises sur les mécanismes et les caractéristiques de la contamination de cette matrice dans une revue traitant plus largement de l'association entre les contaminants et les particules environnementales solides (sol, sédiment), qu'elles soient organiques ou non. Cette association est dite adsorption. Cette propriété explique en partie l'affinité des micropolluants organiques (1) pour les structures chimiques organiques en général et aromatiques en particulier et (2) les structures circonvoquées (feuilletés argileux, structures micro- et nanoporiques) où les possibilités de confinement abondent.

L'adsorption peut être faible (<80kJ/mol) ou forte (>80kJ/mol) (Malterre, 1997).

- *L'adsorption physique* est de nature électrostatique (forces de Van der Waals), surtout dans le cas des pesticides non ioniques et apolaires sur les acides humiques (Sensesi, 1992). De faible énergie, elle peut cependant adsorber plusieurs couches de molécules superposées.

- *La liaison hydrogène* (ou « H ») est à la fois physique (électrostatique) et chimique (transfert de charge). C'est une liaison faible (<80kJ/mol) induite par la présence de molécules à fort potentiel anionique. Les micropolluants non ioniques ou non ionisés sont alors en compétition avec l'eau pour de tels sites (Sensesi, 1992). Les substances humiques sont riches en groupements hydroxyl (-OH) et en oxygène aussi les urées substituées sont réputées s'y adsorber (Guimont, 2004). Les groupements -NH et -SH, présents dans les structures organiques, sont aussi impliqués. Les liaisons ions-dipôles et dipôles-dipôles sont aussi des liaisons faibles conjuguant des molécules ou des radicaux polaires ou ionisés sans engagement d'atome d'hydrogène.

- *L'adsorption chimique* permet une adsorption à forte énergie (>80kJ/mol) : liaisons de coordination, protonation, échange de ligands (surtout ceux comportant des atomes donneurs d'électrons comme N, O et S) et d'ions (liaison ionique ou échange de cations). Elle ne peut justifier d'adsorption de couches superposées.

Enfin, les micropolluants organiques du milieu aquatique sont pour la plupart des molécules apolaires. Elles perturbent dans leur environnement immédiat le réseau fluide généré par les molécules d'eau, polaires. Pour maximiser le nombre de liaisons énergétiquement favorables, les corps apolaires (molécules ou particules solides) seront isolées du milieu polaire.

3.2.1.1 Adsorption sur le Particulaire

Les micropolluants organiques ne vont pas s'associer aux particules sédimentaires indifféremment de leur granulométrie. Néanmoins, dans un milieu saturé d'eau comme l'est le sédiment, la fraction inorganique (sables...) ne peut maintenir à sa surface que des contaminants sous forme ionisée ou susceptibles d'échange d'électron(s), essentiellement les métaux. En pratique, les micropolluants organiques sont retrouvés plus fréquemment dans la fraction fine (<63µm) du fait (1) de la présence plus importante de la matière organique (Karichoff, 1979, Gao *et al.*, 1998ab) et (2) de la plus grande surface développée (dite "surface spécifique") ce qui fait d'elles des sites d'adsorption privilégiés (Gao *et al.*, 1997). Même si la diffusivité de cette fraction fine est inférieure à celle des fractions de taille supérieure, elle restait la plus grande émettrice en valeur absolue du fait de sa capacité d'adsorption supérieure.

L'importance du nombre d'atomes de Chlore n'est pas négligeable. A Kow identiques, les PCB desorbent moins que les HAP, tel que cela a été démontré par Lake *et al.* (1996). Chefetz *et al.* (2004) ont défini l'origine de cette différence. Ils ont mis en évidence que les s-triazines porteurs de chlore pouvaient établir des liaisons Hydrogène avec les groupements carboxyliques du sédiment, augmentant leur sorption et limitant leur désorption. Ces résultats soulignent l'affinité des s-triazines envers les substrats riches en motifs COOH, indépendamment de leur Kow.

De plus, Alexander (2000) émet l'hypothèse que les micropolluants organiques pourraient échapper à la biodégradation en se trouvant séquestrés dans ses nanopores (0,3 à 1,0nm) trop petits pour les pseudopodes et filaments microbiens. Ils resteraient vulnérables aux transformations chimiques (hydrolyse, désorption...) et, dans une moindre proportion, physiques (photolyse, thermolyse et changement d'état) qui pourraient induire leur disparition d'un sédiment déterminé (mais pas nécessairement leur destruction).

Le COP condensé a un degré d'aromaticité plus élevé que le COP amorphe (McCarthy *et al.*, 1985 ; Gauthier *et al.*; 1987; Murphy *et al.*, 1990 ; Rutherford *et al.*, 1992 ; Xing *et al.*, 1994 ; Stuer-Lauridsen & Pedersen, 1997 ; Huang & Weber, 1997 ; Chin *et al.*, 1997 ; Tanaka *et al.*, 1997 ; Kile *et al.*, 1999 ; Cuypers *et al.*, 2002; ...) dû à des structures aromatiques rigides plus nombreuses (Perminova *et al.*, 1999 ; Xing & Chen, 1999 ; Gunasekara & Xing, 2003) qui justifie sa capacité à former des liaisons fortes avec les contaminants organiques hydrophobes (POP) rendant la désorption difficile voire impossible. La corrélation entre la force de la liaison et l'hydrophobicité du polluant organique (Landrum *et al.*, 1984; McCarthy & Jimenez, 1985ab; Liu & Amy, 1993; Kopinke *et al.*, 1995, Kopinke *et al.*, 2000 et Sabljic *et al.*, 1995) souligne l'importance de l'aromaticité dans la forte interaction entre les polluants organiques et le COP condensé.

Cette fraction condensée a une forte affinité pour les polluants organiques mais peut établir avec eux une association si forte qu'elle limite la désorption à un processus très lent, limitant son impact toxique : le COP condensé comporte un potentiel toxique minoré du fait de sa

contribution à une matrice solide peu mobile si la matrice n'est pas déstructurée (Guimont, 2005).

Enfin, outre la fraction libre facilement extractible et la fraction liée difficilement extractible, Northcott & Jones (2000) soulignèrent qu'il existe une fraction non-extractible, inaccessible à des méthodes non destructives et que seul l'extracteur de Soxhlet permet d'appréhender.

3.2.1.2 Le rôle des conditions rédox et pH

Les propriétés physico-chimiques comme la porosité varient en fonction de la température et peuvent modifier la sorption des contaminants organiques : avec la profondeur, le sédiment se condense sous l'effet du sédiment au-dessus, limitant le transfert de contaminants mais aussi générant un milieu réducteur en limitant l'apport d'oxydant depuis la surface. La bioturbation est un autre paramètre souvent mésestimé. Les animaux benthiques doivent remanier le sédiment pour y constituer des galeries qui leur serviront de refuges ou conduits de ventilation, ventilation chargée d'acheminer la matière organique jusqu'à eux. Les animaux benthiques vont donc avoir une intense activité de transport d'eau de surface qui, même en omettant le rôle du mucilage employé pour pérenniser les conduits, aura un rôle majeur dans l'apport d'oxydants qui stimuleront l'activité microbienne en augmentant l'épaisseur moyenne de la couche biotique et en induisant des successions de milieux oxiques et anoxiques (Figure 6) (Aller, 1982; Stief & De Beer, 2002; Mermillod Blondin *et al.*, 2003; Thullner *et al.*, 2005) d'une façon si intense que ce phénomène, loin d'être marginal, est aujourd'hui considéré comme le processus majeur qui domine les cycles biogéochimiques à l'échelle globale, nonobstant la taille des organismes impliqués (Meysman *et al.*, 2006).

La distribution de la matière organique, tendant vers l'hétérogénéité par la formation de microniches, et sa qualité, tendant vers une augmentation de matière organique labile dus aux pelotes fécales et à l'accumulation de nécromasse (Stockdale *et al.*, 2009), de même que le pH et le potentiel rédox du sédiment en sont modifiés (Froedlich *et al.*, 1979 ; Postma and Jakobsen, 1996). Or ces quatre paramètres ont une influence importante sur la sorption des contaminants. Il a été exposé précédemment comment la matière organique peut influencer la sorption des xénobiotiques ; il en est de même pour le pH et le potentiel rédox (Kah & Brown, 2006; D'Angelo & Reddy, 2003; Wauchope *et al.*, 2002; Kocherginsky and Stucki, 2000; Xu *et al.*, 2001; Ma & Selim, 1996...) particulièrement pour les molécules aisément ionisables du fait de leur pKa : le 2-4D est un herbicide auxinique qui doit ses propriétés systémiques à son pKa (3.5-5.5) compatible avec le transport par le phloème. A l'inverse, les triazines sont basiques et peuvent, en fonction des conditions environnementales, devenir anioniques, favorisant leur fixation sur les argiles, tout comme diquat, paraquat, glyphosate, glufosinate et thiocarbamates, à l'opposé des pseudohormones et des sulfonilurées (Gauvrit, 1996). Il en va de même pour d'autres types de molécules et tout particulièrement les médicaments, formulés pour franchir les barrières biologiques à des pH rencontrés durant la digestion pour une assimilation stomacale ou, inversement intestinale (Tolman, 2005). Or les variations de pH durant le tractus digestif correspondent à celles observées dans le sédiment (Serpaud *et al.*, 1994) voire en passant d'une eau douce acide à une eau salée. Il en va de même pour les composés aromatiques (Lawerys *et al.*, 2007) : l'aniline et l'acide benzoïque sont bien connus pour être respectivement ionisés dans l'estomac (Hörter & Dressman, 1997) et l'intestin grêle (Rickert, 1987). L'impact des conditions rédox sur l'adsorption des PCB est relaté notamment par Konat-Stepowicz & Kowalewska (2003) et celui des PAH notamment dans Parikh *et al.* (2004) ou Kim & Pfaender (2005). D'Angelo & Reddy (2003) indiquent que les sols, mis sous potentiel rédox correspondant à l'anaérobiose, présentent une capacité de sorption inférieurs aux sols aérobies vis-à-vis des chlorophénols. Enfin, la matière organique elle-

même peut se recroqueviller et piéger le contaminant (phénomène de floculation) (Coates *et al.* 2000).

En conclusion, le pH et le potentiel rédox du sédiment sont des paramètres à ne pas occulter au risque de se méprendre sur le comportement de la chlordécone, molécule dont la sorption n'a été que fort peu étudiée, vis-à-vis de la matière organique en général et les matières en suspension en particulier.

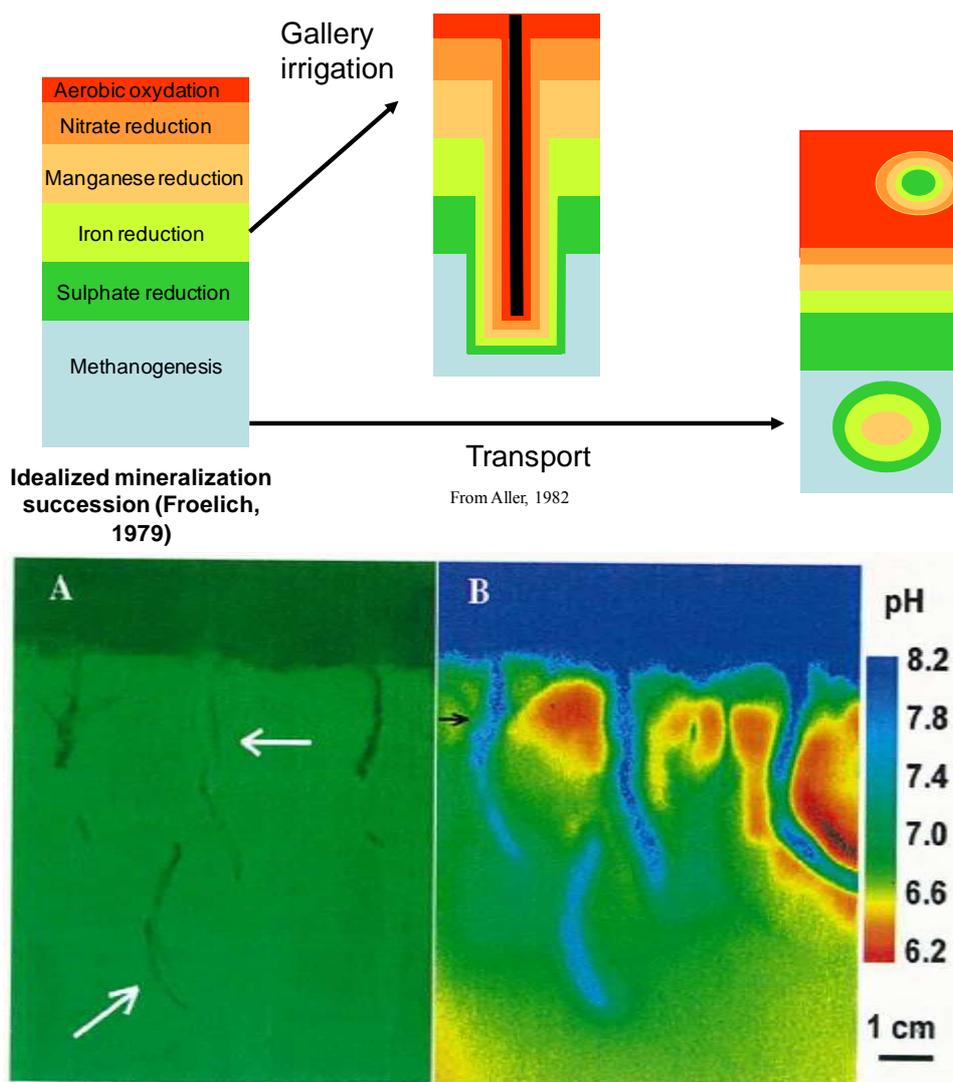


Figure 6: Représentation conceptuelle des effets de la bioturbation et de la bio-irrigation sur le pH et le potentiel redox. (Devault *et al.*, 2010b). A et B : (A) image optique, les fleches blanches identifiant des galeries occupées. (B) Même image, distribution du pH. Le pH varie de 6.2 à 8 (donc une concentration en proton de 1 à 63) en moins d'un centimètre (Zhu *et al.*, 2006).

3.2.1.3 Aging

Les contaminants organiques vont avoir tendance à s'associer de plus en plus intimement à la matrice solide (sol, sédiment) avec le temps. Les molécules adsorbées sur des sites à liaison faible seront facilement désorbées (Gaillardon & Dur, 1995). Elles les quitteront rapidement et seront de nouveau disponibles à une nouvelle adsorption. Au contraire et de façon

concomitante, les molécules adsorbées sur des sites à liaison forte seront difficilement désorbées voire immobilisées (Gaillardon, 1996). Revenant plus fréquemment dans un état où elle est disponible pour une nouvelle adsorption, faible ou forte, la quantité de molécules faiblement associées à la matrice va donc décroître avec le temps en faveur de la quantité fortement associée. Ce phénomène, constaté dès 1995 (Hatzinger & Alexander), est connu sous le nom de "aging". Pignatello & Xing (1996) le décrivent également ("résidus liés"). Dans le sédiment, Sun *et al.* (2008) ont démontré sur le pyrène que le phénomène d'aging est néanmoins minoré par rapport à ce qui est observé pour les sols car le milieu est saturé d'eau, diminuant l'agrégation et justifiant un accroissement de la désorption (confirmé par Alletto *et al.*, 2006).

D'un point de vue physico-chimique, tandis que les composés non associés rapidement désorbés présentent une sorption linéaire, les composés subissant l'effet du aging présentent une sorption de type Langmuir (Cornelissen *et al.*, 2000).

3.2.2 Dissous

La matière organique dissoute est constituée essentiellement par des colloïdes formés par des acides humiques et fulviques (70%) d'origine végétale et d'autres macromolécules organiques ou des électrolytes (argiles, limons). Les molécules issues de la dégradation du vivant présentent en abondance des sites de fixation par liaison H mais aussi des groupements hydroxyl, thiol et des amines secondaires (respectivement –OH, –SH et –NH) autorisant également des échanges de ligands. Les colloïdes en général et les électrolytes en particulier présentent des charges de surface permettant des liaisons chimiques. Quant aux interactions physiques de Van der Waals (liaisons de London, Debye et Keesom dont les forces s'étagent de 1 à 12 kJ/mol), elles justifient l'adsorption des micropolluants organiques surtout dans le cas des molécules non ioniques et apolaires sur les acides humiques (Sensesi, 1992).

A l'instar de ce qui avait été signalé par Alexander (2000) par rapport aux molécules adsorbées sur un substrat nanoporique, la pérennité des acides humiques connus pour être faiblement biodégradable peut être un obstacle à celle des HAP adsorbés.

Koelmans & Prevo (2003) mettent néanmoins en garde contre l'utilisation d'un sédiment sous agitation : le carbone organique particulaire (COP), dans ces conditions, peut être tout ou partie (10 à 100%) dissous (cinétique d'ordre 1). Ce phénomène est d'autant plus vrai que le sédiment est pauvre en COP et l'agitation de longue durée. En pratique, quelles que soient les conditions (temps d'agitation), la diffusion du COD dû au COP sera réalisée au bout d'une semaine ; la sonication réduit ce délai de 168 à 6 heures. Nonobstant ce résultat, les méthodes mises en œuvre par l'ensemble des études portant sur les échantillonneurs passifs comprennent pourtant un maintien du sédiment sous agitation.

3.2.3 Désorption

Le processus inverse de l'adsorption (diffusion hors du solide vers l'eau ou l'atmosphère) est la désorption. La désorption est un processus passif qui s'avère plus complexe encore à estimer que l'adsorption. En effet, s'il est difficile d'appréhender les quantités de contaminants qui peuvent se trouver sur le sédiment, il est d'autant plus complexe d'estimer la part associée par aging voire par affinité physiologique vis-à-vis d'une partie du sédiment (Garon-Boucher, 2003 ; Oen *et al.*, 2006 ; Devault, 2007 ; Nichols *et al.*, 2008). La rapidité de la désorption est donc sujette à caution (Pignatello, 1989 ; Gaillardon, 1996 ; Pignatello & King, 1996 ; Lerch *et al.*, 2007). Dans le sédiment, elle est principalement influencée par le pH et la température. L'effet de la température a été notamment démontré par Cornelissen *et al.* (1997) au cours

d'une expérience leur permettant de proposer une estimation de la force de la liaison entre les composés organiques et le sédiment (60 à 70 kJ/mol). La température des cours d'eau étant tamponnée par rapport à la température qui règne sur le bassin versant, la température maximale choisie (60°C) se justifie par les besoins de la démonstration.

La désorption distingue l'adsorption au sens strict de l'hystérésis. L'hystérésis est un terme exprimé par Koskinen (1979) pour faire état du décalage des isothermes d'adsorption et de désorption : à la désorption d'une molécule peut succéder à plus ou moins long terme une nouvelle adsorption. Cet équilibre dynamique peut maintenir des molécules adsorbées. La technologie de l'échantillonneur passif Tenax a été têt utilisée pour le sédiment (Oliver, 1985) et les scientifiques la mettant en œuvre se sont beaucoup intéressés à la désorption. Cornelissen *et al.* (1999) ont montré que la désorption était dépendante de la taille des particules autant que de la vitesse de diffusion, chacun de ces deux critères étant insuffisants pour expliquer le comportement des contaminants étudiés. La diffusion seule est contredite par la rémanence pluriannuelle des HAP dans les sédiments car elle ne pourrait expliquer qu'une rémanence de l'ordre de quelques secondes (Chang *et al.*, 1997). Néanmoins, cette étude présente des sédiments dont la teneur en carbone organique est exceptionnellement haute dans les fractions granulométriques correspondant aux sables.

En effet, cet échantillonneur passif (le Tenax, voir plus loin) a une capacité d'adsorption jugée infiniment apte à amplifier un signal qui, sinon, serait trop faible pour être observé puisqu'il s'agit de la désorption lente ou très lente.

Gomez-Lahoz & Ortega-Calvo (2005) proposent pourtant un résultat mitigeant cette conclusion. Ils ont mis à l'épreuve de la modélisation le principe qui veut qu'un contaminant non désorbé n'est pas dégradé. Dans les résultats de leur modèle indiquent qu'il n'y a pas de forçage d'équilibre, ce qui implique qu'il n'y a pas de biodégradation ou que l'absence de micropolluant dans l'eau n'induit pas la désorption du contaminant.

Pawliszyn (2003) rappelle l'enchaînement de la désorption d'une molécule de contaminant depuis une particule de sédiment et son environnement immédiat fait de matériaux organiques. Cet enchaînement peut être assimilé à l'ensemble des processus qu'une molécule subira lors de son extraction, que ce soit par l'eau (conditions environnementales) ou un autre solvant (conditions d'extraction en laboratoire).

Le k_d y est le coefficient de dissociation de la molécule depuis la surface des particules vers l'environnement immédiat (l'eau pelliculaire), riche de matériel organique. La molécule va être soumise à la diffusion D_s au travers de l'eau pelliculaire en direction de l'eau libre ("gravitique"), considérée comme l'eau interstitielle par excellence. L'échange se réalise à l'interface et définit le coefficient de distribution K_{es} . Puis, en fonction de la diffusion D_e , la molécule diffusera dans la phase d'extraction.

Face à ces difficultés d'interprétation, Cornelissen *et al.* (1997) proposent l'équation suivante pour modéliser la désorption :

$$St/S_0 = F_{rap} \cdot e^{-k_{rap} \cdot t} + F_{slow} \cdot e^{-k_{slow} \cdot t} + F_{very\ slow} \cdot e^{-k_{very\ slow} \cdot t}$$

Où St est la quantité adsorbée sur le sédiment en fonction du temps, S_0 la quantité initialement adsorbée (à $t=0$), F_{rap} , F_{slow} et $F_{very\ slow}$ les fractions (sans dimension) des micropolluants dans le compartiment rapide, lent à très lent. Cette équation n'est donc explicative qu'*a posteriori* dans la plupart des cas car la quantification des fractions à désorption rapide, lente ou très lentes est justement le problème.

3.3 Sont-ils biodisponibles ?

3.3.1 Micropolluants associés au COD

Si Escher & Hermens (2002) et Harmsen *et al.* (2003) considèrent que les seuls contaminants pouvant induire un effet toxique sont ceux de la seule fraction dissoute libre (non associée à la matière organique), une revue (Haitzer *et al.*, 1998), tend à montrer le contraire. Portant sur le conditionnement de l'effet toxique des contaminants tant organiques qu'organométalliques par l'association avec le COD, leur revue compilait 27 articles sur leur accumulation dans les Arthropodes, Bivalves et Poissons. Leur conclusion souligne que seule une teneur faible en COD (inférieure à 10mg/L) en interaction avec des micropolluants peut permettre un accroissement de la contamination par rapport à une exposition des animaux avec de l'eau milliQ, conclusion rapportée par 7 articles. Concomitamment, 16 articles présentent un résultat inverse pour des teneurs en COD. Les résultats en faveur de l'accroissement de la contamination en présence de COD auraient tendance à plus impliquer des molécules au Kow faible, sans qu'il soit possible d'appuyer cela par un test significatif. Comme il a été signalé plus haut, par contre, à partir de 10mg/L, la bioaccumulation des composés est réduite : l'agrégation des matières organiques polaires associées limite la pénétration des micropolluants apolaires dans les organismes-test. Ces résultats sont confirmés sur *Daphnia magna* pour les acides humiques mais aussi d'autres types de COD (mélange lipido-protéique comme le Viadox®, sauce à base de concrétions d'os de seiche et de soja, autoclavé complet de *Selenastrum capricornus*) mais aussi le COP (Viadox® mis à chancier et *S. capricornus* en culture) par Gourlay *et al.* (respectivement 2003 et 2005). Néanmoins, le COD est essentiellement constitué de macromolécules végétales dégradées : les acides humiques et fulviques. Leur interaction avec les micropolluants est telle que Macrae *et al.* (1999) soulignent que les acides dipicoliniques, oxaliques et maloniques, constitutifs du COD, permettent de bien mimer le comportement des micropolluants métalliques observé indépendamment. Ils corroborent les propos de Quaghebeur & De Wulf (1978) qui soulignaient déjà la tendance des COH à s'adsorber sur la matière organique, et notamment acides humiques et fulviques. Cette matière organique agit comme un puits ou agent de mobilisation (Karickhoff 1981; Chiou *et al.*, 1986; MacKay & Gschwend, 2001; Krauss & Wilcke, 2005 et Morelis *et al.*, 2008).

Plus largement, la distribution solide-liquide et le transport des contaminants organiques hydrophobes (COH) seraient régis par leur interaction avec la matière organique naturelle du sédiment et en solution sous forme d'acides humiques essentiellement tant dans la colonne d'eau que la solution des sols ou l'eau interstitielle d'après Thurman & Malcolm, 1979 et MacKay & Gschwend (2001) qui estiment qu'en moyenne, 30% des HAP dans l'eau gravitaire sont associés aux colloïdes (<30nm), ce qui peut être rapproché de Roy & Dzombak (1998) et Jouannin (2004) qui indiquent que les lixiviats charrient des HAPs, essentiellement sous forme particulaire dans la mesure où les colloïdes peuvent se former (contexte de sols pollués et eau peu dure).

D'autre part, il faut distinguer les effets des polluants et du COD lui-même. La matière organique peut présenter des effets délétères indépendamment de la présence de toxiques, que ce soit pour les organismes (abrasion, minéralisation générant des hypoxies partielles ou totales notamment de nuit, Pietrahita *et al.*, 1987) ou les populations (colmatage des frayères, diminution de la zone photique des végétaux (Lemaire *et al.*, 2002, Yamaguchi *et al.*, 2003)).

3.3.2 Micropolluants associés au COP

L'aging est un phénomène amenant la séquestration (de contaminants sur des particules) plus longue que celle initialement estimée du fait de l'établissement d'un équilibre décrit précédemment. La biodisponibilité de cette contamination est paradoxalement peu renseignée du fait de la difficulté de la quantification de cette seule catégorie de contaminants associés au sédiment. Néanmoins, des publications parvenant à passer outre cette difficulté technique montrent que les micropolluants associés de cette façon au sédiment sont indisponibles pour l'essentiel des membres des biocénoses terrestres ou aquatiques (Alexander, 1995 ; Loehr & Webster, 1996).

L'un des biais à l'estimation de la biodisponibilité des micropolluants associés au COP est que celle-ci est souvent obtenue par défaut au travers du constat de la contamination dudit biota par les micropolluants dissous libres ou associés au COD. En effet, les analyses nécessaires n'ont que rarement été réalisées tant dans la colonne d'eau qu'à même le sédiment. L'étude de la biodisponibilité des micropolluants organiques dans le sédiment est majoritairement réalisée via des expériences mettant en jeu non le sédiment lui-même mais de fortes suspensions de sédiment (Oliver, 1985 ; Booi *et al.*, 1998), les auteurs extrapolant dans leurs résultats à l'exposition *in situ*. Quelques données existent néanmoins sur le sédiment à proprement parler. Elles révèlent la contamination de muqueuses animales, essentiellement les branchies et le derme (contamination dermique) ou le tractus digestif (contamination trophique) par des particules sédimentaires (argiles) ou des agrégats polymétalliques en suspension.

Thomann & Komlos parviennent, par exploitation de la comparaison entre des Yeux-de-paon (*Centrarchus macropterus*) et d'Ecrevisses à distinguer l'exposition dermique de l'exposition trophique : les écarts à un BSAF (défini ci-dessous) obtenu par modélisation leur permettent de considérer que les micropolluants organiques à Kow moyen (naphtalène...) pourraient essentiellement (90%) être accumulés par voie trophique alors que les molécules à Kow élevé (6 et plus) le seraient par contamination non trophique.

A la contamination par diffusion passive constatée chez les espèces chthoniennes non saprophages s'ajoute une contamination par voie trophique due à l'ingestion de particules de sol. Ainsi, certains Annélides vivent non seulement au sein du sédiment mais l'ingèrent pour progresser dans la matrice. En pratique, le processus digestif déplace les équilibres car implique des modifications de pH et la présence d'enzymes déstructurant la matière organique particulaire que Weston & Maruya (2002) ont proposé de mimer par une technique d'extraction par fluide digestif. Millward *et al.* (2001) ont retrouvé des HAP dans les turricules d'Annélides, prouvant que ces derniers étaient exposés aux HAP et que ce transit induisait une accumulation des HAP dans les individus. Un phénomène identique de contamination du biota par voie trophique a même été observé pour certaines espèces, pourtant non chthoniennes comme les Bovidés (Jurjanz & Rychen, 2007), au travers des mottes emportées par les racines des végétaux broutés.

Enfin, d'autres expositions par voie respiratoire sont possibles pour les espèces amphibiens, essentiellement en milieu anthropisé et pour les êtres humains par les fumées industrielles ou tabagiques (Zaneri *et al.*, 2007).

Néanmoins, le devenir des contaminants organiques hydrophobes (COH) dans le sédiment peut être grandement conditionné par l'interaction entre cette matrice et les bioturbateurs, les Annélides au premier chef. Ce taxon a un rôle majeur dans la bioturbation du sédiment, elle-même conditionnant la diagénèse (Winston & Anderson, 1971), et par là même la distribution et la rémanence des COH (Cuny *et al.*, 2007) mais aussi le relargage des contaminants (passage du COP en COD ou de COH adsorbés à des COH libres en fraction dissoute). Or les

Annélides comportent des saphrophages susceptibles d'être significativement plus contaminés que les Animaux à la guilde trophique différente (Leppanen & Kokkunen, 2006).

En conclusion, le COP sédimentaire semble donc une voie mineure de contamination pour le biota au point que l'ajout de particules carbonées est employé comme remède aux environnements les plus pollués afin que la biocénose puisse s'y redévelopper. De nombreux articles rapportent le succès de cette technique pour faire baisser la biodisponibilité des contaminants en les associant au COP sédimentaire (Zimmermann *et al.*, 2004 et Mcleod *et al.*, 2008).

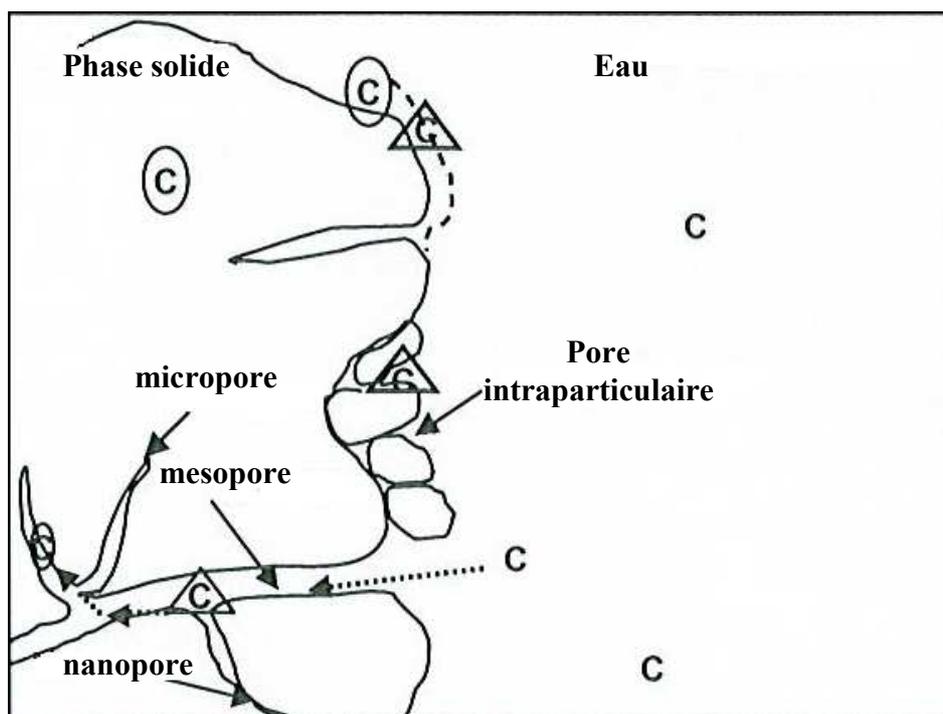


Figure 1 : (Ehlers et Loibner, 2006) : schéma d'un agrégat de particules de sol ou de sédiment montrant le transport et les processus de liaison impliqués quand un POH est introduit dans un système environnemental complexe.

C représente la fraction du POH sous forme dissoute libre, *C* au centre d'un triangle représente les processus de diffusion du POH, *C* dans un cercle représente l'adsorption du POH sur le sorbant, les flèches en pointillé représentent la partition.

Le caractère secondaire du potentiel de contamination du biota par le COP va de paire avec la faible biodisponibilité des contaminants qu'il contient : si certaines voies d'exposition peuvent être exceptionnellement les plus explicatives (Jager *et al.*, Leppänen & Kukkonen, 2006 et Sormunen *et al.*, 2008), la voie d'exposition privilégiée dans le sédiment reste celle des contaminants en solution (Escher & Hermens, 2002, et surtout Harmsen *et al.*, 2003). Ainsi, si les contaminants organiques contaminent le biota aquatique par diffusion, ils affectent plus spécifiquement les individus les plus petits (Vigano *et al.*, 2007 pour les HAP sur Amphipodes) de par un rapport surface/volume plus important.

3.4 Nomenclature numérique

Pour permettre une meilleure compréhension du processus de bioaccumulation dont le biotope (eau, sol, air, sédiment) est le socle, des indices ont été proposés dès 1984 par Pavlou & Weston et affinés par Lake *et al.* (1990) et Di Toro *et al.* (1991). Ils sont utilisés fréquemment pour définir la partition et donc l'accumulation d'une molécule dans une matrice inerte (eau, phase, sol, sédiment) ou dans un être vivant comparé à l'accumulation dans une matrice inerte. Le cas des HAP ne fait pas exception. Certains sont applicables au sédiment voire conçus pour lui :

Le coefficient de partition eau-sédiment (K_d) :

$$K_d = C_s / C_w = K_{OC} f_{OC}$$

avec C_w pour la contamination de l'eau, C_s pour la contamination du sédiment, K_{OC} le coefficient de partition eau-carbone organique et f_{OC} la fraction de carbone organique du sédiment. Il est donc déterminé opérationnellement par la mesure de la concentration de la molécule considérée dans la phase dissoute après filtration et la phase particulaire recueillie sur un filtre. Le K_d est donc le rapport entre ces deux mesures. Certains auteurs proposent des précisions différenciant le COP vitreux de l'amorphe. Ils sont résumés dans le chapitre 1 de la thèse de White (2005). Néanmoins, ce degré de raffinement n'est pas généralisé.

Il faut noter qu'un tel concept suggère que le rôle de la matière organique d'un sol, d'un sédiment ou de matières en suspension est analogue à celui d'un solvant non miscible avec l'eau, ce qui a conduit à utiliser le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) pour prédire la capacité de sorption des substances organiques dans les sols et les sédiments

Le coefficient de partition eau-matière organique normalisé (K_{OM}) qui est proportionnel voire confondu par certains auteurs avec le K_{OC} (coefficient de partition eau-carbone organique normalisé) inclut aussi un indice de l'activité des solutés dans l'eau. Il reste peu usité.

$$K_{OM} = 1 / (\gamma_{OM} \rho_{OM} V_{OM} S_w)$$

avec pour γ_{OM} le coefficient d'activité du soluté dans l'eau, ρ_{OM} la densité de la matière organique, V_{OM} le volume molaire de matière organique et S_w la solubilité dans l'eau. En pratique, le K_{OM} est ainsi inversement proportionnel à la solubilité.

Le facteur d'accumulation biota-sédiment (BSAF) : coefficient de partage entre le carbone sédimentaire et les lipides énoncé par Lakes *et al.* (1990). Aussi appelé le BSF (facteur biota-sédiment) ou AF (facteur d'accumulation).

$$BSAF = (C_t / L) / (C_s / TOC)$$

avec pour C_t la concentration de micropolluants observée dans les tissus ($\mu\text{g/g}$), L la concentration en lipide du tissu (g/g , obtenue classiquement par la méthode de Folsch *et al.*, 1957), C_s la concentration dans le sédiment ($\mu\text{g/g}$) et TOC le carbone organique total dans le sédiment (g/g). L'étude de ce facteur confirme la covariance du TOC et de la contamination du biota d'après Boese *et al.* (1995). Thomann & Komlos (1999) ont exploité ce paramètre pour distinguer les voies de contamination (dermique/trophique) en exploitant les variances observées par rapport aux résultats d'un BSAF obtenu par modélisation.

Le facteur de bioconcentration (BCF) : coefficient de partage entre la contamination du biota (C_t , en $\mu\text{g/g}$) et de la phase dissoute (C_m , exprimée en $\mu\text{g/L}$). Il est parfois appelé BAF.

$$BCF : C_t / C_m$$

Le facteur d'accumulation biota-particule sédimentaire (BPAF) : coefficient de partage entre la fraction particulaire de la contamination du sédiment ($\mu\text{g/g}$) et le biota. Ce coefficient de partage est peu rencontré sinon pour des études très focalisées, les particules n'étant pas impliquées dans les voies majeures de contamination.

Ces facteurs sont peu sensibles à la structure du réseau trophique mais très sensibles à la spatialisation de la contamination (Burkhard, 2003). Burkhard *et al.* (2005) constatent que, même si la position dans le réseau trophique, le régime alimentaire et la répartition des contaminants organiques entre l'eau et le sédiment peuvent influencer sur la valeur des coefficients, l'évolution de ceux-ci se fera essentiellement en parallèle d'une variable environnementale (néanmoins, pas de calcul de covariance).

3.4.1 LIAISON ET IMMOBILISATION DES POH AUX MATRICES SOLIDES

Les termes partition, adsorption, désorption et diffusion sont souvent utilisés pour décrire le comportement d'un polluant autour et dans une matrice solide. On parle d'adsorption quand la substance se lie à une surface externe ou interne de la matrice solide. La désorption définit le processus inverse lorsque la molécule qui était liée à la phase solide se libère de cette dernière. La diffusion est le processus de transport du polluant au sein de la matrice pour rejoindre le site potentiel d'adsorption. (Ehlers & Loibner, 2006).

La partition est traditionnellement la distribution de la molécule entre deux phases (gazeuse et solide, liquide et solide) régie par un équilibre. En ce qui concerne les milieux contaminés, la partition englobe les processus variés qui résultent en la distribution des polluants organiques entre deux phases. Celles qui nous intéressent sont l'eau et la phase solide. La théorie de partition à l'équilibre (TPE) est représentée par l'isotherme linéaire d'adsorption qui est le plus simple des modèles empiriques représentant la distribution entre la phase solide et l'eau. La relation est la suivante :

$$S = K_d \cdot C$$

avec S étant la masse de polluant adsorbé à l'équilibre, C la concentration de l'espèce en solution à l'équilibre et K_d le coefficient de partage.

Les POH, étant non polaires, ne se fixent pas sur les particules minérales polaires, mais ont une plus forte tendance à se fixer sur les particules organiques qui présentent des sites hydrophobes. Un moyen de mieux décrire les interactions entre particules et POH consiste donc à les rapporter à la teneur en MO des particules (exprimée en carbone organique). Il est ainsi utilisé la constante de partage K_{oc} qui est égale à K_d/f_{MO} avec f_{MO} étant la fraction en MO. Ce coefficient représente la distribution entre le carbone organique de la phase solide et l'eau. (Gourlay, 2004).

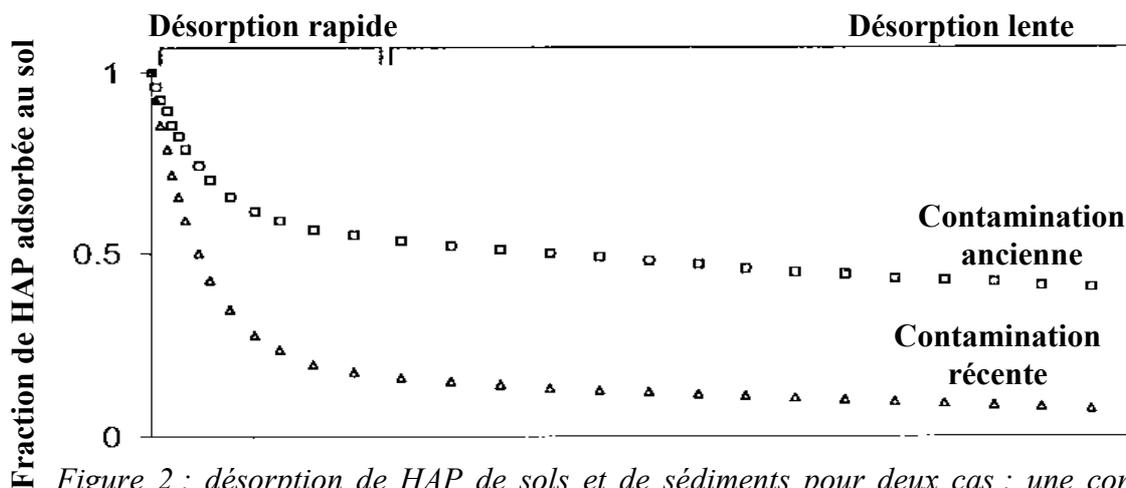


Figure 2 : désorption de HAP de sols et de sédiments pour deux cas : une contamination récente et une contamination âgée (Cuypers, 2001).

Cependant, pour un large rang de concentrations, de nombreuses études ont relaté les observations suivantes : un coefficient de partition trop élevé entre les sédiments et l'eau, une isotherme de sorption non linéaire, un décalage entre les cinétiques d'adsorption et les cinétiques de désorption et une compétition de sorption entre les différentes substances et la constatation de plusieurs taux de désorption au lieu d'un seul (Ehlers et Loibner, 2006). La non linéarité serait dépendante du temps d'expérimentation et de la composition de la MO. (Bouvet, 2004 ; Cuypers, 2001 ; Gourlay, 2004 ; Koelmans *et al.*, 2006 ; Weber *et al.*, 1999). En général, l'isotherme passe d'une forme approximativement linéaire à une forme de plus en plus non-linéaire à mesure que le temps de mise en contact augmente. L'influence de la composition de la MO est expliquée plus loin. Pour les POH, les valeurs de K_{oc} peuvent généralement varier significativement avec la concentration initiale en phase aqueuse. Elles sont généralement plus élevées pour de faibles concentrations dans l'eau (Cuypers, 2001 ; Weber *et al.*, 1999).

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est le modèle le plus souvent utilisé dans la littérature scientifique pour représenter la partition des POH. La relation est :

$$S = K_f \cdot C^n$$

avec K_f étant la capacité d'adsorption (coefficient de Freundlich) et n étant l'intensité d'adsorption (exposant de Freundlich). Ce modèle permet de prendre en compte la non-linéarité de la sorption. Les coefficients sont déterminés à partir de la forme linéaire logarithmique de l'isotherme. (Bouvet, 2004 ; Cuypers, 2001).

Généralement, la désorption des POH est biphasique comme le montre la figure 8 ci-dessus avec des HAP.

Il est observé une courte période durant laquelle la désorption est rapide, suivie d'une période plus longue avec un faible taux de désorption. La fraction de polluant dans cette deuxième phase est considérée comme séquestrée. Dans de nombreux cas cette phase commence après une période allant de quelques heures à quelques jours. La figure révèle également que, en ce qui concerne les HAP, lorsque la contamination date de plusieurs mois ou plusieurs années le taux de désorption est plus faible que lorsque la contamination est récente. Cela peut

s'expliquer par le fait que les polluants vont avoir tendance à s'associer sur des sites à liaison plus fortes avec le temps. En effet, les molécules adsorbées sur des sites à liaisons faibles se désorbent facilement et s'adsorbent à nouveau sur des sites qui peuvent être à liaisons faibles ou fortes. Ce phénomène, appelé *aging*, fait qu'au fur et à mesure la fraction de polluant associée à des sites à liaison faible décroît (Ehlers et Loibner, 2006). La séquestration est également plus importante quand la concentration de polluant est faible (Cuypers, 2001). Une autre étude sur le γ -hexachlorocyclohexane et l' α -hexachlorocyclohexane n'a pas montré de différence significative de désorption entre des sols contaminés depuis plusieurs années et des sols fraîchement contaminés (Duan *et al.*, 2008).

Tous ces processus de liaison et de transport des POH dans les sols et les sédiments dépendent de la nature, de la morphologie et des propriétés macro et microscopiques des matrices solides. La MO est un composant structurel très important dans ces processus. C'est sur ce facteur que nous allons porter notre attention. Les facteurs environnementaux tels que la température, le pH et la salinité jouent également un rôle, sans oublier les caractéristiques propres à la substance polluante elle-même : les propriétés physico-chimiques, la structure moléculaire, la concentration. (Ehlers et Loibner, 2006 ; Gourlay, 2004, Sleep et McClure, 2001). Il semble que pour les HAP et les PCB, le K_{oc} augmente avec le poids moléculaire de la substance (Cuypers *et al.*, 2001 ; Winget *et al.*, 2000).

3.4.2 La biodégradabilité de la matière organique

La matière organique biodégradable (MOB) peut être définie comme la fraction de MO qui peut être métabolisée par les bactéries sur une période allant de quelques heures à quelques semaines. Le processus de décomposition concerne tous les nutriments et les carbones ainsi qu'une grande variété de décomposeurs. Servais *et al.* (1995) ont montré qu'un temps d'incubation de 30 jours de la MO est suffisant pour que le carbone organique biodégradable (COB) soit consommé par les bactéries c'est-à-dire pour que les concentrations en matière organique deviennent stables. La fraction de matière organique restante, qui n'a pas été biodégradée, est considérée comme la part réfractaire tandis que la fraction qui a été dégradée est qualifiée de labile. Un exemple des courbes obtenues lors d'une expérimentation de ce type réalisée par ces auteurs (Fig. 10).

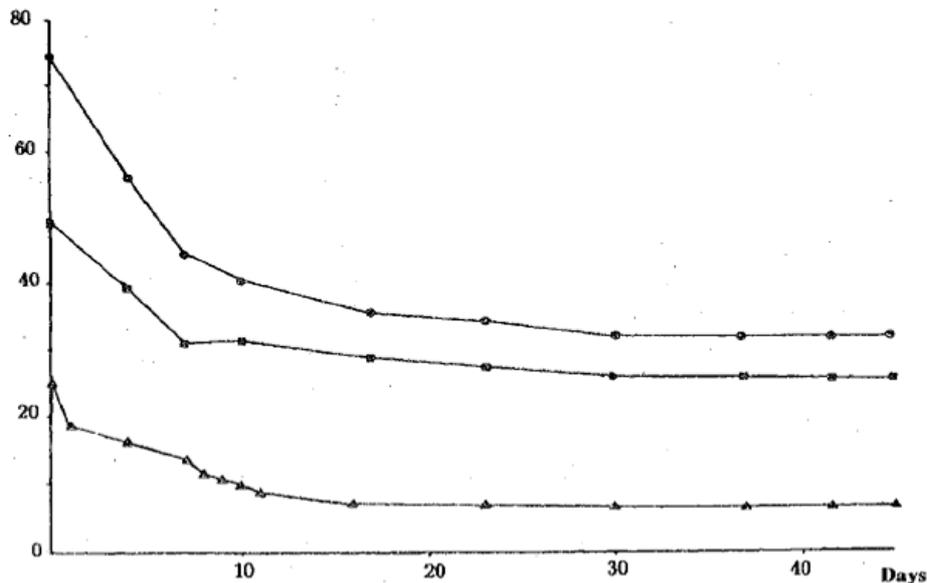


Figure 9 : évolution du COD en bas, COP et COT en haut au cours d'une expérience d'incubation (Servais et al., 1995).

Cette fraction labile est en partie constituée de petites molécules simples (sucres, acides aminés ...) qui sont les seules que les bactéries hétérotrophes des colonnes d'eau des milieux aquatiques assimilent. Ce sont aussi les plus solubles. Ces molécules sont dites rapidement hydrolysables, ou assimilables.

Les molécules plus complexes subissent une hydrolyse enzymatique plus ou moins longue afin d'être décomposées en structures plus simples pour l'assimilation par les bactéries. Les macromolécules hydrophobes et/ou compactes sont plus résistantes à la biodégradation car, en milieu aqueux, elles sont moins facilement en contact avec les exoenzymes des bactéries que les molécules hydrophiles de la MO. Ce sont principalement ces exoenzymes fixées sur les membranes des bactéries qui permettent les réactions enzymatiques. (Gourlay, 2004)

La MO d'un milieu aquatique est plus ou moins réfractaire en fonction de sa provenance. La MO des sols subit un phénomène d'humification décrit comme un processus lent de dégradation et de vieillissement qui aboutit à la conception de substances humiques. Celles-ci sont en général des produits réfractaires à la biodégradation. (Gourlay, 2004). Des études montrent en effet que la MOD des cours d'eau provenant des sols est beaucoup plus réfractaire vis à vis de l'activité hétérotrophe aquatique que celle provenant des litières. (Etcheber, 2007 ; Vacher, 2004). La fraction de MO réfractaire est également probablement constituée de la majorité des molécules qui constituent la fraction de MO condensée (Kerogène, carbone noir et humines) (Cuypers *et al.*, 2002).

Certains composés réfractaires terrigènes peuvent cependant être dégradés suite à l'effet de facteurs environnementaux. Par exemple, les rayons naturels ultraviolets peuvent conduire à une photolyse et à la production de composés organiques labiles (acide formique, citrique...) qui sont consommés par l'activité bactérienne. Ils peuvent également être dégradés par l'activité bactérienne qui peut être exacerbée par une forte consommation de composés labiles ; C'est le phénomène de cooxydation. (Vacher, 2004).

La dégradation de la MO labile conduit à une réduction de la matrice solide sur laquelle est fixée le POH. La molécule qui était liée à la MO labile peut ainsi se lier à la MO qui n'a pas

été dégradée et conduire à une augmentation de la concentration en polluant dans la matrice solide. Il peut également se produire le phénomène suivant : le substrat sur lequel la molécule était liée ayant été dégradé, elle peut se retrouver durant un temps indéterminé sous forme dissoute libre et être ainsi biodisponible. Quantifier la fraction labile des sols, sédiments et MES donne donc des informations sur la biodisponibilité des polluants. Il faut cependant préciser que les composés labiles étant les plus hydrophiles, sont aussi ceux qui présentent l'affinité la moins importante pour les POH.

La quantité et la vitesse de dégradation de la MO dépendent également d'autres facteurs que sa composition. Le développement des microorganismes qui dégradent cette MO est un facteur primordial. Dans les sols, la dégradation des fractions facilement décomposables de la MO serait réalisée principalement par les bactéries et la décomposition des fractions résistantes serait plutôt réalisée par les champignons. La température et l'acidité agissent sur la croissance de ces microorganismes et jouent donc un rôle sur la dégradation de la MO. Il est observé que le taux de décomposition augmente avec la température. En ce qui concerne le pH, les bactéries sont moins tolérantes aux pH acides que les champignons. Le taux de dégradation semble optimal à pH 7 (Walse *et al.*, 1998).

Des précautions sont à prendre sur le sujet de la dégradabilité de la MO. En effet, la répartition de la MO entre la fraction labile et la fraction réfractaire a toujours été un sujet de débat et la définition de dégradabilité est arbitraire (dépendante de l'échelle de temps, des conditions environnementales etc.). Même si des progrès ont été réalisés, toutes les approches techniques ne représentent pas exactement ce qui se passe en milieu naturel. Les méthodes d'incubation sont rapides et pratiques mais leurs limites doivent être gardées en tête : difficultés à déterminer la signification environnementale de la labilité de la MO et de la fraction hydrolysable, différences entre l'environnement expérimental *in vitro* et les conditions *in situ* de terrain. (Etcheber, 2007).

3.2.3 Matière organique des sols antillais

Les sols des Antilles sont très riches en carbone organique : des teneurs en carbone supérieures à 12 % sont un record mondial. (Le Déaut et Procaccia, 2009). Cabidoche *et al.* (2009) ont mesuré des teneurs en carbone allant de 3,5 à 13,6 % dans des andosols, de 1,6 à 2,9 % dans des ferrisols et de 1,5 à 1,9 % dans des nitisols.

Ces différences entre les types de sol peuvent s'expliquer, entre autre, par leur degré d'évolution. Les andosols étant des sols jeunes ils sont naturellement plus riches en carbone. De plus, leur surface spécifique et leur structure fractale évoquée précédemment font qu'ils agissent sur le carbone comme sur la chlordécone. Ils le piègent et le confinent. En effet, dans des conditions d'incubation, le carbone contenu dans les andosols se transforme moins en CO₂ donc est moins minéralisé que pour les autres sols. (Woignier, 2009).

Il a été vu que la MO est probablement le facteur ayant le plus d'influence sur la liaison des POH à des matrices solides environnementales. La question essentielle est de savoir quels sont les effets de ces mécanismes sur la biodisponibilité des POH. Les fortes sorptions du carbone condensé sont elles assez importantes pour réduire la biodisponibilité des POH et ainsi les rendre beaucoup moins dangereux que ce qui est supposé ? Ces questions sont traitées dans la partie suivante.

Partie 2 : Sorption de la chlordécone sur les particules en milieu aqueux

Il a été défini dans la partie 1 la pertinence de certaines données pour la compréhension de la sorption de la chlordécone.

Les expériences réalisées dans le cadre du projet « Dynamiques » se sont organisées autour de questions successives. *Les enseignements obtenus n'ont néanmoins que valeur de préliminaires et devront être validés à une échelle qualitative et quantitative supérieure.*

1. *Que devient la matière organique des sols érodés en rivière ?* Cette question interroge la capacité de dégradation du carbone organique des sols martiniquais mais également leur capacité à produire des colloïdes. Dans la perspective d'un suivi sur le terrain, il s'agit aussi d'une donnée importante : une trop rapide dégradation induirait une contrainte forte sur les prélèvements, avec un échantillonneur réfrigéré et donc des structures plus lourdes car non-autonomes.

2. *Que devient la chlordécone associée à un tel sol immergé ?* Cette question revient à poser la question de la cinétique de désorption de la chlordécone en rivière simulée. Tout comme la question 1, il convient de le savoir de crainte d'observer une désorption trop rapide pour que la partition de la chlordécone mesurée dans les préleveurs soit jugée pertinente au regard de la réalité du terrain.

3. *La chlordécone, si elle est dissoute en rivière, peut-elle contaminer le sédiment par la suite ?* Cette question revient à poser la question de la cinétique d'adsorption de la chlordécone en rivière simulée, donc d'établir le Koc précédemment défini.

4. *Quel risque pour la faune aquatique en dehors des crues ?* La réponse à cette question a été cherchée en menant des investigations dans les parcs aquacoles. Il n'existe aucun protocole normalisé pour évaluer la contamination de zones lenticues. Nous avons développé une méthode permettant une vision globale minimisant le nombre d'analyses nécessaires.

5. *Quel est le comportement de la chlordécone en estuaire ?* Les cours d'eau martiniquais sont de dimension réduite et la faune dulcaquicole est souvent amphihaline. De ce fait, et en s'appuyant sur l'influence de la salinité sur la sorption décrite en partie précédente, une expérience cherchant à déterminer le comportement de la chlordécone en estuaire a été menée.

Expérience 1 : Biodégradation dans les sols antillais

1.1 Matériel et méthodes

Trois types de sols ont été prélevés : des sols à allophane (andosols), des sols à halloysite (nitisols) et des ferrisols, sur 6 sites au total. Ces sols ont été choisis car ils ont déjà fait l'objet d'analyses lors de précédentes études. L'horizon superficiel a été extrait à une profondeur maximum de 30 cm puis archivé à 4°C et dans des contenants en verre. La procédure suivie pour la préparation des sols et de mesure du pH fut la MO-TE-01/CHIM (PRAM, 2007).

L'analyse de la teneur en carbone organique et en azote Kjeldhal des échantillons (triplicats) a eu lieu pour tous les échantillons de chaque matrice avant, à plusieurs pas de temps pendant et après les expériences. 50 mg d'échantillon tamisés très finement (à 0,2 mm) sont nécessaires pour cette analyse. Le protocole MO-TE-02/CHIM du PRAM (2007) a été suivi pour l'analyse post-acidification, par combustion sèche à 1800°C avec un thermo electron - soil.

Chaque échantillon de sol est incubé avec un ratio sol/eau de 1g/l pendant 30 jours dans des récipients en métal et est agité pour maintenir l'oxygénation et l'agitation grâce à des bulleurs.

Durant l'incubation, 1 litre ou 4 litres d'eau sont prélevés à différents temps (voir tableau) et filtrés.

Le filtrat est conservé dans des flacons en verre. Les filtres sont mis à sécher puis la phase solide est récupérée et conservée.

La concentration en chlordécone dans le filtrat et les teneurs en carbone organique et azote Kjeldahl des phases solides sont analysées à chaque temps de prélèvement. La concentration en chlordécone de la phase solide est analysée seulement à certains pas de temps comme présenté dans le tableau 4 ci-dessous.

1.2 Résultat

La marge d'erreur de la méthode d'analyse du PRAM du carbone a été estimée (Soler, comm. pers.) à 15 %, cette valeur devant être estimée comme volontairement surévaluée.

Le ferrisol et le nitisol ont une teneur en CO (respectivement $1,39 \pm 0,21$ % et $1,89 \pm 0,28$ %) significativement plus faible que celle de l'andosol ($2,73 \pm 0,41$ %).

Les résultats obtenus ne montrent pas d'évolution significative de la teneur en carbone organique au cours du temps pour les trois sols. Compte tenu de la marge d'erreur, les teneurs à 30 jours (2,62 pour l'andosol, 1,44 pour le ferrisol et 1,75 pour le nitisol) ne sont pas significativement différentes des teneurs initiales (2,73 pour l'andosol, 1,39 pour le ferrisol et 1,89 pour le nitisol).

Evolution de la teneur en CO en fonction du temps

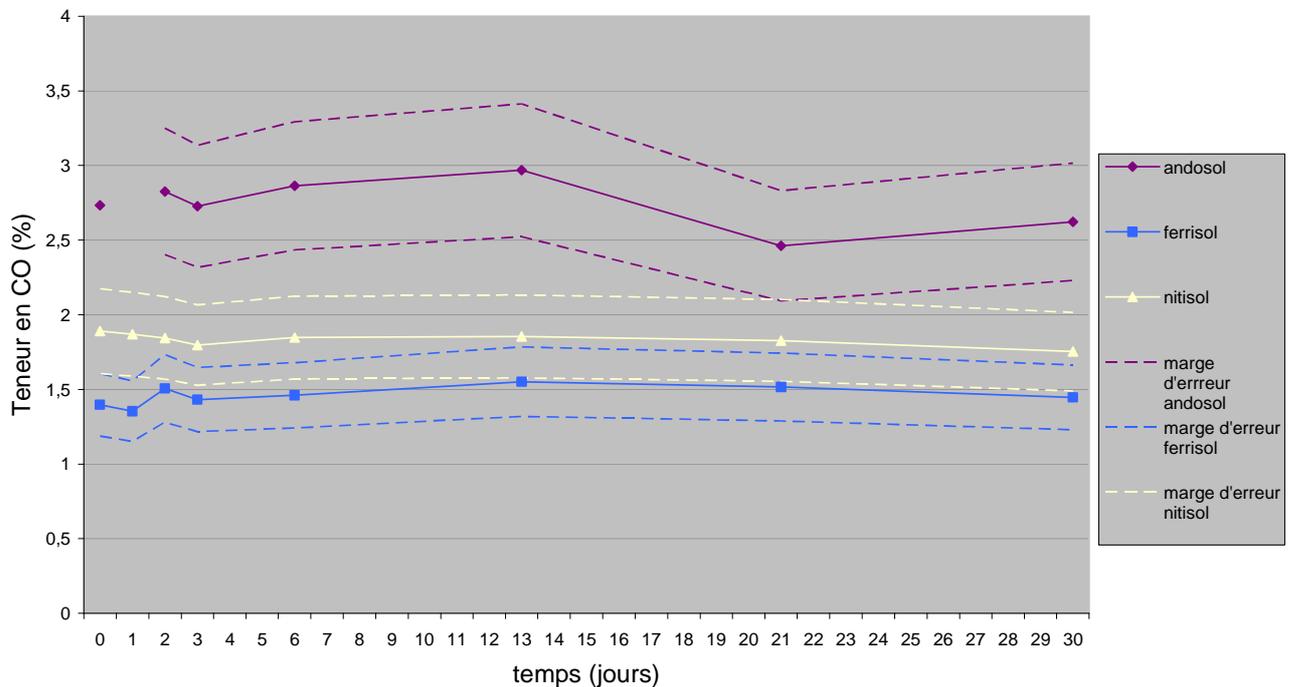


Figure 10 : évolution de la teneur en CO des sols au cours du temps d'incubation. L'erreur standard due à la méthode d'analyse qui a une marge d'erreur estimée à 15 % a été calculée et est représentée par les courbes en pointillé.

1.3 Discussion

L'expérience apporte deux informations importantes :

-Les sols antillais ne perdent pas de colloïdes de petite taille. En effet, le colmatage rapide des filtres informe d'une importante phase colloïdale souvent optiquement difficile à discerner (les eaux étant limpides ou lactescentes mais sans coloration terreuse). Ainsi, l'agitation ne fait pas perdre aux particules leur composante capable de dissolution sous forme de colloïdes de taille réduite. Cette information valide la méthode employée pour les expériences relatives à la sorption de la chlordécone de la présente étude, la phase colloïdale étant techniquement la plus complexe à appréhender.

-Plus important, voire cardinal pour le devenir des études sur la chlordécone et sa biodégradation, aucun des trois sols antillais n'a montré une richesse particulière en carbone organique labile. Or ce carbone organique labile est l'alimentation des bactéries du sol, de telle sorte que la microfaune du sol ne peut trouver à consommer de carbone organique pour l'alimenter lors de sa biodégradation éventuelle de la chlordécone.

Ce point peut justifier à lui seul l'absence d'observation de dégradation de la chlordécone dans les sols antillais au moment où les études du BRGM montrent une dégradabilité relative de la molécule (Mouvet, comm. pers.). Qui plus est, la pluie planctonique (matière organique labile par excellence) alimentant les sédiments marins, cette restriction n'aurait pas lieu en milieu aquatique. Aussi, la chlordécone pourrait donc être dégradée dans les sédiments marins où, de plus, l'anaérobiose est la norme.

Expérience 2 : Cinétique de désorption de la chlordécone

2.1 Matériel et méthodes

Le mélange est maintenu sous oxygénation et agitation par bullage et des volumes de 4 litres sont collectés.

Ces volumes sont filtrés sur deux filtres en fibre de verre GF/F de maille à 0,7 µm.

Une partie du filtrat est conservée dans des flacons en verre. Les filtres sont mis à sécher puis la phase solide obtenue est récupérée et conservée.

La chlordécone est analysée à chaque fois pour le filtrat et la phase solide.

La chlordécone des phases aqueuses et solides est quantifiée.

2.2 Résultat

	Andosol	Ferrisol	Nitisol
Concentration en Chlordécone (mg/kg)	4,55 ± 0.91	3,63 ± 0.73	4,80 ± 0.96

Tableau 9 : contamination initiale en chlordécone des sols utilisés pour les expérimentations de désorption.

La marge d'erreur de la méthode d'analyse de la chlordécone du CIRAD est de 20 %. Le tableau 7 montre que, en tenant compte de la marge d'erreur, les concentrations initiales en chlordécone de l'andosol (4,55 mg/kg) du nitisol (4,80 mg/kg) et du ferrisol ne sont pas significativement différentes.

Des différences significatives mais néanmoins modestes sont constatées à J+14 entre nitisols et andosols d'une part et ferrisols d'autre part. De même, entre les andosols et nitisols et ferrisols, une différence significative apparaît entre J+16 et J+22 ; la désorption sur andosols sur cet intervalle culminera à un écart d'environ 15% avec les deux autres types de sols.

La désorption de la chlordécone est rapide dans les 4 premiers jours : pour tous les types de sols, la chlordécone est au moins à moitié rendue biodisponible.

Désorption de la chlordécone

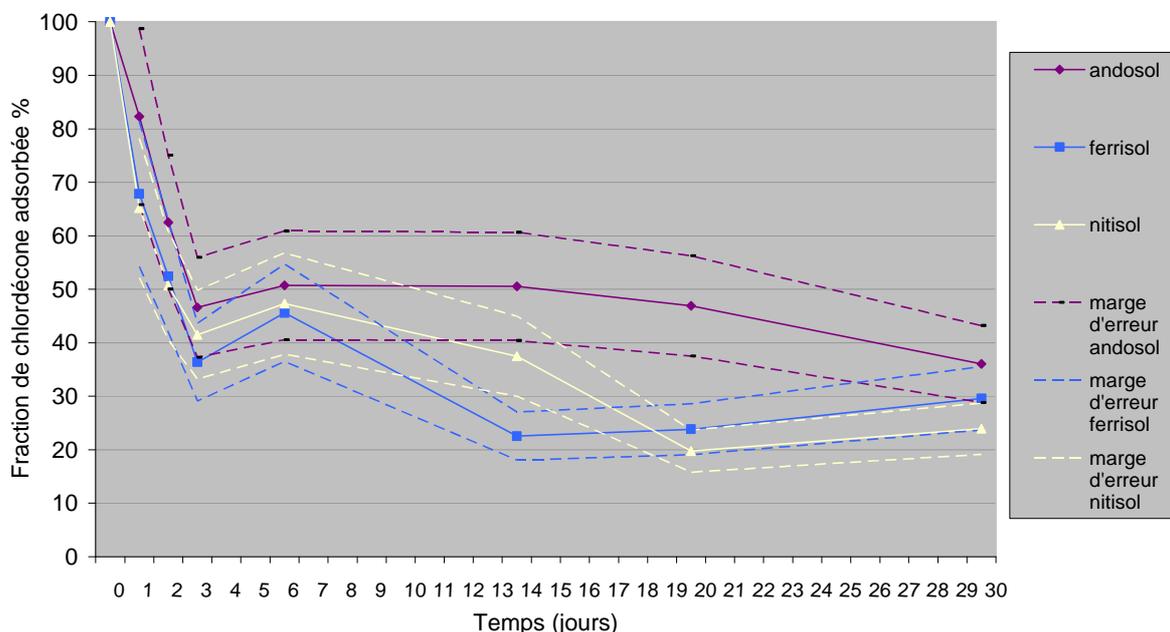


Figure 11 : évolution du pourcentage de chlordécone adsorbée sur les sols en fonction de la durée d'expérimentation dans le cadre de l'expérimentation 1 qui vise à observer la désorption de la chlordécone lorsque des sols historiquement contaminés sont immergés dans de l'eau.

L'erreur standard due à la méthode d'analyse qui a une marge d'erreur estimée à 20 % a été calculée et est représentée par les courbes en pointillé.

2.3 Discussion

La chlordécone dans la présente expérience présente une labilité extrême, laissant à constater qu'un sol érodé perdra dans les premiers jours de son séjour en milieu aquatique une bonne part de la chlordécone contenue. Cette information est très importante si l'on observe que c'est sous cet état dissous que la chlordécone est biodisponible. Si l'on compare à d'autres molécules (HAP, PCB), la chlordécone présente une désorption très rapide dans un contexte où des particules de MES ne sourdent pas de colloïdes discernables.

Qui plus est, dans le contexte de cette eau agitée, quoi qu'il soit techniquement très difficile de simuler un tel milieu naturel et qu'il faudra réaliser des expériences *in situ* pour pouvoir statuer sans équivoque, il apparaît que le phénomène d'adsorption secondaire de la chlordécone (i.e. : la chlordécone solubilisée ne semble pas s'adsorber de nouveau) n'est que peu présent : le profil de la courbe ressemble fortement à celle d'une cinétique d'ordre 1 correspondant à ce qui est observé, par exemple dans le cadre de l'échantillonnage passif, dans un contexte de masse d'eau infinie.

Après cette étape de désorption massive, chaque type de sol présente une désorption en palier. A partir de J+12 pour les ferrisols, J+20 pour les nitisols et, d'une façon plus lente, J+30 pour les andosols, nous pouvons considérer que la chlordécone présente représente une fraction de désorption très lente dite aging. Cette fraction peut donc être considérée comme inerte –mais cette conclusion éclairera d'un jour nouveau celle de l'expérience 5.

3.1 Matériel et méthodes

Le protocole suivi a été le même que dans l'expérience 2 sinon que les sols utilisés ne sont pas contaminés. Ils le seront par l'ajout d'une solution stock préparée en respectant les recommandations de l'European chemical bureau (2002) de la Commission Européenne. La chlordécone est dissoute dans de l'eau distillée. Il a été choisi une concentration en chlordécone de la solution stock de 200 µg/l car elle est en dessous de la valeur de solubilité dans l'eau de la molécule de chlordécone (0,35 mg/l) et l'ajout de 750 ml (5,8 % du volume total) de cette solution dans 12,25 l d'eau permet d'obtenir une concentration initiale de 11,5 µg/l, soit une concentration de 2 ordres de grandeur plus élevée que la limite de quantification de la méthode analytique, et une concentration de 1,15 µg/l si l'adsorption sur le sol au cours de l'expérimentation est de 90 %.

La solution stock est préparée le jour avant application aux échantillons puis conservée fermée à 4°C jusqu'à utilisation.

Chaque échantillon de sol contaminé en chlordécone est équilibré par agitation à l'aide de bulleurs dans un volume de 12,25 l dans un récipient en métal durant la nuit avant le jour de l'expérience. 750 ml de solution stocke de chlordécone à 200 µg/l sont ajoutés.

Chaque échantillon de sol non contaminé en chlordécone est équilibré par agitation à l'aide de bulleurs dans un volume de 12,25 l dans un récipient en métal durant la nuit avant le jour de l'expérience. Après ajout de 750 ml de solution stocke de chlordécone à 200 µg/l, le protocole est similaire à celui observé pour l'expérience 2.

La quantité de substance test adsorbée sur les sols peut être calculée à la fois par la méthode indirecte et par la méthode directe qui sont respectivement les suivantes :

-Calcul de la différence entre la quantité initialement présente en solution et la quantité restante dans la solution à chaque pas de temps.

-La quantité de substance test adsorbée est directement déterminée par analyse des sols.

Seules les valeurs obtenues par la méthode indirecte sont présentées ici car les résultats d'analyse des matrices solides n'ont pas pu être obtenus.

Le pourcentage d'adsorption à l'instant t_i (A_{ti}) et le coefficient de partage eau/matrices solide (K_d) et eau/MO (K_{oc}) sont calculés selon la méthode de la Commission Européenne par les équations suivantes :

$$A_{ti} = (m_{ads(ti)}/m_0) \times 100$$

$$K_d = (A_{eq}/(100 - A_{eq}) \times (V_{eau}/m_{sol}))$$

$$K_{oc} = K_d/f_{MO}$$

Avec $m_{ads(ti)}$ = masse de chlordécone adsorbée sur la phase solide à t_i ; m_0 = masse de chlordécone dans le contenant à $t=0$; V_{eau} = volume initial de phase aqueuse en contact avec le sol (ml) ; m_{sol} = quantité initiale de sol (g)

3.1 Résultat

Adsorption de la chlordécone

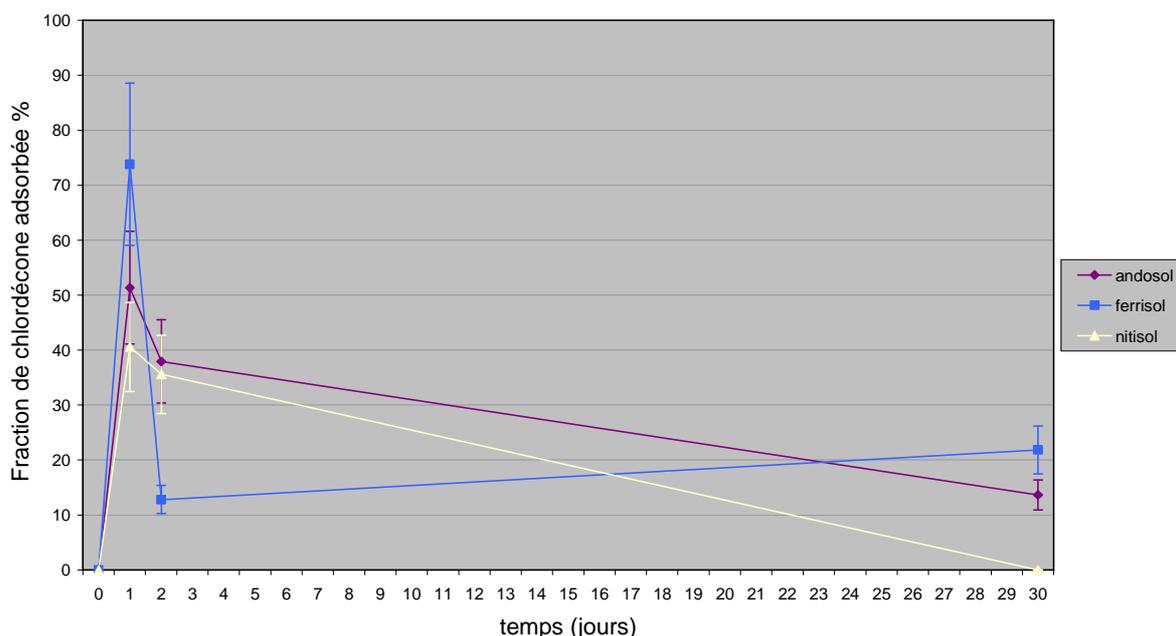


Figure 12 : évolution du pourcentage de chlordécone adsorbée sur les sols en fonction de la durée d'expérimentation dans le cadre de l'expérimentation 2 qui vise à déterminer les K_{oc} sur différents types de sols en mettant des sols sains immergés dans de l'eau en contact avec une quantité connue de chlordécone.

L'erreur standard due à la méthode d'analyse qui a une marge d'erreur estimée à 20 % a été calculée et est représentée par barres d'erreur.

A 24h, le pourcentage de chlordécone adsorbée est de 51 % pour l'andosol, de 74 % pour le ferrisol et de 41 % pour le nitisol. Par la suite il diminue et passe à 38 % pour l'andosol, à 12,8 % pour le ferrisol et à 35,5 % pour le nitisol à 48h et à 13,6 % pour l'andosol, à 21,8 % pour le ferrisol et à 0 % pour le nitisol à 30 jours. Cette valeur du nitisol peut être due à une erreur analytique. Par précaution elle sera écartée de la suite de l'analyse et de l'interprétation des résultats. Dans le cas du ferrisol, la diminution de la fraction de chlordécone liée à la phase solide est très rapide de 24h à 48h, elle se stabilise car les valeurs à 48h et 30 jours ne sont pas significativement différentes. Pour l'andosol et le nitisol, cette réduction de 24h à 48h est moins rapide puis elle continue de façon conséquente.

La fraction de chlordécone adsorbée n'est pas significativement différente pour l'andosol et le nitisol à 24h et à 48h. Par contre celle du ferrisol est plus élevée à 24h (74 %) et plus faible à 48h (12,8 % contre 38 % pour l'andosol et 35,5 % pour le nitisol). A 30 jours elle n'est pas significativement différente pour le ferrisol et l'andosol (respectivement 21,8 % et 13,6 %).

Tableau 10 : Valeurs de CO , de \log de K_d , de \log de K_{oc} . L'intervalle de confiance de \log de K_{oc} est entre crochet.

Sol	Log K_d	Log K_{oc}	CO (%)
Andosol	2,2	3,58 [3,47 – 3,67]	4,55
Ferrisol	2,44	3,94 [3,82 – 4,05]	3,63

Les valeurs de $\log K_{oc}$ sont de 3,58 pour l'andosol et de 3,94 pour le ferrisol. La valeur n'a pas pu être obtenue pour le nitisol car le pourcentage de chlordécone adsorbée a atteint 0 %.

3.3 Discussion

Le profil d'adsorption de la chlordécone ne correspond nullement à celui de la littérature. Il était attendu une adsorption rapide le ou les premiers jours (régime « cinétique » ou « linéaire ») puis un infléchissement suivi d'une stabilisation de l'adsorption dans les jours suivants (cf. Atazoy (2009) ou Kumar et Philip (2006) pour endosulfan, Sander et Pignatello, (2009) pour le 1-4 dichlorobenzène ou encore Krishna et Philip (2008) pour le lindane -entre autres organochlorés. Un exemple du type de courbe qui était attendu est présenté (figure).

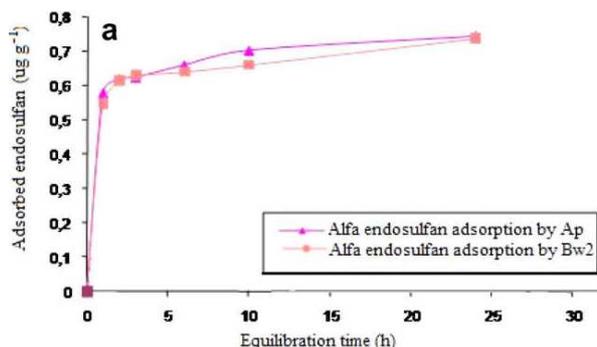


Figure 13 : cinétique d'adsorption de l'alpha endosulfan (Atazoy, 2009)

La saturation de l'adsorption illustre l'équilibre qui se forme entre adsorption et désorption du polluant.

Les sols ne présentent pas un schéma qui les démarque les uns des autres. *Les différences d'adsorption entre les sols à un moment donné semblent ne pas être dues ni à leur structure ni à leur teneur en carbone organique.* Il faut préciser qu'il ne peut pas être certain que le taux d'adsorption mesuré à 24h était le taux maximal car l'adsorption a pu admettre un optimum dans les premières heures et pouvait déjà avoir commencé à diminuer.

Au final, à 30 jours, les fractions de chlordécone adsorbée ne sont pas significativement différentes pour l'andosol et pour le ferrisol. La structure labyrinthique de l'andosol n'a pas induit un comportement différent de la chlordécone sur ce sol et que le fait que la teneur en carbone organique de l'andosol soit plus élevée (4,18 % contre 3,18 % pour le ferrisol) n'a pas non plus conduit à une adsorption plus importante. Etant donné qu'il n'y a pas de prélèvements entre 48h et 30j on ne peut pas savoir si les diminutions de l'adsorption sur l'andosol et le nitisol se sont faites de façon rapide dans les premiers jours puis se sont stabilisées ou si l'adsorption a chuté de façon régulière durant les 29 jours.

Les valeurs de Koc obtenues dans le tableau 10 sont du même ordre que celles estimées par Kenaga (1980) à partir de la valeur de solubilité dans l'eau de la chlordécone et par Howard (1991). Ces valeurs sont respectivement $\log Koc = 3,38$. et $\log Koc = 3,38 - 3,415$.

Les valeurs obtenues sont cependant globalement inférieures à celles publiées par Cabidoche *et al.* (2009) qui avaient estimé un $\log Koc$ de 4,39 à 4,07 pour les andosols et de 4,07 à 3,87 pour les ferrisols. Ces dernières ont été estimées en étudiant la capacité de désorption par lessivage de sols historiquement contaminés. Ces différences sont sûrement dues à la différence de la méthode de détermination. Cabidoche *et al.* (2009) n'ont pas utilisé une méthode de détermination normalisée mais ont réalisé des calculs à partir d'expérimentations de lessivage. Il est possible que le lessivage de l'eau à travers un sol induise un taux de désorption de la chlordécone plus faible que l'immersion d'un sol dans de l'eau et mène ainsi à l'estimation de Koc plus élevés.

Une étude (Saison, comm pers 2010) a également observé des Koc plus faibles que ceux calculé par Cabidoche *et al.* (2009) de telle sorte que les résultats de Saison et ceux présentés dans l'étude se corroborent. *Il est intéressant de noter que la chlordécone, quoi que globalement lipophile, ne présente néanmoins pas un Kow ou un Koc particulièrement élevé. Il serait donc inopportun de se borner à classer la chlordécone comme un organochloré très lipophile au regard de l'ensemble des polluants organiques connus. Si cette surévaluation initiale a contribué à l'alerte, il serait contre-productif de ne voir en la chlordécone qu'une molécule lipophile suivant le modèle des PCB, des dioxines ou des HAP lourds. La chlordécone a une valeur de Kow et des Koc intermédiaires et sa toxicocinétique ne s'explique pas en cherchant à l'associer directement à celle des molécules fortement lipophiles. Un tel raccourci ne saurait être justifié que par une connaissance perfectible de la discipline et retarderait l'obtention d'une vision d'ensemble pertinente de la diffusion de la chlordécone dans l'environnement.*

Le tableau 9 ci-dessous fournissant les Koc de POH variés permet de constater que, pour un POH, la chlordécone présente des Koc faibles. On voit ainsi que certains PCB et HAP présentent des Koc beaucoup plus élevés pouvant aller jusqu'à 7. Par contre, le Mirex® qui a une structure chimique proche de celle de la chlordécone présente un Koc proche de cette dernière (Kenaga, 1980).

Cette expérimentation ainsi que ce tableau permettent de constater qu'il existe des divergences des résultats de Koc obtenus qui peuvent être élevés pour une même molécule entre les auteurs ou pour un même auteur et qu'il est, pour cela, important de respecter une méthode de détermination normalisée.

Il faut aussi noter que d'autres facteurs interviennent sur les résultats tels que la durée de l'expérimentation, le type de sol, la teneur en MO du sol, la concentration initiale en polluant. Les Koc peuvent être plus élevés pour de faibles concentrations dans l'eau (Cuypers, 2001 ; Weber *et al.*, 1999).

Groupe	substance	Log K _{oc} mesuré	Source
Pesticides organochlorés	aldrine	2,61* ; 4,7*	Kenaga, 1980 ; Winget <i>et al.</i> , 2000
	DDT	5,37*	Kenaga, 1980
	mirex	3,76*	Kenaga, 1980
	lindane	2,95*	Kenaga, 1980
	dieldrine	4,1*	Winget <i>et al.</i> , 2000
	Alpha endosulfan	4,13	Gonzales <i>et al.</i> , 2010
HAP	pyrene	5,2 – 7 ; 4,9	Cuypers, 2001 ; Winget <i>et al.</i> , 2000
	naphtalene	2,9 – 3,5	Cuypers, 2001
	Benzo(a)pyrene	6,2 - 9	Cuypers, 2001
	phenantrene	4 – 6,7	Cuypers, 2001
PCB	2,2',4-PCB	4,8*	Winget <i>et al.</i> , 2000
	2,4',4-PCB	4,6*	Winget <i>et al.</i> , 2000
	2,4,5,2',4',5'-PCB	5,6*	Winget <i>et al.</i> , 2000
	2,3,4,5,6,2',5'-PCB	6,0*	Winget <i>et al.</i> , 2000

Tableau 11 : log K_{oc} mesurés expérimentalement pour plusieurs POH (Cuypers *et al.*, 2001 ; Kenaga, 1980 ; Winget *et al.*, 2000).

Les valeurs de K_{oc} portent un astérisque (*) lorsqu'il est certain qu'elles ont été déterminées expérimentalement.

Expérience 4 : Etude de la répartition de la chlordécone dans un parc aquacole

4.1 Matériel et méthodes

La présente étude a permis de développer une technique d'investigation pour estimer la contamination des parcs aquacoles à différentes profondeurs. Le but est d'étudier la variation de la teneur en chlordécone des sédiments en fonction de la profondeur du carottage. Pour cela est établi un plan de carottage reposant une fois encore sur le « carré latin ». Le bassin d'expérimentation a été celui du Lycée Professionnel Agricole du Robert. Les dimensions correspondantes sont données à titre informatif, elles sont adaptables aux différents parcs de dimension similaire.

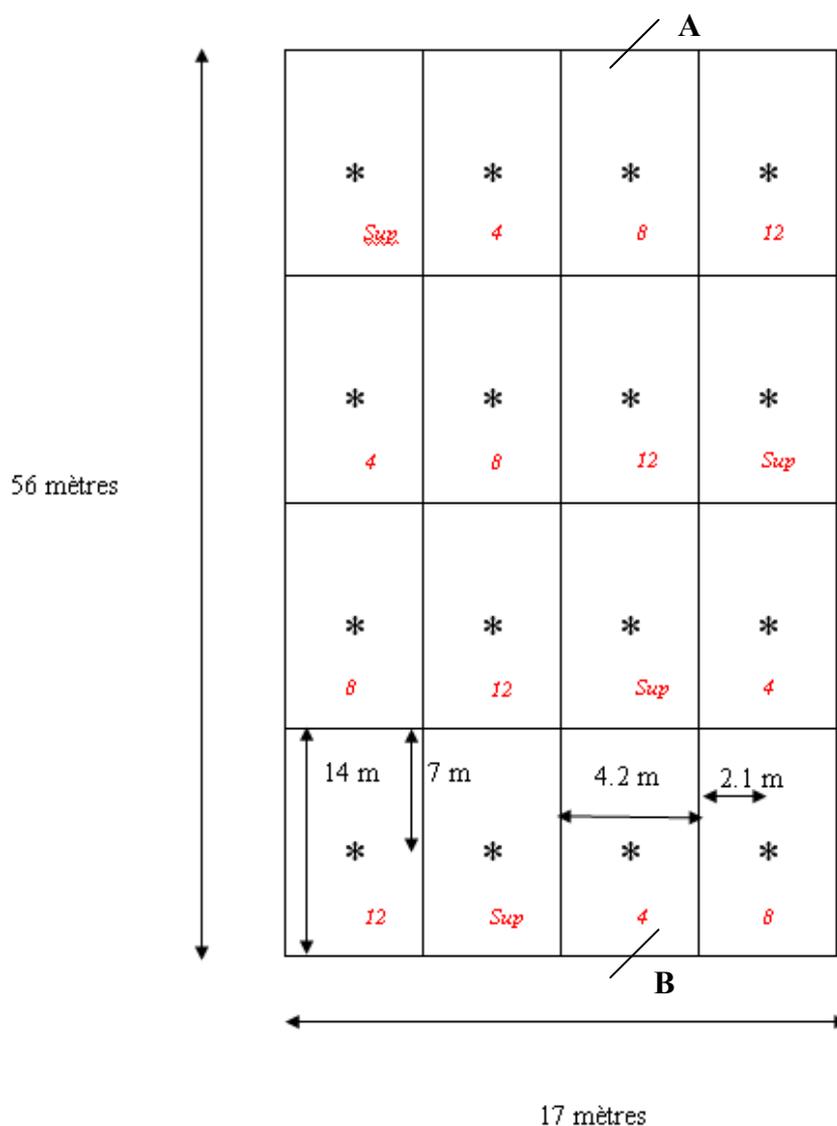


Figure 14 : Plan de carottage dans un parc aquacole. A et B : axe de coupe de la figure 15.

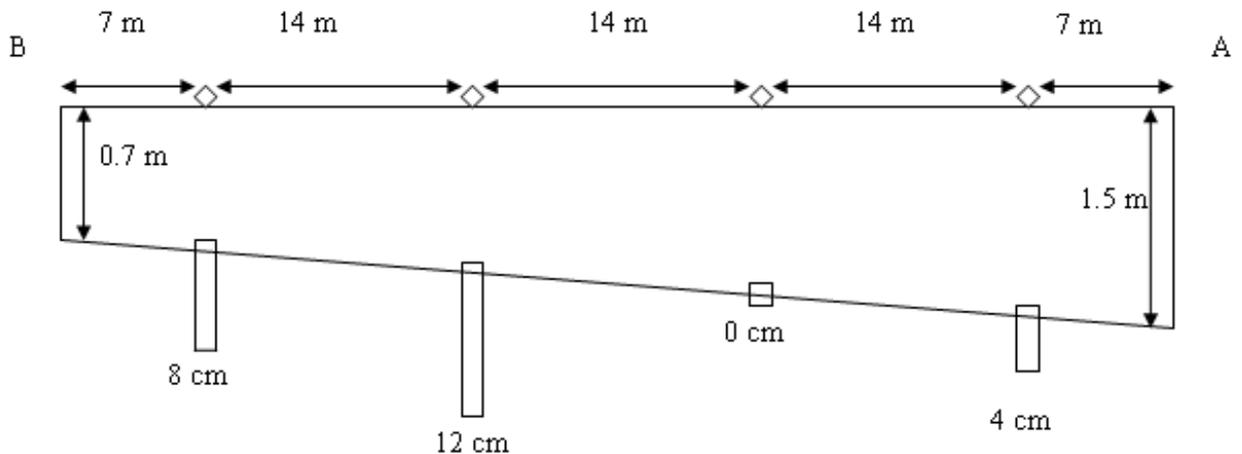


Figure 13 : Profil vertical de l'échantillonnage en fonction de la coupe A-B.

La coupe montre l'inclinaison du bassin. La buse d'arrivée d'eau est sur le côté peu profond du bassin. Les points choisis permettent de traiter de manière significative la contamination dans l'ensemble du bassin.

Le bassin est normalement (en période de fonctionnement normal) curé tous les 3 à 5 ans environ. Le curage consiste à décaper le dépôt de sédiments en fond de bassin. Le produit de ce décapage est placé en berge de bassin. Il n'a normalement pas été curé depuis 2005 et l'interdiction d'exploitation.

Les carottages seront effectués à l'aide d'un carotteur constitué de verre et de métal. Le carotteur est enfoncé verticalement dans le fond du bassin. Il est apparu que le carotteur le plus adapté à la compacité du site était une tarière à sol en métal, présentant l'avantage de pénétrer plus facilement dans la couche sédimenteuse grâce à son profil hélicoïdal, recouverte par un cylindre mobile pour préserver la partie superficielle du sédiment. *La compacité du sédiment est particulièrement surprenante car les parcs aquacoles sont des sites d'intense sédimentation ; la densité du sédiment observée tenait plus de celle d'un sol que d'un sédiment constitué.* La tarière est posée sur la crème de vase pour définir le niveau zéro et ensuite introduite dans le sédiment en lui imprimant des mouvements de poussée et de rotation horaire simultanés. L'espace de prélèvement étant de 17cm, il faut mesurer la descente de la tarière et arrêter à 17 cm de profondeur pour éviter de troubler la partie superficielle du sédiment, suffisamment compact pour fournir une carotte stable. On remonte la carotte en conservant une rotation dans le sens horaire pour ne pas désagréger la carotte. Une fois remontée, celle-ci est dégagée de la tarière et un échantillon d'environ un centimètre d'épaisseur est prélevé à la profondeur spécifiée ci-dessus puis conservé au froid (4°C) dans un contenant en verre.

L'objectif est d'analyser la charge en MES en fonction de la profondeur ainsi que la charge en chlrodécone tant dans la colonne d'eau que dans les sédiments de surface.

La teneur en MES a été calculée en suivant le protocole employé dans les expériences 1, 2 et 3 : filtration sur filtre GF/F 0.7µm.

4.2 Résultat

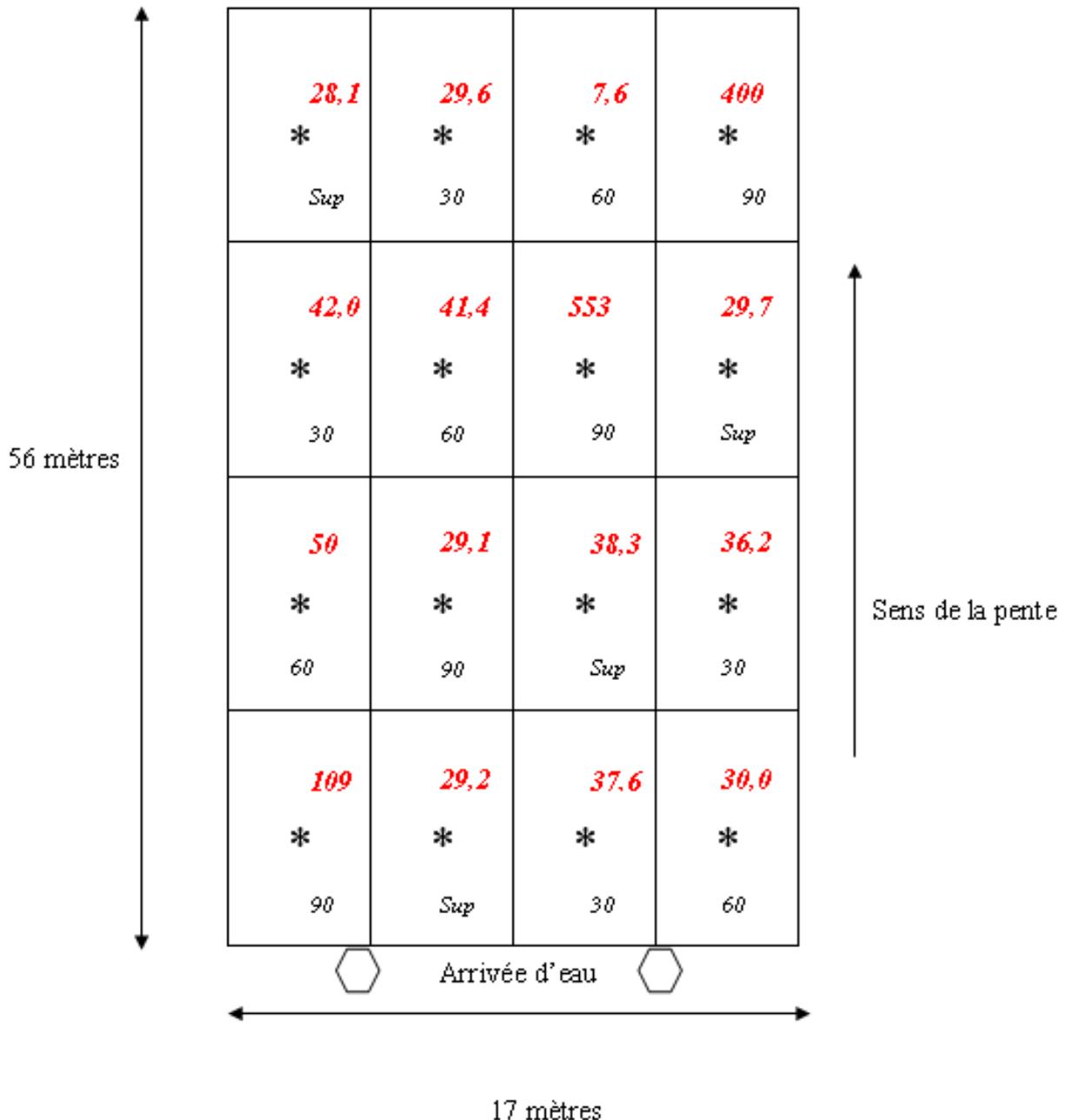


Figure 14 : Répartition spatiale des taux de MES (rouge) en fonction de la profondeur (noir) ($\mu\text{g/L}$).

L'analyse de la teneur en MES dans l'eau ne montre pas de différence significative entre les différentes profondeurs sauf extrêmement proches du fond (à 10% de la hauteur de la colonne d'eau, correspondant aux valeurs 90 dans le tableau), où la teneur en MES était en moyenne d'un ordre supérieur à celle des autres profondeurs. De même, la distance à l'arrivée d'eau est sans influence significative.

L'analyse de la teneur en carbone organique et en azote Kjeldahl n'a pas montré de différence significative dans la nature de la matière en suspension

L'analyse SPME / GC-MS montre l'absence de toute trace de chlordécone dans l'eau du bassin et ce à la fois dans la phase solide (matières en suspension) que dans la phase liquide. Le nombre important d'échantillons analysés (32 en tout dont deux échecs de l'analyse), la détection systématique dans les échantillons analysés de l'étalon interne (méthoxychlor) et le seuil de détection très bas de la méthode utilisée ne laissent aucun doute quant à l'absence totale ou à une concentration indétectable de chlordécone dans les différentes matrices que sont les matières en suspension, les colloïdes et l'eau (forme dissoute libre).

4.3 Discussion

Le taux de MES aux alentours de 35 mg/l est relativement faible pour ce type de milieu. Ce faible taux peut s'expliquer par la présence d'un réservoir en amont de l'arrivée d'eau dans le bassin. Il peut y avoir donc un phénomène de décantation qui va retenir la majeure partie des MES présentes dans la rivière source. Ce taux signifie paradoxalement également qu'il n'y a pas de phénomène d'eutrophisation marqué dans le parc, ce que contredit l'observation directe et l'usage aquacole.

Qui plus est, la faible différence dans la charge en MES dans la colonne d'eau, à l'exception de la partie démersale des bassins, limite la pertinence de l'initiative aquacole cherchant à maintenir des cages flottantes pour limiter la balnéation des spécimens dans les couches d'eau les moins turbides réputées moins contaminantes : la perte de volume des exploitations (et donc la baisse de production) serait disproportionnée.

L'étude montre de même que le bassin se trouve exempt de chlordécone. Cette information est d'importance pour un parc aquacole interdit pour cause de concentration de ladite molécule telle que la production était impropre à la consommation. Ce résultat peut être dû à deux phénomènes :

- la baisse de la contamination de la rivière. Il n'est pas possible de corroborer cette hypothèse en l'absence de mesure directe. Néanmoins, le bassin versant de la rivière Cacao qui alimente le parc est constitué de ferrisols dont la capacité de relargage est supérieure à celle des andosols (Cabidoche *et al.*, 2009) favorisant la baisse progressive de la contamination moyenne de la concentration dans les cours d'eau.
- *A supposer que le bassin n'ait pas été curé*, un recouvrement naturel des sédiments contaminés par des sédiments sains a pu avoir lieu comme cela fut observé sur la rivière James (Huckins *et al.*, 1982).

Expérience 5 : Comportement de la chlordécone en estuaire

5.1 Matériel et méthodes

La salinité des échantillons va se répartir linéairement entre la salinité de l'eau douce (0 g/L) et la salinité de l'eau de mer (35 g/L). La turbidité du Galion varie entre 100 mg/L en période de Carême et 3g/L au plus fort de la saison des pluies.

16 conditions ont été sélectionnées, chacune correspondant à un couple turbidité/ salinité différent.

	Turbidité 1	Turbidité 2	Turbidité 3	Turbidité 4
Salinité 1	E11	E12	E13	E14
Salinité 2	E21	E22	E23	E24
Salinité 3	E31	E32	E33	E34
Salinité 4	E41	E42	E43	E44

Salinité 1 = 0 g/kg
Salinité 2 = 10 g/kg
Salinité 3 = 20 g/kg
Salinité 4 = 30 g/kg

Turbidité 1 = 100 mg/L
Turbidité 2 = 400 mg/L
Turbidité 3 = 1500 mg/L
Turbidité 4 = 3000 mg/L

Des andosols non contaminés furent mis en suspension après avoir été dopés avec 10 µg de chlordécone au début de l'expérience. La salinité de l'eau est obtenue par dilution de NaCl.

5.2 Résultat

L'expérience n'a pu être menée jusqu'à son terme pour la salinité 30‰ pour des raisons techniques. De même, des difficultés indépendantes des conditions testées ont limité le nombre d'analyses exploitables.

Le tableau 13 présente l'ensemble des résultats obtenus qui sont résumés dans le tableau 14 et visualisés sur la figure 17. Si la turbidité n'a pas d'influence particulière sur les résultats, il n'en est pas de même de la salinité.

Salinité (‰)	Nom	chlordécone filtrat (µg)	chlordécone MES (µg)	chlordécone totale (µg)	chlordécone biodisponible (%)
0	E12	2,48	0,89	3,36	33,64%
	E13	2,30	3,11	5,40	54,04%
	E14	0,84	3,70	4,54	45,38%
0,01	E21	5,66	0,58	6,23	62,34%
	E22	3,38	0,00	3,38	33,81%
	E24	3,70	5,35	9,06	90,57%
0,02	E32	7,85	2,55	10,40	104,04%
	E33	5,11	4,74	9,85	98,50%
	E34	3,22	4,18	7,40	73,96%

Tableau 12 : taux de chlordécone biodisponible en fonction de la salinité

Salinité	% chlordécone biodisponible	Ecart-type (%)
0‰	44,35	10,24
10‰	62,24	28,38
20‰	92,17	16,01

Tableau 13 : Pourcentage moyen (n=3) de chlordécone biodisponible après 24 heures d'exposition à une salinité variable et écart-type sur la mesure.

Il apparaît dans les résultats une biodisponibilité significativement accrue avec l'augmentation de la salinité. Si, entre 0 et 10‰, la différence n'est pas significative au regard des écart-types importants, la différence est très nettement significativement entre la biodisponibilité de la chlordécone à 0et à 20‰.

L'écart-type de la valeur à 10‰ ne peut être attribuée à une unique valeur aberrante.

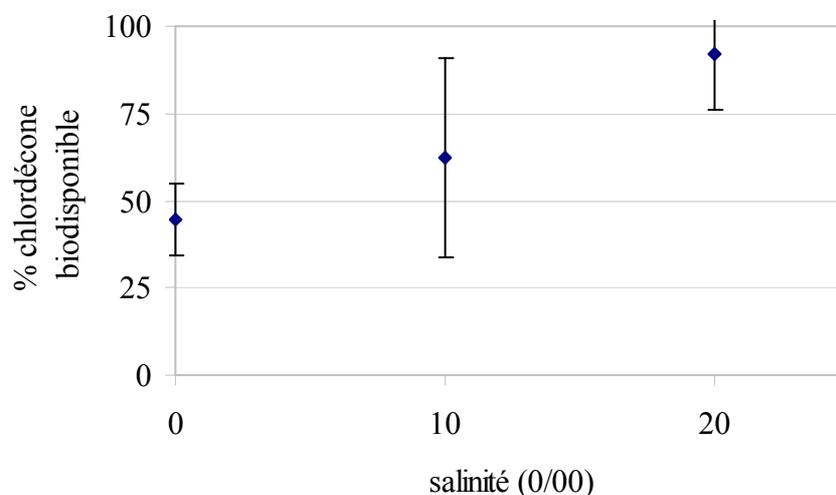


Figure 17 : Evolution de la biodisponibilité et donc de la solubilité de la chlordécone en fonction de la salinité (%)

5.3 Discussion

La comparaison de la valeur à 0‰ avec les résultats obtenus dans les expériences 2 et 3, également réalisées en eau douce, confirme les résultats observés après 24 heures dans les deux cas. Ces résultats confortent le fait qu'au regard de l'expérience 5 il apparaît que la liaison de la chlordécone avec les MES est altérée en contexte d'eau de transition, que ce soit par défaut d'adsorption ou par désorption accrue. Dans ces deux cas, les résultats observés dans la présente manipulation présentent une chlordécone significativement plus biodisponible que dans les expériences 2 et 3 :

- Considérant l'expérience 2 (désorption), à 20‰ la part de chlordécone dissoute à partir d'andosols contaminés après 24 heures est significativement supérieure à ce qui est observée pour des andosols après 30 jours de désorption, de telle sorte que le phénomène de désorption accrue pourrait avoir des conséquences sur la chlordécone fortement liée à la matrice (« aging » précédemment défini).

- Considérant l'expérience 3 (adsorption), qui présentait une adsorption fugace de la chlordécone sur la matrice solide, la chlordécone associée aux MES (7, 93%±16,01%) est proportionnellement significativement moins importante.

En conclusion, *la chlordécone s'associe d'autant moins aux particules en suspension que la salinité augmente. Ce phénomène n'a jamais été observé pour aucun contaminant organique.* D'importantes recherches, notamment sur les PCB, ont été menées en laboratoire mais aussi et surtout *in situ* dans des zones estuariennes majeures (Tamise, Humber, Seine...) par des équipes confirmées pour vérifier un tel phénomène de désorption ont pourtant été entreprises mais sans jamais rapporter de résultats concluant à une désorption des polluants organiques hydrophobes en zone de transition -y compris les molécules chlorées (Scrimshaw *et al.*, 1994, 1995, 1996, 1997, 2001 ; Hale *et al.*, 1996 ; Tyler & Millward, 1996 ; De Smedt & Mwanuzi, 1998 ; Cailleaud *et al.*, 2009).

Cette biodisponibilité accrue pourrait être due à deux phénomènes qui peuvent avoir lieu de façon concomitante : les MES de sols acides comme les andosols présentent des charges de surface positives δ^+ . La chlordécone présente en surface ses groupements électrophiles (chlores, cétones), ce qui rend cette molécule structurellement originale : l'encombrement stérique des groupements électrophiles fait virtuellement de la chlordécone une « boule de chlore » où sites d'adsorption potentiels mais aussi micro-organismes n'ont prises sauf à s'associer aux atomes de chlore et à l'oxygène de la cétone. Une liaison faible de nature électrique/électrostatique peut donc se former entre les groupements électrophiles et les δ^+ de surface, liaison vulnérable à l'instar de ce qui s'observe en estuaire avec les métaux (exemple du cadmium en Gironde) à la compétition des ions Na^+ et Cl^- responsables de la salinité marine. Dans le cas de la chlordécone, le Cl^- marin peut entrer en compétition avec les charges δ^- de la chlordécone, compétition que la charge nette et l'extrême abondance du Cl^- marin l'assurent de remporter.

Considérant le protocole expérimental, expliquer la baisse de biodisponibilité de la chlordécone par la floculation de colloïdes contaminés semble peu envisageable : il a déjà été fait mention de la stabilité de la valeur de carbone organique des expériences permettant de conclure à la faiblesse de la contribution colloïdale dans les résultats obtenus. Néanmoins, la chlordécone présente un K_{DOC} particulièrement élevé (>6), ce qui ne permet pas de conclure sans évoquer cette hypothèse.

Le résultat obtenu mérite de plus amples investigations pour être validé : il n'a pas été possible de financer des études plus poussées du fait de l'impécuniosité pratique déjà exposée du programme « Dynames ». Si ce phénomène a été qualifié en laboratoire, il convient de le quantifier sur le terrain par des expériences relativement simple (échantillonnage passif). *Dans le cas où un tel phénomène était avéré in situ, il expliquerait en partie l'accumulation de chlordécone dans la ressource halieutique en augmentant sa biodisponibilité de la chlordécone issue des particules érodées mais aussi la relativement faible concentration des sédiments marins* qui corroborent implicitement le résultat de l'expérience 5.

Première conclusion : Les acquis du projet « Dynames » - synthèse des actions conduites

Il appert que l'estimation quantitative du transfert de chlordécone par voie particulaire n'est pas esquissée dans la présente étude. *Quantifier exige une application sur le terrain d'un effort soutenu, permettant de pondérer des phénomènes qualifiés par des observations en laboratoire.*

Néanmoins, il a été établi une méthodologie à suivre et l'enveloppe financière correspondante. L'action du chargé de mission « Dynames » a été notamment de faire prendre conscience de l'importance des enjeux, particulièrement en Martinique où les taux de chlordécone dans les baies, notamment lorsqu'elles sont fermées comme parfois sur la côte atlantique, peuvent être attribués tout ou partie à la dynamique ralentie des fluides (courants et vents interdisent l'exportation hors des baies des panaches turbides, donc de la chlordécone associée), accentuée par les dynamiques d'aménagement : *l'imperméabilisation croissante des surfaces induit une accélération des phénomènes érosifs probablement supérieure à celle observée sur les territoires étudiés en Guadeloupe*, notamment sur la zone contaminée de Basse Terre (qui rassemble l'essentiel de la sole bananière incriminée en Guadeloupe).

S'il n'a pas été possible d'entamer le travail sur le terrain, un travail préparatoire a été réalisé en laboratoire. Il a déjà été rappelé qu'à des résultats *in vitro* doivent être adossés des résultats *in situ* pour déterminer la pertinence réelle de ce qui a été observé en milieu reconstitué. *Or, dans le cas des milieux turbides, reconstituer des conditions comparables à celles du terrain est extrêmement difficile* sinon impossible (Budzinski, comm. pers.). De ce fait, toute conclusion issue de l'action « Dynames » doit être considérée avec prudence : le phénomène mis en évidence peut s'avérer peu significatif sur le terrain. *Une étude in situ est incontournable.* Néanmoins, qualifier des phénomènes n'est pas inutile et permet d'acquérir des éléments explicatifs des données en rivière.

Parmi les résultats à l'actif de l'action « Dynames », et le moins entaché de la difficulté à passer du laboratoire au terrain, le premier à souligner est la grande faiblesse du carbone organique labile. Ce carbone, qui permet d'alimenter les microbes, est si peu présent dans les sols antillais testés qu'il n'a pas été possible de le quantifier. Or, sans carbone organique labile, l'activité microbienne s'estompe. *Il pourrait donc être intéressant de vérifier sur les sols disponibles la teneur en carbone organique labile : si les observations réalisées dans le cadre de « Dynames » sont confirmées, alors une raison de l'absence de dégradation de la chlordécone pourrait être identifiée.* La rémanence de la molécule a été confirmée par ailleurs dans des réacteurs aux apports en carbone compatible contrôlé ; néanmoins, il n'est pas possible d'espérer la dégradation d'une molécule comme la chlordécone dans un milieu à la fois aérobie et faible en carbone organique labile.

Les résultats obtenus dans le cadre de l'action « Dynames » présentent une sorption de la chlordécone plus limitée que celle proposée dans les travaux précédents. Il n'en reste pas moins que si le Koc est moindre que celui indiqué par Cabidoche *et al.* (2009), l'incidence écotoxique n'en est pas nécessairement moindre pour autant : il n'apparaît pas que la toxicocinétique de la chlordécone permette de lui appliquer le modèle des molécules hydrophobes chlorées comme les dioxines et les PCB. La chlordécone est une molécule originale présentant des caractéristiques de sorption qui ne suivent pas forcément un modèle connu. *Les expériences 2 et 3*, qu'il conviendrait de réitérer dans un contexte analytique plus propice, *mettent en effet en avant un comportement inédit de la chlordécone, avec une adsorption fugace et une désorption rapide*. Dans le contexte antillais de rivières courtes dont l'eau ne saurait avoir un temps de résidence dépassant trois jours (particulièrement en période de crue), de tels résultats induisent que (1) la désorption de la chlordécone ne saurait avoir atteint l'état d'équilibre, et pourrait donc se poursuivre dans le domaine marin et (2) que l'adsorption secondaire (chlordécone dissoute réadsorbée sur une particule) peut être assez rapide pour que la chlordécone intègre le milieu marin sous forme particulaire, quand bien même l'occurrence du phénomène resterait probablement faible (phase dissoute réduite).

Or l'expérience 5 montre une vulnérabilité de la liaison chlordécone-MES à la salinité. *Bien qu'il mérite d'être consolidé, ce résultat peut avoir une portée considérable sur le transfert de la chlordécone*. Il peut s'appliquer tant aux eaux de surface qu'aux zones de battement de marée et au contact phréatique entre la nappe d'eau douce, vectrice potentielle de chlordécone susceptible d'adsorption sur les sols profonds, et la chlordécone. *Forçant la chlordécone à la labilité, la salinité la rendrait plus mobile mais aussi et surtout plus biodisponible, donc contaminante*.

La nature exacte de la dissociation des liaisons chlordécone-MES par la salinité peuvent s'expliquer par (1) la rupture de liaisons faibles de nature électrique/électrostatique ou (2) le collapse des structures allophaniques contenues dans les andosols utilisés. Dans ce dernier cas, les structures fractales tridimensionnelles, soutenues notamment par la tension de l'eau incorporée, pourraient être modifiées par le potentiel osmotique de l'eau de mer, (1) libérant des structures plus petites auxquelles pourraient être associées des molécules de chlordécone, tant physiquement (piégeage) que chimiquement (liaison faible avec la matière organique) ou (2) induisant la désorption de matière organique contaminée intercalée dans les interstices des structures fractales. Dans l'état actuel de nos connaissances, il est impossible de conclure pour l'une ou pour l'autre des hypothèses.

Deuxième conclusion : perspectives pour l'action 8 du PNA

Nous apportons ici nos réflexions sur les critères du choix d'un bassin versant pilote en Martinique, appelé à compléter les études en hydrologie/transferts conduites en Guadeloupe, puisque la deuxième programmation du Plan National d'Action (PNA) a retenu cette action comme prioritaire. Nous donnons également les orientations qui nous semblent les plus adaptées à la poursuite de ces travaux dans le cadre de l'action 8 du PNA.

Choix d'un bassin versant pilote en Martinique

En Guadeloupe, le bassin versant pilote de Pérou-Féfé représente une situation analogue au Nord Atlantique de la Martinique quoi que présentant une densité bien inférieure. Or la contamination de la faune marine sédentaire ou peu nomade des baies du Centre et du Sud de

la Martinique rappelle, s'il en était besoin, que la réalité est toute autre en Martinique : la banane a été cultivée, durant la période à risque mais encore aujourd'hui, jusqu'au sud de la plaine du Lamentin et, le long du littoral atlantique, jusqu'au sud du Vauclin (Sud Atlantique). De ce fait, les conclusions des équipes guadeloupéennes ne sauraient être pertinentes sur l'ensemble de la sole martiniquaise : si le bassin versant de Pérou-Féfé a permis de déterminer que le transfert de chlordécone par la phase particulière n'est que marginale (3% du transfert total) devant le transfert nappes-mer pour les zones du Nord Atlantique de la Martinique, il apparaît que, pour y expliquer la contamination globale, il faut sortir de l'axiome valide en Guadeloupe d'une banane exclusivement cultivée en zone andosolique.

En Martinique, si la concentration des sols non-andosoliques est moindre (ce qui reste à démontrer) mais transparaît dans certaines cartes (DIREN, 2007 ; ODE, 2009), ce n'est pas nécessairement parce que la chlordécone y a été moins épandue mais parce qu'elle y est probablement plus mobile, mue notamment par l'érosion sur des sols moins filtrants, moins cohésifs et soumis à un fort développement urbain. La présente étude montre par ailleurs (expérience 5) des résultats permettant de corréler mobilité (et donc, du fait du contexte topographique, apport en milieu marin) et biodisponibilité (synonyme de contamination du biota plus aisée).

Pour aller plus loin, il conviendrait donc d'équiper un bassin versant pilote en Martinique, sollicitation pour laquelle l'action « Dynames » s'est fortement impliquée.

Trois bassins versants seraient visés en Martinique : la rivière du Galion, la rivière Lézarde et la baie du Robert. Nous examinons successivement ces trois situations :

L'absence de cours d'eau significatif à l'intérieur du bassin versant de la baie du Robert limite son intérêt dans une optique de confrontation avec la situation guadeloupéenne, bien que l'état de contamination de la baie en fasse une situation préoccupante au regard du risque sanitaire.

La pression foncière et le niveau très élevé de l'anthropisation de la basse vallée de la Lézarde, ancienne mangrove chenalisée et en cours d'urbanisation amène une conclusion analogue pour la rivière Lézarde.

Dans le cas de la rivière Galion, le bon état relatif de l'écotone (mangroves-herbier-barrière corallienne), la diversité des sols, la moindre déprise agricole et la topographie du bassin versant proche du cas d'école en font un site d'étude pertinent.

Méthodes d'échantillonnage

L'échantillonnage sur le terrain doit se faire en identifiant les régimes de base des périodes de crue. Durant le régime de base, un prélèvement tous les 12 heures d'un volume d'eau de 3L minimum peut être adopté, de façon à disposer d'assez de matières en suspension (dissocié par ultracentrifugation et non par filtration pour des raisons de praticité et de coût) pour estimer la quantité de chlordécone qui y serait associé. La phase dissoute dans son ensemble fournirait une information correspondant à la somme de la contamination de la phase colloïdale et de la phase labile (dissoute libre) de telle sorte que le *déploiement d'échantillonneurs passifs*, informant du transfert de la phase dissoute, permettrait d'estimer par soustraction la part colloïdale du transfert.

Le développement d'échantillonneurs passifs, s'il donne de bons résultats (favoriser SPMD mais surtout rubans de silicone), pourrait supplanter à terme le prélèvement automatique. Une telle décision ne saurait être prise qu'après la comparaison rigoureuse des données obtenues après plusieurs mois ou années de prélèvement automatique doublé d'échantillonnage passif.

Durant les crues, un prélèvement asservi au débit devrait être mis en place, au regard de la typologie du cours d'eau retenu. Le développement actuel de l'échantillonnage passif, s'il autorise quelques perspectives constructives, ne permet en effet d'envisager l'adaptation rapide de ladite technique au contexte de crue.

Le suivi de la masse d'eau pour estimer le volume total de MES mais aussi la nature et la quantité de matière organique exportée exigent un prélèvement actif tous les 4 heures.

Conclusion générale

Les connaissances acquises au cours de ce programme posent les bases d'une meilleure compréhension de la dynamique des MES en relation avec la chlordécone. La pondération quantitative des phénomènes de sorption dans l'environnement n'aura été qu'à peine effleurée compte tenu des difficultés rencontrées pour mobiliser les moyens nécessaires à la couverture de l'activité analytique. Or, qualifier la phénoménologie des voies de transfert de cette pollution durable doit demeurer un axe fort de la programmation scientifique en regard des enjeux sanitaires qu'elle représente sur le long terme pour les populations des Antilles françaises.

Liste des figures

- Figure 1 : Excrétion hépatico-biliaire de la chlordécone. 5*
- Figure 2 : à gauche modèle de la structure fractale des agrégats d'allophane, à droite microscopie électronique à transmission d'un andosol (la largeur de la micrographie équivaut à 600 nm) (Woignier, 2009) 13*
- Figure 3 : carte de contamination potentielle des sols de la Martinique par la chlordécone (DIREN, 2007) 14*
- Figure 4 : carte de contamination des cours d'eau de la Martinique, campagne 2009 (ODE, 2009) 15*
- Figure 5: représentation schématique de la MO des sols et sédiments (Cuypers, 2001). 18*
- Figure 6: Représentation conceptuelle des effets de la bioturbation et de la bio-irrigation sur le pH et le potentiel redox. (Devault et al., 2010b). A et B : (A) image optique, les fleches blanches identifiant des galeries occupées. (B) Même image, distribution du pH. Le pH varie de 6.2 à 8 (donc une concentration en proton de 1 à 63) en moins d'un centimètre (Zhu et al., 2006). 23*
- Figure 5 : (Ehlers et Loibner, 2006) : schéma d'un agrégat de particules de sol ou de sédiment montrant le transport et les processus de liaison impliqués quand un POH est introduit dans un système environnemental complexe. C représente la fraction du POH sous forme dissoute libre, C au centre d'un triangle représente les processus de diffusion du POH, C dans un cercle représente l'adsorption du POH sur le sorbant, les flèches en pointillé représentent la partition. 28*
- Figure 6 : désorption de HAP de sols et de sédiments pour deux cas : une contamination récente et une contamination âgée (Cuypers, 2001). 30*
- Figure 9 : évolution du COD en bas, COP en haut et COT au cours d'une expérience d'incubation (Servais et al., 1995). 32*
- Figure 10 : évolution de la teneur en CO des sols au cours du temps d'incubation. L'erreur standard due à la méthode d'analyse qui a une marge d'erreur estimée à 15 % a été calculée et est représentée par les courbes en pointillé. 37*
- Figure 11 : évolution du pourcentage de chlordécone adsorbée sur les sols en fonction de la durée d'expérimentation dans le cadre de l'expérimentation 1 qui vise à observer la désorption de la chlordécone lorsque des sols historiquement contaminés sont immergés dans de l'eau. L'erreur standard due à la méthode d'analyse qui a une marge d'erreur estimée à 20 % a été calculée et est représentée par les courbes en pointillé. 39*
- Figure 12 : évolution du pourcentage de chlordécone adsorbée sur les sols en fonction de la durée d'expérimentation dans le cadre de l'expérimentation 2 qui vise à déterminer les Koc sur différents types de sols en mettant des sols sains immergés dans de l'eau en contact avec une quantité connue de chlordécone.*

L'erreur standard due à la méthode d'analyse qui a une marge d'erreur estimée à 20 % a été calculée et est représentée par barres d'erreur. 41

Figure 13 : cinétique d'adsorption de l'alpha endosulfan (Atazoy, 2009) 42

Figure 14 : Plan de carottage dans un parc aquacole. A et B : axe de coupe de la figure 15. 44

Figure 17 : Profil vertical de l'échantillonnage en fonction de la coupe A-B. 45

Figure 18 : Répartition spatiale des taux de MES (rouge) en fonction de la profondeur (noir) ($\mu\text{g/L}$). 46

Figure 17 : Evolution de la biodisponibilité et donc de la solubilité de la chlordécone en fonction de la salinité 49

Liste des tableaux

Tableau 1 : Toxicocinétique de la chlordécone. 4

Tableau 2 : Ordre décroissant de la distribution de la chlordécone dans la population et l'organisme (Rochelle et al., 1990). 5

Tableau 3 : Synthèse des effets écotoxiques à l'échelle de la population et de l'organisme en fonction des groupes écologiques fonctionnels. 6

Tableau 4 : Synthèse de la toxicité de la chlordécone en fonction des descripteurs biologiques. 6

Tableau 5 : Synthèse de la toxicité de la chlordécone exprimée en dose létale pour 50% d'un lot étudié (LC50) sur des espèces couramment utilisées. (1) diagnostic toxicologie : + toxicité modérée, ++ toxicité forte, +++ toxicité très forte. 7

Tableau 6 : Propriétés physiques et chimiques de la chlordécone (Cabidoche et al., 2009 ; Kenaga, 1980 ; Nations Unies, 2006).

Les valeurs portent un astérisque () lorsqu'il est certain qu'elles ont été déterminées expérimentalement.* 9

Tableau 7 : Quelques caractéristiques des principaux types de sols contaminés par la chlordécone (Cabidoche et al., 2009). Ksat est la conductivité hydraulique mesurée à saturation. 11

Tableau 8 : matériel organique qui compose ces deux phases de carbone organique. (Ehlers et Loibner, 2006) 17

Tableau 9 : contamination initiale en chlordécone des sols utilisés pour les expérimentations de désorption. 38

Tableau 10 : Valeurs de CO, de log de K_d , de log de K_{oc} . L'intervalle de confiance de log de K_{oc} est entre crochet. 41

*Tableau 11 : log K_{oc} mesurés expérimentalement pour plusieurs POH (Cuypers et al., 2001 ; Kenaga, 1980 ; Winget et al., 2000).
Les valeurs de K_{oc} portent un astérisque (*) lorsqu'il est certain qu'elles ont été déterminées expérimentalement.* 43

Tableau 12 : taux de chlordécone biodisponible en fonction de la salinité 48

Tableau 13 : Pourcentage moyen (n=3) de chlordécone biodisponible après 24 heures d'exposition à une salinité variable et écart-type sur la mesure. 49

Liste des abréviations

BRGM : Bureau de Recherche Géologique et Minière

CIRAD : Centre de coopération Internationale de Recherche Agronomique pour le Développement

CN : Carbone Noir

CO : Carbone Organique

COB : Carbone Organique Biodégradable

COD : Carbone Organique Dissous

COP : Carbone Organique Particulaire

COT : Carbone Organique Total

DIREN : Direction Régionale de l'Environnement

FASB : Facteur d'Accumulation du Sédiment au Biota

FBA : Facteur de Bioamplification

FBC : Facteur de Bioconcentration

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

IFREMER : Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer

INRA : Institut National de la Recherche Agronomique

IRD : Institut pour la Recherche et le Développement

LC50: Letal Concentration 50 : concentration dans le milieu pour laquelle 50% des individus meurent

LD50: Letal Dose 50 : dose pour laquelle 50% des individus meurent

LDA : Laboratoire Départemental d'Analyse

LMR: Limite Maximale de Résidus

Kd : Coefficient de partage entre la matière solide d'un sol et l'eau

Koc : Coefficient d'adsorption ou coefficient de partage entre la matière organique et l'eau

Kow : Coefficient de partage entre l'octanol et l'eau

MES: Matière En Suspension

MO: Matière organique

MOB : Matière Organique Biodégradable

MOS : Matière Organique des Sorbents

ODE : Office Départemental de l'Eau

PCB : PolyChloroBiphényles

POH : Polluant Organique Hydrophobe

POP : Polluant Organique Persistant

PRAM : Pôle de Recherche Agroenvironnementale de la Martinique

TPE : Théorie de Partition à l'Equilibre

UV : Ultra Violet

VTR: Valeur Toxicologique de Référence

µg/Kg MS : µg/Kg de Masse Sèche

µg/Kg PS : µg/Kg de Poids sec

µg/Kg PF : µg/Kg de Poids frais

Références bibliographiques

- Adams RG. 2000. Sediment-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in the lower Hudson Estuary. Thesis SM. Massachusetts Institute of Technology, Department of Civil and Environmental Engineering. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.
- Alexander M. 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Sci. Technol.* 34, 4259-4265.
- Alletto L, Coquet Y, Benoit P, Bergheaud V. 2006. Effects of temperature and water content on degradation of isoproturon in three soils profiles. *Chemosphere* 64, 1053-1061.
- Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN, Jones-Lepp TL, Getting DT, Goddard JP, Manahan SE. 2004. development of a passive, in situ integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1640-1648.
- Atazoy AD., Mermut AR, Kumbur H, Ince F, Arslan H, Avci ED, 2009. Sorption of alpha and beta hydrophobic endosulfan in a vertisol from southeast region of turkey. *Chemosphere*, 74, 1450-1456.
- Amir S, Hafidi M, Merlina G, Revel JC. 2005. Structural changes in lipid-free humic acids during composting of sewage sludge. *Int. Biodet. Biodeg.* 55, 4, 239-246.
- Bahner LH, Wilson AJ, Sheppard JM, Patrick JM, Goodman LR, Walsh GE, 1977. Kepone bioconcentration, accumulation, loss, and transfer through estuarine food chains. *Chesapeake Sci.*, 18 (3), 299-308.
- Bale SS. 1983. Cytological effect of Kepone on Chinese hamster cells. *J. Hered.* 74, 2, 123-124.
- Bansal SK, Desai D. 1985. Chlordecone toxicity: Effet of withdrawal of treatment on ATPase inhibition. *Neurotoxicol.* 6, 3, 103-107.
- Basile-Doelsch I, Amundson R, Stone WEE, Masiello CA, Bottero JY, Colin F, Masin F, Borschneck D, Meunier JD, 2005. Mineralogical control of organic carbon dynamics in a volcanic ash soil on La Réunion. *Europ. Journ. Soil Sci.* 1-15.
- Barber LB, Keefe SH, Antweiler RC, Taylor HE, Wass RD. 2006. Accumulation of contaminants in fish from wastewater treatment wetlands. *Environ. Sci. & Technol.* 40, 2, 603-611.
- Barden, J. D. & Whitmore, F. C. 1979. The anaerobic degradation of Kepone. *Proc. Annu. WWEMA Ind. Pollut. Conf.*, V7th, 171 87.
- Baussant T, Sanni S, Jonsson G, Skadsheim A, Borseth JF. 2001. Bioaccumulation of polycyclic aromatic compounds: 1. Bioconcentration in two marine species and in semipermeable membrane devices during chronic exposure to dispersed crude oil. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 6, 1175-1184.
- Bell, B. A., Whitmore, F. C. & Cardenas, R. R. 1978. Anaerobic biodegradation of Kepone in sewage sludge. National conference on control of hazardous material spills - Miami Beach, Florida - Apr. 11 13, 1978 p. 240-243.
- Berg W, Johnels AG, Sjostrand B, Westermark T. 1966. Mercury contents in feathers of Swedish birds from the past 100 years. *Oikos*, 17, 71-83.
- Bergqvist PA, Strandberg B, Rappe C, Uden PC. 1993. Trace analysis—the future limits. *Anal. Proc.* 30, 404-405.
- Berman EF, Schaus P, Fujimoto JM. 1986. Comparison of the inhibition of biliary excretion produced by certain inducing agents including 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *J. Toxicol. Environ. Health* 17, 4, 395-403.
- Bloom NS, Grout AK, Prestbo EM. 2005. Development and complete validation of a method for the determination of dimethyl mercury in air and other media. *Anal. Chim. Acta* 546 (1), 92-101.
- Björklund E, Bowadt S, Mathiasson L, Hawthorne SB. 1999. Determining PCB sorption/desorption behaviour on sediments using selective supercritical fluid extraction. 1. Desorption from historically contaminated samples. *Environ. Sci. & Technol.* 33, 2193-2203.
- Björklund E, Nilsson T, Bowadt S, Pilorz K, Mathiasson L, Hawthorne SB. 2000. Introducing selective supercritical fluid extraction as a new tool for determining sorption/desorption behaviour and bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *J. Bioch. Biophys. Meth.* 43, 295-311.
- Bocaly M. 2008. Définition d'un programme d'échantillonnage améliorant la connaissance de la contamination des cours d'eau de la Martinique par le chlordécone. Mémoire pour le Master Eau, Santé, Environnement. Fort de France, DIREN, 71 p.
- Boehm PD, Page DS, Brown JS, Neff JM, Bence AE. 2005. Comparison of mussels and semi-permeable membrane devices as intertidal monitors of polycyclic aromatic hydrocarbons at oil spill sites. *Mar. Poll. Bull.* 50, 7, 740-750.

- Boese BL, Winsor M, Lee H, Echols S, Pelletier J, Randall R. 1995. PCB congeners and hexachlorobenzene biota sediment accumulation factors for *Macoma Nasuta* exposed to sediments with different total organic carbon contents. *Environ. Tox. Chem.* 14, 2, 303-310.
- Borsetti, A. P. & Roach, J. A. G. 1978. Identification of Kepone Alteration Products in Soil and Mullet. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 20, 241-247
- Borzelleca JF, Skalsky HL. 1980. The excretion of pesticides in saliva and its value in assessing exposure. *J. Environ. Sci. Health [B]* 15, 6, 843-866.
- Boyer PD, Chance B, Ernester. 1977. Oxydative phosphorylation and photophosphorylation. *Ann. Rev. Biochem.* 46, 955-1026.
- Bonvallet N & Dor F., 2004. Insecticides organochlorés aux Antilles : identification des dangers et valeurs toxicologiques de référence (VTR). Etat des connaissances. INVS, 52 p.
- Bouchon C & Lemoine S., 2003. Niveau de contamination par les pesticides des chaînes trophiques des milieux marins côtiers de la Guadeloupe et recherche de biomarqueurs de génotoxicité. Guadeloupe, UAG et DIREN Guadeloupe, 23 p.
- Bouvet M, 2004. Transfert dans des sols routiers de métaux lourds issus de l'utilisation de déchets. Thèse de l'institut national polytechnique de Lorraine, 195 p.
- BRGM, 2004. Cartographie du risque de pollution des sols de Martinique par les organochlorés. Rapport phase 3. BRGM, 25 p.
- Bosma TNP, Middeldorp PJM, Schraa G, Zehnder AJB. 1997. Mass transfer limitation of biotransformation: quantifying bioavailability. *Environ. Sci. & Technol.* 34, 3174-3179.
- Breedveld GD, Pelletier E, St Louis R, Cornelissen G. 2007 Sorption characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in aluminum smelter residues *Environmental Science and Technology* 41 (7), pp. 2542-2547
- Bridges CM, Little EE. 2003. Using semipermeable membrane devices (SPMDs) to assess the toxicity and teratogenicity of aquatic amphibian habitats. *Mult. Str. Eff. Rel. Decl. Amph. Pop.* 1443, 159-168.
- Bridges C, Little E, Gardiner D, Petty J, Huckins J. 2004. Assessing the toxicity and teratogenicity of pond water in north-central Minnesota to amphibians. *Environ. Sci. Poll. Res.* 11, 4, 233-239.
- Brown NJ, Peake BM. 2003. Determination of colloiddally-associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fresh water using C18 solid phase extraction disks. *Anal. Chim. Acta* 486, 159-169.
- Bruggeman WA, Matron LBJM, Kooiman D, Hutzinger O. 1981. Accumulation and elimination kinetics of di-, tri and tetra chlorobiphenyls by goldfish after dietary and aqueous exposure. *Chemosphere* 10, 811-832.
- Burkhard LP. 2003. Factors influencing the design of bioaccumulation factor and biota-sediment accumulation factor field studies. *Environ. Tox. Chem.* 22, 2, 351-360.
- Burkhard LP, Cook PM, Lukasewycz MT. 2005. Comparison of Biota-Sediment Accumulation Factors across ecosystems. *Environ. Sci. & Technol.* 39, 5716-5721.
- Byrd RA, Young JF, Kimmel CA. 1982. Computer simulation of mirex pharmacokinetics in the rat. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 66, 182-192.
- Byrne BA, Aylott RI. 1980. Concentrator for removing organic materials from aqueous system. British Patent N° 1566253.
- Cabidoche YM, Jannoyer M, Vannièrè H, 2006. Conclusions du groupe d'étude et de prospective. « Pollution par les organochlorés aux Antilles ». Aspects agronomiques. CIRAD et INRA, 66 p.
- Cabidoche YM, Achard R, Cattani P, Ceront-Dauphin C, Massat F, Sansoulet J, 2009. Long-term pollution by chlordécone of tropical volcanic soils in the French West Indies : a simple leaching model account for current residues. *Environmental Pollution*, 175, 1697-1705.
- Cailleaud K, Forget-Leray J, Peluhet L, LeMenach K, Souissi S, Budzinski H. 2009 Tidal influence on the distribution of hydrophobic organic contaminants in the Seine Estuary and biomarker responses on the copepod *Eurytemora affinis*. *Envir. Poll.* 157 (1), pp. 64-71
- Carlson J, Abraham R. 1985. Nuclear ploidy of neonatal rat livers: Effects of two hepatic carcinogens (mirex and dimethylnitrosamine). *J. Toxicol. Environ. Health* 15, 5, 551-559.
- Carnes RA, Duvall DS, Rubey WA. 1977. A laboratory approach to thermal degradation of organic compounds. *Proc., Annu. Meet. Air Pollut. Control Assoc.*, V70th, 2, Paper 33, 15 pp
- Carroll KM, Harkness MR, Bracco AA, Balcarcel RR. 1994. Application of a permeant/polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from Hudson River sediments. *Environ. Sci. & Technol.* 28, 253-258.
- Chang MC, Huang CR, Shu HY. 2000. Effects of surfactants on extraction of phenanthrene in spiked sand. *Chemosphere* 41, 1295-1300.
- Chai Y, Kochetkov A, Reible DD, 2006. Modeling biphasic sorption and desorption of hydrophobic contaminants in sediments. *Environmental Toxicology and chemistry*, 25 (12), 3133-3140.

- Chai Y, Qiu X, Davis JW, Budinsky Jr. RA, Bartels MJ, Saghir SA. 2007. Effects of black carbon and montmorillonite clay on multiphasic hexachlorobenzene desorption from sediments. *Chemosphere* 69 (8), 1204-1212
- Chai Y, Davis JW, Saghir SA, Qiu X, Budinsky Jr. RA, Bartels MJ. 2008. Effects of aging and sediment composition on hexachlorobenzene desorption resistance compared to oral bioavailability in rats. *Chemosphere* 72 (3), 432-441
- Chec E, Podgorska B, Wegrzyn G. 2008. Comparison of the use of mussel and semipermeable membrane devices for monitoring and assessment of accumulation of mutagenic pollutants in marine environment in combination with a novel microbiological mutagenicity assay. *Environ. Monit. Assess.* 140, 1-3, 83-90.
- Chiou CT, Malcolm RL, Brinton TI, Kile DE. 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. & Technol.* 20, 502-508.
- Collander R. 1954. The permeability of Nitella cells to non-electrolytes. *Physiol. Plant.* 7, 420-445.
- Coat S, 2002. Caractérisation de l'exposition de la population Martiniquaise aux pesticides organochlorés par la consommation des ressources aquatiques. Rennes, Mémoire de l'Ecole Nationale de la Santé Publique, 62p.
- Coat S, Bocquené G, Godard E, 2006. Contamination of some aquatic species with the organochlorine pesticide chlordécone in Martinique. *Aquatic Living Resources*, 19, 181-187.
- Coat S, 2007. Compte-rendu d'intervention intermédiaire sur l'étude de la contamination d'un écosystème de rivière par deux pesticides organochlorés en Guadeloupe. Travail de thèse. Guadeloupe, UAG, DYNECAR et DIREN.
- Colwell RR, McNicol LA, Orndorff SA, Kelley J. 1981. Microbial degradation of kepone in the Chesapeake Bay. Maryland Water Resources Research Center Technical Report TR 64, University of Maryland, PB81-238594, 43 pp
- Commandeur JNM, Stijntjes GJ, Vermeulen NPE. 1995. Enzymes and transport systems involved in the formation and disposition of glutathione S-conjugates: Role in bioactivation and detoxication mechanisms of xenobiotics. *Pharmacological Reviews* 47, 2, 271-330.
- Cook LL, Edens FW, Tilson HA. 1988. Possible brainstem involvement in the modification of thermoregulatory processes by chlordécone in rats. *Neuropharmacol.* 27, 9, 871-879.
- Cornelissen G, van Noort PCM, Govers HAJ. 1997. Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls: sediment extraction with Tenax and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1351-1357.
- Cornelissen G, Van Noort PCM, Parsons JR, Govers HAJ. 1997. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 31, 454-460.
- Cornelissen G, Rigterink H, Vrind BA, Ten Hulscher DThEM, Ferdinandy MMA, Van Noort PCM. 1997. Two-stage desorption kinetics and in situ partitioning of hexachlorobenzene and dichlorobenzenes in a contaminated sediment. *Chemosphere* 35 (10), 2405-2416
- Cornelissen G, Rigterink H, Ferdinandy MMA, Van Noort PCM. 1998. Rapidly desorbing fraction of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. *Environ. Sci. & Technol.* 32, 966-970.
- Cornelissen G, Van Zuilen H, Van Noort PCM. 1999. Particle size dependence of slow desorption of in situ PAHs from sediments. *Chemosphere* 38, 10, 2369-2380.
- Cornelissen G, Rigterink H, Ten Hulscher DEM, Vrind BA, Van Noort PCM. 2001. A simple tenax® extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (4), 706-711
- Cornelissen G, Breedveld GD, Naes K, Oen AMP, Ruus A. 2006. Bioaccumulation of native polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment by a polychaete and a gastropod: Freely dissolved concentrations and activated carbon amendment. *Environ. Tox. Chem.* 25, 9, 2349-2355.
- Cornelissen G, Arp HPH, Pettersen A, Hauge A, Breedveld GD. 2008a. Assessing PAH and PCB emissions from the relocation of harbour sediments using equilibrium passive samplers. *Chemosphere under press.*
- Cornelissen G, Pettersen A, Broman D, Mayer P, Breedveld GD. 2008b. Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native PAH concentrations. *Environ. Toxicol. Chem.*
- Couch JA, Winstead JT, Goodman LR, 1977. Kepone-induced scoliosis and its histological consequences in fish. *Science*, 197(4303), 585-587.
- Crunkilton, RL, DeVita, WM. 1997. Determination of aqueous concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban stream. *Chemosphere* 35, 7, 1447-1463.
- Curtis LR. 1988. Chlordécone is a potent in vitro inhibitor of oligomycin-insensitive magnesium-ATPase of rat bile canalliculi-enriched fraction. *J. Biochem. Toxicol.* 3, 295-303.

- Curtis LR, Hoyt D. 1984. Impaired biliary excretion of taurocholate associated with increased biliary tree permeability in mirex – or chlordécone-pretreated rats. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 231, 3, 495-501.
- Curtis LR, Mehendale HM. 1981. Hepatobiliary dysfunction and inhibition of adenosine triphosphatase activity of bile canaliculi-enriched fractions following in vivo mirex, photomirex, and chlordécone exposures. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 61, 429-440.
- Cuyppers C, 2001. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments, prediction of bioavailability and characterization of organic matter domains. Pays Bas, thèse pour la Wageningen University, 161 p.
- Cuyppers C, Grotenhuis T, Nierop KGJ, Franco EM, de Jager A, Rulkens W. 2002. Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere* 48, 919-931.
- Cuyppers C, Pancras T, Grotenhuis T, Rulkens W. 2002. The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere* 46-1235-1245.
- Cuny P, Miralles G, Cornet-Bartheaux V, Acquaviva M, Stora G, Grossi V, Gilbert F. 2007. Influence of bioturbation by the polychaete *Nereis diversicolor* on the structure of bacterial communities in oil contaminated coastal sediments. *Mar. Poll. Bull.* 54, 452-459.
- Dawson GW, McNeese JA, Christensen DC. 1978. An evaluation of alternatives for the removal/destruction of Kepone residuals in the environment. National conference on control of hazardous material spills - Miami Beach, Florida - Apr. 11 13, 1978 244-249
- Dawson GW, Weimer WC, Shupe SJ, 1979. Kepone : A case study of a persistent material. The American Institute of chemical Engineers (AIChE), Symposium Series, 75(190), 366-394.
- De la Cal A, Eljarrat E, Grotenhuis T, Barcelo D. 2008. Tenax extraction as a tool to evaluate the availability of polybrominated diphenyl ethers, DDT, and DDT metabolites in sediments. *27, 6*, 1250-1256.
- Desaiah D. 1981. Interaction of chlordécone with biological membranes. *J. Toxicol. Environ. Health* 8, 719-730.
- De Smedt F, Mwanuzi F. 1998. Simulation of transport of toxic pollutants in surface waters. *Envir. Engin. Ser.* , pp. 303-311
- De Weert J, De La Cal A, Van Den Berg H, Murk A, Langenhoff A, Rijnaarts H, Grotenhuis T. 2008. Bioavailability and biodegradation of nonylphenol in sediment determined with chemical and bioanalysis. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 (4), 778-785.
- DIREN., 2008. Les cours d'eau et plans d'eau. Disponible sur : http://www.martinique.ecologie.gouv.fr/eaux_rivieres.html
- Di Toro DM, Zarba C, Hansen D, Berry W, Swartz R, Cowan C, Pavlou S, Allen H, Thomas N, Paquin P. 1991. Technical basis of establishing sediment criteria for non ionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 1541-1583.
- Dorough HW, Ivie GW. 1974. Fate of mirex-14C during and after a 28-day feeding period to a lactating cow. *J. Environ. Qual.* 3, 1, 65-67.
- Duan L, Zhang N, Wang Y, Zhang C, Zhu L, Chen W, 2008. Release of hexachlorocyclohexanes from historically and freshly contaminated soils in China: implication for fate and regulation. *Chemosphere*, 156, 753-759.
- Durell G, Utvik TR, Johnsen S, Frost T, Neff J. 2006. Oil well produced water discharges to the North Sea. Part I: Comparison of deployed mussels (*Mytilus edulis*), semi-permeable membrane devices, and the DREAM model predictions to estimate the dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Mar. Environ. Res.* 62, 3, 194-223.
- Echols KR, Gale RW, Schwartz TR, Huckins JN, Williams LL, Meadows JC, Morse D, Petty JD, Orazio CE, Tillitt DE. 2000. Comparing polychlorinated biphenyl concentrations and patterns in the Saginaw River using sediment, caged fish, and semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. & Technol.* 34, 19, 4095-4102.
- Egle JL Jr., Fernandez JB, Guzelian PS. 1978. Distribution and excretion of chlordecone (Kepone) in the rat. *Drug Metab. Dispos.* 6, 1, 91-95.
- Ehlers GAC, Loibner AP, 2006, Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterisation. and (bio)availability prediction. *Environ. Poll.* 141, 3, 494-512 2006.
- Ellis GS, Huckins JN, Rostad CE, Schmidt CJ, Petty JD, Maccarthy P. 1995. Evaluation of lipid-containing semipermeable-membrane devices for monitoring organochlorine contaminants in the upper Mississippi River. *Environ. toxicol. Chem.* 14, 11, 1875-1884.
- Epstein SS. 1978. Kepone - Hazard Evaluation. *STOTEN*, 9, 1-62
- Escher BI, Hermens JLM. 2002. Modes of action in ecotoxicology: their role in body burdens, species sensitivity, QSARs and mixture effects. *Environ. Sci. & Technol.* 36, 4201-4217.

- Etcheber H, Taillez A, Abril G, Garnier J, Servais P, Moatar F, Commarieu MV, 2007. Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima of the Gironde, Loire and Seine estuaries: origin and lability. *Hydrobiologia*, 588, 245-259.
- European chemical bureau, 2002. Adsorption/desorption using a batch equilibrium method. Commission Européenne, 46 p. Disponible sur : <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Testing-Methods/ANNEXV/C18web2001.pdf>
- F.A.O./ W.H.O. 1984. Environmental Health Criteria 43 - Chlordecone. Rapport WHA 84/6276. 57 pp.
- Fariss MW, Blanke RV, Saady V, Guzelian PS. 1980. Demonstration of major metabolic pathways for chlordécone (Kepone) in humans. *Drug Metab. Dispos.* 8, 434-438.
- Faroon O, Kueberuwa S, Smith L, De Rosa C, 1995. ATSDR evaluation of health effects of chemicals. II. Mirex and chlordecone: health effects, toxicokinetics, human exposure, and environmental fate. *Toxicol Ind Health*, 11, 1-203.
- Figge K, Rehm H, Schoenwaelder H. 1983. Abbau und biozide Wirkung von Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmitteln im Boden am Beispiel von Kelevan. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 146 (3) 316-340.
- Folch J, Lees M, Stanley G. 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.* 226, 497-509.
- Francis BM, Metcalf RL. 1984. Evaluation of mirex, photomirex and chlordecone in the terrestrial aquatic laboratory model ecosystem. *Environ. Health Persp.*, 54, 341-346.
- Gaillardon P, Dur JC. 1995. Influence of soil moisture on short-term adsorption of diuron and isoproturon by soil, *Pest. Sci.* 45 297-303.
- Gaillardon P. 1996. Influence of soil moisture on long-term sorption of diuron and isoproturon by soil. *Pesti. Sci.* 47 347-354.
- Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A. 1997. Distribution of pesticides in the sediment of the small Teufelsweiher pond (Southern Germany), *Wat. Res.* 31 (11), 2811-2819.
- Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A. 1998a Sorption of pesticides of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Wat. Res.* 32, 1662-1672.
- Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A. 1998b, Sorption of pesticides of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). II: Competitive adsorption, desorption and aged residues and effect of dissolved organic carbon, *Wat. Res.* 32 (7) 2089-2094.
- Garon-Boucher C. 2003. Contribution to pesticide fate study during ditches flow: physico-chemical and hydrodynamical characterisation. Thesis. Université Joseph Fourier – Grenoble.
- 2005 Desorption kinetics of fluoranthene and trifluralin from Lake Huron and Lake Erie, USA, sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24 (1), pp. 31-39 11
- Gasparon M. 1998. Trace metals in water samples: minimising contamination during sampling and storage. *Environ. Geol.* 36, 3-4, 207-214.
- Gauthier TD, Seitz WR, Grant CL. 1987. effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene KOC values. *Environ. Sci. & Technol.* 21, 243-248.
- George SE, King LC, Claxton LD. 1986. High performance liquid chromatography determination of Chlordecone and its metabolites. *Chromatographia*, 22 165-167.
- George SE, Claxton LD, 1988. Biotransformation of chlordecone by *Pseudomonas* species. *Xenobiotica*, 18, 407-416.
- Ghosh U, Gilette JS, Luthy RG, Zare RN. 2000. Microscale location, characterization, and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbor sediment particles. *Environ. Sci. & Technol.* 34, 1729-1739.
- Ghosh U, Zimmerman JR, Luthy RG. 2003. PCB and PAH speciation among particle types in contaminated harbor sediments and effects on PAH bioavailability. *Environ. Sci. & Technol.* 37, 2209-2217.
- Gobas FAPC, Mackay D. 1987. Dynamics of hydrophobic organic chemical bioconcentration in fish. *Environ. Chem.* 6, 495-504.
- Godard E. 2003. Forum international en santé environnementale. Ateliers thématique Franco-québécois. Contamination chimique : intervention en cas de non-conformité, contamination par les pesticides des départements d'outre-mer : le cas de la Martinique : Disponible sur : <http://www.cgste.mq/agriculture/>
- Gomez-Lahoz C, Ortega-Calvo J-J. 2005. effect of slow desorption on the kinetics of biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8776-8783.
- Gonzales M, Miglioranza K, Aizpun J, Isla F, Pena A, 2010. Assessing pesticide leaching and desorption in soils with different agricultural activities from Argentina (Pampa and Patagonia). *Chemosphere*, 81, 351-358.
- Gourlay C, 2004. Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques : influence de la matière organique naturelle et anthropique. Paris, Thèse de l'école nationale du génie rural des eaux et forêts (ENGREF), 212 p. °

Gourlay C, Mouchel JM, Tusseau-Vuillemin MH, Garric J. 2005. Influence of algal and bacterial particulate organic matter on benzo[a]pyrene accumulation in *Daphnia magna*. *Sci. Tot. Envir.* 346, 220-230.

Gourlay C, Miège C, noir A, Ravelet C, Garric J, Mouchel J-M. 2005. How accurately do semi-permeable membrane devices measure the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*? *Chemosphere* 61, 11, 1734-1739.

Granmo A, Ekelund R, Berggren M, Brorstrom-Lunden E, Bergqvist PA. 2000. Temporal trend of organochlorine marine pollution indicated by concentrations in mussels, semipermeable membrane devices, and sediment. *Environ. Sci. & Technol.* 34, 16, 3323-3329.

Greenberg, M.S., Burton Jr., G.A., Landrum, P.F., Leppänen, M.T., Kukkonen, J.V.K. Gourlay C, Tusseau-Vuillemin MH, Garric J, Mouchel JM. 2003. Effect of dissolved matter of various origins and biodegradabilities on the bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 6, 1288-1294.

Guimont S. 2005. Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol. Institut National Polytechnique de Lorraine. Nancy. 223 pp.

Gunasekara AS, Xing B. 2003. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components. *J. Environ. Qual.* 32, 240-246.

Guzelian PS. 1981. Therapeutic approaches for chlordecone poisoning in humans. *J. Toxicol. Environ. Health* 8, 757-766.

Gyer H, Sheehan D, Katzias D, Korte F. 1982. Prediction of ecological behaviour of chemicals: Relationship between physico-chemical properties and bioaccumulation of organic chemicals in the mussel *Mytilus edulis*. *Chemosphere* 11, 1121-1134.

Haitzer M, Höss S, Traunspurger W, Steinberg C. 1998. Effects of dissolved organic matter (DOM) on the bioconcentration of organic chemicals in aquatic organisms – a review. *Chemosphere* 37, 7, 1335-1362.

Hale, R.C., Gaylor, M.O., Thames, J.F., Smith, C.L., Mothershead II, R.F. 1996. Robustness of supercritical fluid extraction (SFE) in environmental studies: Analysis of chlorinated pollutants in tissues from the osprey (*Pandion haliaetus*) and several fish species. *Intern. Jour. Envir. Anal. Chem.* 64 (1), pp. 11-19.

Hatzinger PB, Alexander M. 1995. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2, 537-545.

Harmen J, Eijssackers HJP, Römkens PFAM, Rulkens WH. 2003. Bioavailability: from qualitative concept to quantitative measurements. In: Mullekom P, Raay L (eds) *Bodem Breed. 203. Seamenattingen*, 15e National Symposium Bodembreed, November 2003, De Werelt te Lunteren, The Netherlands, 129-138.

Hauser B, Popp P. 2001. Membrane-assisted solvent extraction of organochlorine compounds in combination with large-volume injection/gas chromatography-electron capture detection. *J. Sep. Sci.* 24, 7, 551-560.

Hellou J, Steller S, Leonard J, Langille MA, Tremblay D. 2005. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between water and particles compared to bioaccumulation in mussels: a harbour case. *Mar. Environ. Res.* 59, 2, 101-117.

Henderson JR, Tocher DR. 1987. The lipid composition and biochemistry of freshwater fish. *Prog. Lipid. Res.* 26, 281-347.

Herve S, Prest HF, Heinonen P, Hyotylainen T, Koistinen J, Paasivirta J. 1995. Lipid-filled semipermeable membrane devices and mussels as samplers of organochlorine compounds in lake water. *Environ. Sci. Poll. Res.* 2, 1, 24-30.

Hewitt LA, Ayotte P, Plaa GL. 1986. Modifications in rat hepatobiliary function following treatment with acetone, 2-butanone, 2-hexanone, mirex, or chlordecone and subsequently exposed to chloroform. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 83, 3, 465-473.

Hofelt CS, Shea D. 1997. Accumulation of organochlorine pesticides and PCBs by semipermeable membrane devices and *Mytilus edulis* in New Bedford Harbor. *Environ. Sci. & Technol.* 31, 1, 154-159.

Hrudey SE, Chen WP, Rousseaux CG. 1995. Bioavailability in Environmental Risk Assessment. CRC Press, FL.

Huang W, Weber Jr WJ. 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis and the chemical characteristics of organic domains. *Environ. Sci. & Technol.* 31, 2562-2569.

Huckins JN, Stalling DL, Petty JD, Buckler DR, Johnson TB. 1982. Fate of kepone and mirex in the aquatic environment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30(6), 1020-1027.

Huckins JN, Petty JD, Lebo JA, Zajicek JL, Martin D, Gibson VL, Clark RC. 1993. Application of passive monitoring technology to multiple environmental media. *Abst. Pap. Amer. Chem. Soc.* 206 1. 38-ENVR,

Hunt EG, Bischoff AI. 1960. Inimical effects on wildlife of periodic DDD application to Clear Lake. *Calif. Fish. Game*, 46, 91-106.

- Hwang EC, Van WoertMH. 1979. Serotonin-norepinephrine interactions in the tremorolytic actions of phenoxybenzamine and trazodone. *Pharmacol. Biochem. Behav.* 10, 1, 27-29.
- ISO. 2004. Committee for soil and site assessment (bioavailability) (TC 190/SC7/WG8). <http://www.iso.org>.
- Jafvert CT, Vogt BK, Fábrega JR. 1997 Induced desorption of DDT, DDD, and DDE from a contaminated sediment *Journal of Environmental Engineering* 123 (3), pp. 225-233.
- Jager T, Fleuren RHLJ, Hogendoorn EA, De Korte G. 2003. Elucidating the routes of exposure for organic chemicals in the earthworm *Eisenia andrei* (oligochaeta). *Environ. Sci. & Technol.* 37, 3399-3904.
- Jones-Lepp TL, Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN. 2004. Polar Organic Chemical Integrative Sampling (POCIS) and LC-ES/ITMS for assessing selected prescription and illicit drugs treated sewage effluents. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 47, 427-439.
- Jouannin C. 2004. Study of the mobility of polycyclic aromatic hydrocarbons of a polluted industrial soil. Thesis SM. Institut National des Sciences Appliquées. Lyon, France (in French).
- Ju D, Young TM. 2005. The influence of natural organic matter rigidity on the sorption, desorption, and competitive displacement rate of 1,2-dichlorobenzene. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7956-7963.
- Jurjanz S, Rychen. In vitro bioaccessibility of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in successive digestive compartments in cows. *G. J. Agri. Food Chem.* 55, 21, 8800-8805.
- Kan AT, Chen W, Tomson MB. 2000 Desorption kinetics of neutral hydrophobic organic compounds from field-contaminated sediment *Environmental Pollution* 108 (1), pp. 81-89 19
- Karickhoff SW, Brown DS, Scott TA. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Wat. Res.* 13 241-248.
- Karickhoff SW. 1981. Semiempirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10, 8, 833-846.
- Kavlock RJ, Chernoff N, Rogers E. 1980. Comparative tissue distribution of mirex and chlordécone in fetal and neonatal rats. *Pestic. Biochem. Physiol.* 14, 3, 227-235.
- Kaye SV, Dunaway PB. 1962. Bioaccumulation of radioactive isotopes by herbivorous small mammals. *Health Phys.* 7, 205-217.
- Kelsey JW, Kottler BD, Alexander M. 1997. Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemical. *Environ. Sci. & Technol.* 31, 214-217.
- Kenaga EE, Goring CAI. 1980. Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and concentration of chemicals in biota. In Eaton JG, Parrish PR, Hendricks AC, eds., *Aquatic Toxicology, ASTM STP 707*. Philadelphia, PA, 78-115.
- Kenaga EE, 1980. Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 4, 26-38.
- Khattac, M. N. & Whitmore, F. C. 1978. The Kepone Incineration Test, Protocol, Sampling and Analysis and Results. Control of Hazardous Material spills - National Conf. Apr 1978 Miami Beach. 268-273.
- Kile DE, Wershaw RL, Chio CT. 1999. Correlation of soil and sediment organic matter polarity to aqueous sorption of non-ionic compounds. *Environ. Sci. & Technol.* 31, 214-217.
- Kladivko EJ, Brown LC, Baker JL. 2001. Pesticide transport to subsurface tile drains in humid regions of North America. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31, 1, 1-62
- Koelmans AA, Prevo L. 2003. Production of dissolved organic carbon in aquatic sediment suspensions. *Wat. Res.* 37, 2217-2222.
- Koelmans AA, Jonker MTO, Cornelissen G, Bucheli TD, Van Noort PCM, Gustafsson O. 2005. Black carbon: the reverse of its dark side. *Chemosphere*, 63, 365-377.
- Kopinke FD, Porschmann J, Stottmeister U. 1995. Sorption of organic pollutants on anthropogenic humic matter. *Environ. Sci. & Technol.* 29, 4, 941-950.
- Kopinke FD, Georgi A, MacKenzie K. 2001. Sorption of Pyrene to Dissolved Humic Substances and Related Model Polymers. 1. Structure-Property Correlation. *Environ. Sci. & Technol.*, 35, 12, 2536-2542.
- Krauss M, Wilcke W. 2005. Persistent organic pollutants in soil density fractions: distribution and sorption strength. *Chemosphere* 59, 10, 1507-1515.
- Krishna K, Philip L, 2008. Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various indian soils. *Jour. Hazard. Mat.*, 160, 559-567.
- Kukkonen JVK, Landrum PF, Mitra S, Gossiaux DC, Gunnarsson J, Weston D. 2003 Sediment characteristics affecting desorption kinetics of select PAH and PCB congeners for seven laboratory spiked sediments. *Environ. Sci. Technol.* 37 (20), pp. 4656-4663
- Kukkonen JVK, Landrum PF, Mitra S, Gossiaux DC, Gunnarsson J, Weston D. 2004 The role of desorption for describing the bioavailability of select polycyclic aromatic hydrocarbon and polychlorinated biphenyl congeners for seven laboratory-spiked sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (8), pp. 1842-1851
- Kumar M & Philip L. 2006. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, 62, 1064-1077.

- Jones KD, Tiller CL. 1999. Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: A comparison of dissolved and clay bound humic. *Environ. Sci. & Technol.* 33, 4, 580-587.
- Jonker MTO, Hawthorne SB, Koelmans AA. 2005 Extremely slowly desorbing polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and soot-like materials: Evidence by supercritical fluid extraction. *Environmental Science and Technology* 39 (20), pp. 7889-7895
- Lake J, Rubinstein H, Lee II, Lake C, Heltshe J, Pavignano S. 1990. Equilibrium partitioning and bioaccumulation of sediment associated contaminants by infauna organisms. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 1095-1106.
- Lake JL, McKinney R, Osterman FA, Lake CA. 1996. C-18-coated silica particles as a surrogate for benthic uptake of hydrophobic compounds from bedded sediment. *Environ. Tox. Chem.* 15, 2284-2289.
- Landrum PF, Nihart SR, Eadie BJ, Gardner WS. 1984. Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters. *Environ. Sci. & Technol.* 18, 187-192.
- Landrum PF, Lotufo GR, Gossiaux DC, Gedeon ML, Lee JH. 2003. Bioaccumulation and critical body residue of PAHs in the amphipod, *Diporeia* spp.: additional evidence to support toxicity additivity for PAH mixtures. *Chemosphere* 51, 481-489.
- Landrum PF, Robinson SD, Gossiaux DC, You J, Lydy MJ, Mitra S, Ten Hulscher TEM. 2007. Predicting bioavailability of sediment-associated organic contaminants for *Diporeia* spp. and oligochaetes. *Environmental Science and Technology* 41 (18), 6442-6447.
- Lebo JA, Zajicek JL, Huckins JN, Petty JD, Peterman PH. 1992. Use of semipermeable-membrane devices for insitu monitoring of polycyclic aromatic-hydrocarbons in aquatic environments. *Chemosphere* 25, 5, 697-718.
- Le Déaut JY & Procaccia C. 2009. Les pesticides aux Antilles : bilan et perspectives d'évolution. Paris, Assemblée Nationale et Sénat, 223 p.
- Lemaire E, Abril G, De Wit R, Etcheber H. 2002. Effect of turbidity on phytoplanktonic pigments degradation in the Gironde Estuary. *Comptes Rendus Geoscience* 334 (4), 251-258.
- Leonard AW, Hyne RV, Pablo F. 2002. Trimethylpentane-containing passive samplers for predicting time-integrated concentrations of pesticides in water: Laboratory and field studies. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 12, 2591-2599.
- Leppänen MT, Kukkonen JVK. 2000. Effect of sediment-chemical contact time on availability of sediment-associated pyrene and benzo[a]pyrene to oligochaete worms and semi-permeable membrane devices. *Aqu. Toxicol.* 49, 4, 227-241.
- Leppänen MT, Landrum PF, Kukkonen JVK, Greenberg MS, Burton Jr. GA, Robinson SD, Gossiaux DC. 2003 Investigating the role of desorption on the bioavailability of sediment-associated 3,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl in benthic invertebrates *Environmental Toxicology and Chemistry* 22 (12), pp. 2861-2871
- Leppänen MT, Kukkonen JVK. 2006. Evaluating the role of desorption in bioavailability of sediment-associated contaminants using oligochaetes, semipermeable membrane devices and Tenax extraction. *Environ. Poll.* 140, 1, 150-163.
- Lieb WR, Stein WD. 1969. Biological membranes behave as non-porous polymeric sheets with respect to the diffusion of non-electrolytes. *Nature* 224, 240-243.
- Liste HH, Alexander M. 2002. Butanol extraction to predict bioavailability of PAH in soil. *Chemosphere* 46, 1011-1017.
- Litten S, Mead B, Hassett J. 1993. Application of passive samplers (PISCES) to locating a source of PCBs on the Black River, New York. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 4, 639-647.
- Liu H, Amy G. 1993. Modelling partitioning and transport interactions between natural organic matter and polynuclear aromatic hydrocarbons in groundwater. *Environ. Sci. & Technol.* 27, 1553-1562.
- Lloyd DR, Meluch TB. 1985. Selection and evaluation of membranes materials for liquid separations. In Lloyd DR, ed., *Material Science of Synthetic Membranes*, Symposium Series 269, American Chemical Society, Washington, D.C.
- Lu Y, Wang Z. 2003. Accumulation of organochlorinated pesticides by triolein-containing semipermeable membrane device (trioleine-SPMD) and rainbow trout. *Wat. res.* 37, 10, 2419-2425.
- Luellen DR, Shea D. 2002. Calibration and field verification of semipermeable membrane devices for measuring polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Environ. Sci. & Technol.* 36, 8, 1791-1797.
- Luo J, Farrell J. 2003. Examination of hydrophobic contaminant adsorption in mineral micropores with grand canonical Monte Carlo simulations. *Environ. Sci. & Technol.* 37, 1775-1782.
- MacCarthy JF, Jimenez BD. 1985. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 1072-1076.
- MacCarthy JF, Jimenez BD. 1985. Reduction in bioavailability to bluegills of polycyclic aromatic hydrocarbons bound to dissolved humic material. *Environ. Toxicol. Chem.* 4, 511-521.

- MacCarthy JF, Jimenez BD, Barbee T. 1985. Effect of dissolved humic material on accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Structure-activity relationship. *Aquat. Toxicol.* 7, 15-24.
- Mackay D. 1982. Correlation of bioconcentration factors. *Environ. Sci. & Technol.* 16, 274-278.
- MacKay AA, Gschwend PM. 2001. Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site. *Environ. Sci. & Technol.* 35, 7, 1320-1328.
- MacRae JD, Hall KJ. 1998. Comparison of methods used to determine the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment. *Water Sci. Technol.* 38, 11, 177-185.
- Macrae JD Hall KJ. 1998. Comparison of methods used to determine the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment. *Environ. Sci. Technol.* 32 (23), 3809-3815.
- MacRae RK, Maest AS, Meyer JS. 1999. Selection of an organic acid analogue of dissolved organic matter for use in toxicity testing. *Can. J. Fish. Aqu. Sci.* 56 (8), 1484-1493.
- Mahaffey WR Pritchard PH, Bourquin AW. 1982. Effects of Kepone on growth of several estuarine bacteria. *Appl. Environ. Microb.*, 43, 1419-1424.
- Matsumura F. 1985. Involvement of picrotoxinin receptor in the action of cyclodiene insecticides. *Neurotoxicology* 6, 2, 139-164.
- Mayer P, WHJ Vaes, Wijnker F, KCHM Legierse, RH Kraaij, J Tolls, JLM Hermens. 2000. Sensing dissolved sediment porewater concentrations of persistent and bioaccumulative pollutants using disposable solid-phase microextraction fibers. *Environ. Sci. Technol.* 34, 5177-5183.
- McLeod PB, Luoma SN, Luthy RG. 2008. Biodynamic modeling of PCB uptake by *Macoma balthica* and *Corbicula fluminea* from sediment amended with activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* 42, 484-490.
- Meadows JC, Echols KR, Huckins JN, Borsuk FA, Carline RF, Tillitt DE. 1998. Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (*Salmo trutta*). *Environ. Sci. & Technol.* 32, 12, 1847-1852.
- Mehendale HM, Fishbein L, Fields M. 1972. Fate of mirex-14C in the rat and plants. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 8, 200-207.
- Metcalf TL, Metcalfe CD, Bennett ER, Haffner GD. 2000. Distribution of toxic organic contaminants in water and sediments in the Detroit river. *J. Gr. La. Res.* 26, 1, 55-64.
- Mes J, Avies DJ, Miles W. 1978. Traces of mirex in some Canadian human milk samples. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 19, 564-570.
- Miege C, Durand S, Garric J, Gourlay C, Wang D, Mouchel JM, Tusseau-Vuillemin MH. 2004. Semipermeable membrane device-availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in river waters and wastewater treatment plant effluents. *Poly. Ar. Comp.* 24, 4-5, 805-825.
- Millward RN, Fleeger JW, Reible DD, Keteles KA, Cunningham BP, Zhang L. 2001. Pyrene bioaccumulation, effects of pyrene exposure on particle-size selection, and fecal pyrene content in the oligochaete *Limnodrilus hoffmeisteri* (Tubificidae, Oligochaeta). *Environ. Tox. Chem.* 20, 6, 1359-1366.
- Moermond CTA, Zwolsman JGG, Koelmans AA. 2005. Black carbon and ecological factors affect in situ biota to sediment accumulation factors for hydrophobic organic compounds in flood plain lakes. *Environ. Sci. Technol.* 39 (9), 3101-3109.
- Molowa DT, Wrighton SA, Blanke RV. 1986. Characterization of a unique aldo-keto reductase responsible for the reduction of chlordécone in the liver of the gerbil and man. *J. toxicol. Environ. Health* 17, 375-384.
- Morelis S, Van Noort PCM. 2008. Kinetics of phenanthrene desorption from activated carbons to water. *Chemosphere* 71 (11), 2044-2049
- Müller S, Wilcke W, Kanchanakool N, Zech W. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBS) in particle-size separates of urban soils in Bangkok, Thailand. *Soil Sci.* 165, 412-419.
- Müller JF, Manomanii K, Mortimer MR, McLachlan MS. 2001. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polyethylene/water system. *Fresenius J. Anal. Chem.* 371, 6, 816-822.
- Murphy EM, Zachara JM, Smith SC. 1990. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sc. & Technol.* 24, 10, 1507-1516
- Nakano M, Kohri N, Arakawa Y, Arita T. 1979. Pharmaceutical studies on benzodiazepines through synthetic membranes. *Chem. Pharm. Bull.* 27, 573-577.
- Namiesnik J, Zygmunt B, Jastrzebska A. 2000. Application of solid-phase microextraction for determination of organic vapours in gaseous matrices. *J. Chromat. A* 885, 1-2, 405-418.
- Neff JM. 1984. Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 319 (2), 132-136.
- Neff JM, Burns WA. 1996. Estimation of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the water column based on tissue residues in mussels and salmon: An equilibrium partitioning approach. *Environ. Tox. Chem.* 15, 2240-2253.

- Nichols EG, Gregory ST, Musella JS. 2008 The impact of vegetation on sedimentary organic matter composition and PAH desorption. *Environmental Pollution*
- Nilsson T, Bowadt S, Björklund E. 2002. Development of a simple SFE method for the determination of desorption behavior of PCBs in two Swedish sediments. *Chemosphere* 46, 469-476.
- Nilsson T, Sporning S, Björklund E. 2003. Selective supercritical fluid extraction to estimate the fraction of PCB that is bioavailable to a benthic organism in a naturally contaminated sediment. *Chemosphere* 53, 1049-1052.
- Northcott GL, Jones KC. 2000. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment. *Environ. Poll.* 108, 19-43.
- ODE, 2009. Détermination de la contamination des milieux aquatiques par le chlordécone et les organochlorés. Fort de France, ODE, 89 pp.
- Oen AMP, Breedveld GD, Kalaitzidis S, Christianis K, Cornelissen G. 2006 How quality and quantity of organic matter affect polycyclic aromatic hydrocarbon desorption from Norwegian harbor sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25 (5), pp. 1258-1267
- Oen AMP, Schaanning M, Ruus A, Cornelissen G, Källqvist T, Breedveld GD. 2006 Predicting low biota to sediment accumulation factors of PAHs by using infinite-sink and equilibrium extraction methods as well as BC-inclusive modelling. *Chemosphere* 64 (8), pp. 1412-1420
- Oliver BG. 1985. Desorption of chlorinated hydrocarbons from spiked and anthropogenically contaminated sediments. *Chemosphere* 14, 8, 1087-1106.
- Onuska FI, Terry KA. 1991. Supercritical fluid extraction of polychlorinated dibenzo-para-dioxins from municipal incinerator fly-ash. *HRC* 14, 12, 829-834.
- Onuska FI, Terry KA. 1993. Extraction of pesticides from sediments using a microwave technique. *Chromat.* 36, 191-194.
- Opperhuizen A, Velde EWVD, Gobas FAPC, Liem DAK, Steen JMDVD. 1985. Relationship between bioconcentration in fish and steric factors of hydrophobic chemicals. *Chemosphere* 14, 1871-1896.
- Organisation des Nations Unies, 2006. Programme des nations unies pour l'environnement (PNUE), projet de descriptif des risques : chlordécone. Genève, Nations Unies, 32 pp.
- Oris JT, Giesy Jr JP. 1986. Photoinduced toxicity of anthracene to juvenile sunfish (*Lepomis macrochirus Rafinesque*): Photoperiod effects and predictive hazard evaluation. *Environ. Tox. Chem.* 8, 761-768.
- Orndorff SA., Colwell RR, 1980. Microbial transformation of Kepone. *Appl. Environ. Microbiol.*, 39, 398-406.
- Parker LV, Ranney TA. Sampling trace-level organic solutes with polymeric tubing Part 2. Dynamic studies. *Gr. Wat. Monitor. Remed.* 18 1, 148-155.
- Perminova IV, Grechishceva NY, Petrosyan VS. 1999. Relationship between structure and binding affinity of humic substance for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors. *Environ. Sci. & Technol.* 33, 3781-3787.
- Petty JD, Huckins JN, Alvarez DA, Brumbaugh WG, Cranor WL, Gale RW, Rastall AC, Jones-Lepp TL, Leiker TJ, Rostad CE, Furlong ET. 2004. A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impact of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere* 54, 695-705.
- Petty JD, Huckins JN, Zajicek JL. 1993. Application of semipermeable-membrane devices (SPMDs) as passive air samplers. *Chemosphere* 27, 9, 1609-1624.
- Petty JD, Huckins JN, Orazio CE, Lebo JA, Poulton BC, Gale RW, Charbonneau CS, Kaiser EM. 1995. Determination of waterborne bioavailable organochlorine pesticide-residues in the lower Missouri River. *Environ. Sci. Tech.* 29, 10, 2561-2566.
- Petty JD, Huckins JN, Martin DB, Adornato TG. 1995. Use of semipermeable-membrane devices (SPMDs) to determine bioavailable organochlorine pesticide-residues in streams receiving irrigation drain water. *Chemosphere* 30, 10, 1891-1903.
- Petty JD, Jones SB, Huckins JN, Cranor WL, Parris JT, McTague TB, Boyle TP. 2000. An approach for assessment of water quality using semipermeable membrane devices (SPMDs) and bioindicator tests. *Chemosphere* 41, 3, 311-321.
- Peven CS, Uhler AD, Querzoli FJ. 1996. Caged mussels and semipermeable membrane devices as indicators of organic contaminant uptake in Dorchester and Duxbury Bays, Massachusetts. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 2, 144-149.
- Piedrahita RH, Tchobanoglous G, Moore B. 1987. Effect of organic matter addition to fish culture systems. *Transactions Am. Soc. Agricult. Eng.* 30, 1, 233-237
- Pignatello JJ, 1990. Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils. I. Formation of residual fractions. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 1107-1115.
- Pignatello JJ, 1990. Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils. II. Mechanistic aspects. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 1117-1126.

- Pignatello JJ. 1991. Desorption of tetrachloroethene and 1,2-dibromo-3-chloropropane from aquifer sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 10 (11), 1399-1404
- Pignatello JJ, Xing BS. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. & Technol.* 30, 1, 1-11.
- Pôle de recherche agro-environnemental de la Martinique., 2007. MO-TE-05/CHIM : Détermination du pH dans l'eau et le KCl 1M. Lamentin, PRAM, 7 pp.
- Pôle de recherche agro-environnemental de la Martinique. MO-TE-01/CHIM : Préparation et broyage des échantillons de sol. Lamentin, PRAM, 7 pp.
- Pôle de recherche agro-environnemental de la Martinique., 2007. MO-TE-02/CHIM : Détermination de la teneur en carbone et azote totaux après combustion sèche (analyse élémentaire). Lamentin, PRAM, 7 pp.
- Prahl FG, Carpenter R. 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-phase associations in Washington coastal sediment. *Geochim Cosmochim Acta* 47, 6, 1013-1023.
- Prest HF, Jarman WM, Burns SA, Weismuller T, Martin M, Huckins JN. 1992. Passive water sampling via semipermeable-membrane devices (SPMDs) in concert with Bivalves in the Sacramento San Joaquin River delta. *Chemosphere* 25, 12, 1811-1823.
- Prest HF, Richardson BJ, Jacobson LA, Vedder J, Martin M. 1995. Monitoring organochlorines with semi-permeable membrane devices (SPMDs) and mussels (*Mytilus edulis*) in Corio Bay, Victoria, Australia. *Mar. Poll. Bull.* 30, 8, 543-554.
- Prest HF, Jacobson LA, Wilson, M. 1997. Passive water sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons using lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs): Application to contaminant residence times. *Chemosphere* 35, 12, 3047-3063
- Pritchard H, 1986. Movement kepone r chlordecone across undisturbed sediment water interface laboratory systems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 5(7), 647-657.
- Quaghebeur D, De Wulf E. 1978. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the main Belgian aquifers. *Science of the Total Environment* 10, 3, 231-237.
- Ramade F. 1979. *Ecotoxicologie*. 2e édition. pp. 228. Editions Masson, Paris.
- Ramade F., 2000, *Dictionnaire encyclopédique des pollutions*, 690 pages, Ediscience international.
- Rantalainen AL, Cretney WJ, Ikononou MG. 2000. Uptak rate of semipermeable membrane devices (SPMDs) for PCDDs, PCDFs and PCBs in water and sediment. *Chemosphere* 40, 147-158.
- Rastall AC, Neziri A, Vukovic Z, Jung C, Mijovic S, Hollert H, Nikcevic S, Erdinger L. 2004. The identification of readily bioavailable pollutants in Lake Shkodra/Skadar using semipermeable membrane devices (SPMDs), bioassays and chemical analysis. *Environ. Sci Poll Res.* 11, 4, 240-253.
- Reeves WR, McDonald TJ, Cizmas L, Donnelly KC. 2004 Partitioning and desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons from disparate sources. *STOTEN* 332 (1-3), pp. 183-192
- Reid BJ, Jones KC, Semple KT. 2000. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments – a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environ. Poll.* 108, 103-112.
- Richardson BJ, Tse ESC, De Luca-Abbott SB, Martin M, Lam PKS. 2005. Uptake and depuration of PAHs and chlorinated pesticides by semi-permeable membrane devices (SPMDs) and green-lipped mussels (*Perna viridis*). *Mar. Poll. Bull.* 51, 8-12, 975-993.
- Richter BE, Ezzell JL, Felix D, Roberts KA, Later DW. 1995. An accelerated solvent-extraction system for the rapid preparation of environmental organic-compounds in soil. *Amer. Lab.* 27, 4, 24-28.
- Ritter L, Solomon K, Sibley P, Hall K, Keen P, Mattu G, Linton B. 2002. Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: A perspective prepared for the Walkerton inquiry. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A* 65, 1, 1-142
- Roberts MH, Fisher DJ, 1985. Uptake and clearance rates for kepone in two marine fish species. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 14, 1-6.
- Rochelle LG, Miller TL, Curtis LR. 1990. Chlordecone impairs sodium-stimulated L-[3H]glutamate transport and mobility of 16-doxyl stearate in rat liver plasma membrane vesicles. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 105, 2, 234-242.
- Rockne KJ, Kosson DS, Young LY, Taghon GL. 1999. Sequestration of PAHs in size- and density-fractionated estuarine sediments. In. *Biorem.* 5, 191-196.
- Robertson BK, Alexander M. 1998. Sequestration of DDT and dieldrin in soil: disappearance of acute toxicity but not the compounds. *Environ. Sci. & Technol.* 17, 1349-1354.
- Rogers HR. 1997. Influence of suspended solids and back diffusion on organic contaminant uptake by semi-permeable membranes (SPMDs). *Chemosphere* 35, 8, 1651-1657.
- Roy SB, Dzombak DA. 1998. Sorption nonequilibrium effects on colloid-enhanced transport of hydrophobic organic compounds in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 30, 1-2, 179-200.
- Rutherford DW, Chiou CT, Kile DE. 1992. Influence of soil organic matter composition on the partitioning of organic matter fractions. *Environ. Sci. & Technol.* 26, 336-340.

- Rychen G, Ducoulombier-Crepineau C, Jurjanz S, Mejean L, Feidt C. 2006. Transfer of persistent organic pollutants in the food chain. *Cah. Nut. Diet.* 41, 3, 139-146.
- Saalfeld SL, Wnuk JD, Murray MM, Dunnivant FM. 2007 A comparison of two techniques for studying sediment desorption kinetics of hydrophobic pollutants. *Chemosphere* 66 (2), pp. 384-389
- Sabaliunas D, Lazutka J, Sabaliuniene I, Sodergren A. 1998. Use of semipermeable membrane devices for studying effects of organic pollutants: Comparison of pesticide uptake by semipermeable membrane devices and mussels. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 9, 1815-1824.
- Sabljić A, Gusten H, Verhaar H, Hermens J. 1995. QSAR modelling of soil sorption – improvements and systematics of log-K_{oc} vs log-K_{ow} correlations. *Chemosphere* 31, 11-12, 4489-4514.
- Sakdinskii K, Panina L, Klinskaya N. 1974. A study of some properties of tenax, a porous polymer sorbent. *Chromatographia* 7, 7, 339-344
- Sander M & Pignatello J, 2009. Sorption irreversibility of 1,4-dichlorobenzene in two natural organic matter-rich geosorbents. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(3), 447-457.
- Schimmel SC, Patrick JM, Faas LF, Oglesby JL, Wilson AJ, 1979. Kepone toxicity and bioaccumulation in Blue Crabs. *Estuaries*, 2(1), 9-15.
- Schimmel SC & Wilson A.J., 1977. Acute toxicity of kepone to four estuarine animals. *Chesapeake Science*, 18(2).
- Schlautman MA, Morgan JJ. 1993. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic-hydrocarbons by dissolved humic materials. *Environ. Sci. & Technol.* 27, 5, 961-969.
- Schneider R. 1982. Polychlorinated biphenyls (PCB) in cod tissues from the Western Baltic: Significance of equilibrium partitioning and lipid composition in the bioaccumulation of lipophilic pollutants in gill-breathing animals. *Meeresforschung* 29, 69-70.
- Schwartz RM. 2006. Comparison of mussel and semi-permeable membrane devices as inter-tidal monitors of polycyclic aromatic hydrocarbons at oil spill sites (Boehm *et al.*, 2005). *Mar. Poll. Bull.* 52, 1, 121.
- Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM. 2003. *Environmental Chemistry*, 2nd edition. John Wiley and Sons, NJ.
- Scrimshaw MD, Bubb JM, Lester JN. 1994. Magnitude and distribution of contaminants in salt marsh sediments of the Essex coast. IV. Organochlorine insecticides and polychlorinated biphenyls. *STOTEN* 155 (1), 73-81.
- Scrimshaw MD, Lester JN. 1995. Organochlorine contamination in sediments of the inner Thames estuary. *Jour. Chart. Inst. Wat. Envir. Manag.* 9 (5), 519-525.
- Scrimshaw MD, Bubb JM, Lester JN. 1996. Organochlorine contamination of UK Essex coast salt marsh sediments. *Journ. Coast. Res.* 12 (1), 246-255.
- Scrimshaw MD, Lester JN. 1997. Estimates of the inputs of polychlorinated biphenyls and organochlorine insecticides to the River Thames derived from the sediment record. *Phil. Transac. Roy. Soc. A: Math., Phys. Eng. Sci.* 355 (1722), 189-212.
- Scrimshaw MD, Lester JN. 2001. Multivariate analysis of U.K. salt marsh sediment contaminant data with reference to the significance of PCB contamination. *Env. Sci. Technol.* 35 (13), pp. 2676-2681.
- Semple KT, Doick KJ, Jones KC, Burauel P, Craven A, Harms H. 2004. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environ. Sci. & Technol.* 38, 228A-231A.
- Servais P, Barillier A, Garnier J. 1995. Determination of the biodegradable fraction of dissolved and particulate organic carbon in waters. *Annales Limnologiques*, 31(1), 75-80.
- Shaw M, Tibbetts IR, Muller JF. 2004. Monitoring PAHs in the Brisbane River and Moreton Bay, Australia, using semipermeable membrane devices and EROD activity in yellowfin bream, *Acanthopagrus australis*. *Chemosphere* 56, 3, 237-246.
- Shim SM, Santerre CR, Dorworth LE, Miller BK, Stahl JR, Deardorff DC. 2004. Prediction of PCB content in sportfish using semipermeable membrane devices (SPMDs). *J. Environ. Sci. Health – Part B Pest. Food Cont. Agr. Wast.* 39, 2, 263-271.
- Shor LM, Rockne KJ, Taghon GL, Young LY, Kosson DS. 2003. Desorption kinetics for field-aged polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments. *Environ. Sci. & Technol.* 37, 1535-1544.
- Sijm DTHM, Wever H, Opperhuizen A. Influence of biotransformation on the accumulation of PCDDs from fly-ash in fish. 1989. *Chemosphere* 19, 1-6, 475-480.
- Skaar DR, Johnson BT, Jones JR, Huckins JN. 1981. Fate of Kepone and Mirex in a Model Aquatic Environment : Sediment, Fish, and Diet. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 38, 931-938.
- Sleep B.E. et McClure P.D., 2001. The effect of temperature on adsorption of organic compounds to soils. *Canadian Geotechnologie*, 38, 46-52.
- Södergren A. 1987. Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environ. Sci. & Technol.* 21, 855-859.
- Soine PJ, Blanke RV, Guzelian PS. 1982. Preferential binding of chlordécone to the protein and high density lipoprotein fractions of plasma from humans and other species. *J. Toxicol. Environ. Health* 9, 107-118.

- Soine PJ, Blanke RV, Schwartz CC. 1983. Chlordecone metabolism in the pig. *Toxicol. Lett.* 17, 1-2, 35-41.
- Sormunen AJ, Koistinen J, Leppänen MT, Kukkonen JVK. 2008. Desorption of sediment-associated polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, diphenyl ethers and hydroxydiphenyl ethers from contaminated sediment. *Chemosphere* 72 (1), 1-7.
- Sormunen AJ, Leppänen MT, Kukkonen JVK. 2008. Influence of sediment ingestion and exposure concentration on the bioavailable fraction of sediment-associated tetrachlorobiphenyl in oligochaetes. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 4, 854-863.
- Snegaroff J. 1977. Les résidus d'insecticides organochlorés dans les sols et les rivières de la région bananière de Guadeloupe. *Phytiatrie-Phytopharmacie*, 26, 251-258.
- Sterrett FS, Boss CA. 1977. Careless Kepone. *Environment*, 19 (2) 30-37.
- Strandberg B, Wagman N, Bergqvist PA, Haglund P, Rappe C. 1997. Semipermeable membrane devices as passive samplers to determine organochlorine pollutants in compost. *Environ. Sci. & Technol.* 31, 10, 2960-2965.
- Stuer-Lauridsen F, Pedersen F. 1997. On the influence of the polarity index of organic matter in predicting environmental sorption of chemicals. *Chemosphere* 35, 761-773.
- Sun HW, Li JG. 2005. Availability of pyrene in unaged and aged soils to earthworm uptake., butanol extraction, and SFE. *Water Air Soil Poll.* 166, 353-365.
- Sun H, Wang C, Huo C, Zhou Z. 2008. Semipermeable membrane device-assisted desorption of pyrene from soils and its relationship to bioavailability. *Environ. toxicol. chem.* 27, 1, 103-111.
- Swindell AL, Reid BJ. 2006. Comparison of selected non-exhaustive extraction techniques to assess PAH availability in dissimilar soils. *Chemosphere* 62, 1126-1134.
- Teo S, Vore M. 1990. Mirex exposure inhibits the uptake of 17 β -estradiol (β -D-glucuronide), taurocholate, and L-alanine into isolated rat hepatocytes. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 104, 3, 411-420.
- Thomann RV, Komlos J. 1999. Model of biota-sediment accumulation factor for polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 5, 1060-1068.
- Traina SJ, Spontak DA, Logan TJ. 1989. Effects of cations on complexation of naphthalene by water-soluble organic carbon. *J. Environ. Qual.* 18, 2, 221-227.
- Traina SJ, McAvoy DC, Versteeg DJ. 1996. Association of linear alkylbenzenesulfonates with dissolved humic substances and its effect on bioavailability, *Environ. Sci. & Technol.* 30, 1300-1309.
- Trimble TA, You J, Lydy MJ. 2008. Bioavailability of PCBs from field-collected sediments: Application of Tenax extraction and matrix-SPME techniques. *Chemosphere* 71 (2), 337-344.
- Tyler AO, Millward GE. 1996. Distribution and partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in the Humber Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin* 32 (5), pp. 397-403.
- US ATSDR., 1995. Toxicological profile for mirex and chlordécone. U.S. Department of health and human services : Disponible sur : <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp66-p.pdf>.
- Vacher L. 2004. Etude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens. Cas des estuaires de la Gironde et de la Seine. Bordeaux, Thèse de l'Université Bordeaux 1, 290pp.
- Van Den Heuvel H, Van Noort PCM. 2004. Removal of indigenous compounds to determine maximum capacities for adsorption of phenanthrene by sediments. *Chemosphere* 54 (6), 763-769.
- Van Noort, P.C.M., Cornelissen, G., Ten Hulscher, T.E.M., Belfoid, A. 2002 Influence of sorbate planarity on the magnitude of rapidly desorbing fractions of organic compounds in sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21 (11), pp. 2326-2330.
- Van Welie RTH, Van Dijck RGJM, Vermeulen NPE, Van Sittert NJ. 1992. Mercapturic acids, protein adducts, and DNA adducts as biomarkers of electrophilic chemicals. *Critical Reviews in Toxicology* 22 (5-6), pp. 271-306.
- Verrhiest G, Clement B, Blake G. 2001. Single and combined effects of sediment-associated PAHs on three species of freshwater macroinvertebrates *Ecotoxicology* 10, 363-372.
- Verweij F, Booij K, Satumalay K, van der Molen N, van der Oost R. 2004. Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp. *Chemosphere* 54, 11, 1675-1689.
- Vigano L, Farkas A, Guzzella L, Roscioli C, Erratico C. 2007. The accumulation levels of PAHs, PCBs and DDTs are related in an inverse way to the size of a benthic amphipod (*Echinogammarus stammeri* Karaman) in the River Po. *Sci. Tot. Env.* 373, 1, 131-145.
- Vrana B, Paschke A, Popp P. 2001. Polyaromatic hydrocarbon concentrations and patterns in sediments and surface water of the Mansfeld region, Saxony-Anhalt, Germany. *J. Environ. Mon.* 3, 6, 602-609.
- Vrana B, Popp P, Paschke A, Schürmann G. 2001. Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Anal. Chem.* 73, 21, 5191-5200.

- Walse C., Berg B., Sverdrup H., 1998. Review and synthesis of experimental data on organic matter decomposition with respect to the effect of temperature, poisture, and acidity. *Environmental Review*, 6, 25-40.
- Ward RS, Williams GM, Hills CC. 1996 Changes in major and trace components of landfill gas during subsurface migration. *Waste Management and Research* 14 (3), pp. 243-261.
- Warrington GE, Skogley EO. 1997. Plants and soil organisms take up only those nutrients (and other elements) that are available to them in the soil solution. WECSA Natural Resource Analysis. On-line Reference: Bioavailability. <http://www.wecsa/Refrence/soilsltn.htm>.
- Weber WJ, Huang W, LeBoeuf EJ. 1999. Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical end Engineering aspects*, 151, 167-179.
- Weston DP, Maruya KA. 2002. Predicting bioavailability and bioaccumulation with in vitro digestive fluid extraction. *Environ. Tox. Chem.* 21, 962-971.
- White KE. 2005. Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the aquatic environment. Thesis of the North Carolina State University. 250pp.
- Wiener M, Pittman KA, Stein V. 1976. Mirex kinetics in rhesus monkey: I. Disposition and excretion. *Drug Metab. Dispos.* 4, 3, 281-287.
- Winston JE, Anderson FE. 1971. Bioturbation of sediments in a northern temperate estuary. *Mar. Geol.* 10, 1, 39-49.
- Winston GW, DiGiulio RT. 1991. Prooxidant and antioxidant mechanisms in aquatic organisms. *Aquatic Toxicology* 19, 2, 137-161.
- Winget P, Cramer JC, Thruhlar D. 2000. Prediction of soil sorption coefficients using a universal solvation model. *Environmental science and technologie*, 34(22), 4733-4740.
- Woignier T. 2009. Relation entre la structure poreuse des argiles allophanes et la fixation de la chlorldécone dans les sols volcaniques. Lamentin, Pole de recherche agronomique de la Martinique (PRAM), 106pp.
- Xing B, Chen Z. 1999. Spectroscopic evidence for condensed domains in soil organic matter. *Soil Sci.* 164, 40-47.
- Xing B, McGill WB, Dudas MJ. 1994. Cross-correlation of polarity curves to predict partitioning coefficients of non-ionic organic contaminants. *Environ. Sci. & Technol.* 28, 1929-1933.
- Xu J, Wang P, Zhong X, Dai S, Sun H, Hao Y. 2006. Comparison of PAH and nonylphenol uptake by carp (*Cyprinus carpio*) and semipermeable membrane devices (SPMDs) from water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 77, 2, 211-218.
- Xu Y, Gan J, Wang Z, Spurlock F. 2008 Effect of aging on desorption kinetics of sediment-associated pyrethroids. *Environ. Toxicol. Chem.* 27 (6), 1293-1301.
- Yamaguchi H, Montani S, Tsutsumi H, Hamada K-I, Ueda N. 2003. Estimation of particulate organic carbon flux in relation to photosynthetic production in a shallow coastal area in the Seto Inland Sea. *Mar. Poll. Bull.* 47 (1-6), 18-24.
- Yeom IT, Ghosh MM, Cox CD, Ahn KH. 1996. Dissolution of polycyclic aromatic hydrocarbons from weathered contaminated soil. *Wat. Sci. Tech.* 34, 7-8, 335-342.
- Yin C & Hasset JP, 1989. Fugacity and phase distribution of mirex in Oswego river and lake Ontario waters. *Chemosphere*, 19(8/9), 1289-1296.
- You J, Pehkonen S, Landrum PF, Lydy MJ. 2007. Desorption of hydrophobic Compounds from laboratory-spiked sediments measured by tenax absorbent and matrix solid-phase microextraction. *Environmental Science and Technology* 41 (16), pp. 5672-5678.
- You J, Landrum PF, Trimble TA, Lydy MJ. 2007. Availability of polychlorinated biphenyls in field-contaminated sediment. *Environ. Toxicol. Chem.* 26 (9), 1940-1948.