UNIVERSITE BORDEAUX MONTAIGNE

École Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Détermination des mécanismes de transfert de pesticides organochlorés vers des Cucurbitacées et remédiation de sols agricoles contaminés en zone maraichère

Présentée et soutenue publiquement le 9 décembre 2022 par

Félix COLIN

Pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université Bordeaux Montaigne

Sous la direction de Grégory COHEN et Olivier ATTEIA

Soutenue le 9 décembre 2022, devant le jury composé de :

M.	Patrick HÖHENER	Pr., Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
M.	François LAURENT	Dr. d'État, INRAE Toulouse	Rapporteur
Mme.	Laure VIEUBLÉ-GONOD	MCF., INRA - AgroParisTech	Examinatrice
M.	Franck MAROT	Dr., ADEME	Examinateur
M.	Philippe CHÉRY	MCF., Bordeaux Sciences Agro	Invité
M.	Grégory COHEN	MCF., UMR EPOC 5805	co-Directeur scientifique
M.	Olivier ATTEIA	Pr., UMR EPOC 5805	Directeur de thèse

Résumé

La contamination des sols par des Pesticides OrganoChlorés (POC) est une problématique mondiale. Ces substances ont largement été utilisées dans l'agriculture en France entre les années 1950 et 1970. Parmi les POC, la dieldrine et les chlordanes sont considérés comme des Polluants Organiques Persistants (POP) depuis la convention de Stockholm en 2001 à cause de (i) leur toxicité, (ii) leur persistance dans l'environnement, (iii) leur capacité à s'accumuler dans les organismes vivants, et (iv) leur transport à longue distance. Aujourd'hui encore, des sols agricoles d'une zone maraichère péri-urbaine de 5 km^2 en région Nouvelle-Aquitaine sont contaminés par ces POP. Cette contamination engendre une imprégnation des végétaux, notamment les Cucurbitacées, dont les concentrations dépassent les Limites Maximales en Résidus (LMR) autorisées dans les produits de consommations, induisant des risques pour les consommateurs. Les objectifs de cette thèse sont de (i) caractériser la distribution spatiale de la contamination au sein de la zone d'étude et de comprendre ses liens avec les propriétés physico-chimiques des sols, (ii) tester à l'échelle du laboratoire 4 techniques physico-chimiques de remédiation des sols agricoles respectueuses des propriétés agronomiques et (iii) étudier les voies de transferts et de distribution des POC vers les Cucurbitacées selon les concentrations dans le sol et la croissance des plantes. Les résultats de ces travaux ont permis de mettre en évidence que la dieldrine est le POC majoritairement quantifié dans les sols. La distribution spatiale des POC est hétérogène à l'échelle de la zone d'étude mais présente une homogénéité à l'échelle des parcelles et la contamination se situe principalement (85 %) sur une profondeur de 40 cm. Une corrélation entre la contamination en dieldrine et la teneur en matière organique naturelle des sols a été mise en évidence. Parmi les 4 techniques de remédiation physico-chimiques des sols testées à l'échelle laboratoire, la dégradation au fer zéro valent et l'immobilisation par charbon actif sont très peu efficaces. En revanche, le traitement thermique à basse température (< 100 °C) et l'extraction au CO_2 supercritique induisent une diminution de la concentration en dieldrine de 85 % en quelques heures sans altérer la qualité agronomique des sols. Ces deux techniques sont donc prometteuses pour le traitement de sols agricoles contaminés en dieldrine mais davantage de validations sont nécessaires pour développer et optimiser ces processus. Enfin, le transfert de la dieldrine vers des *Cucurbita pepo* L. se fait majoritairement par absorption racinaire et transport vers les parties aériennes des plantes (tiges, feuilles, fleurs et fruits). Les concentrations dans les organes végétatifs augmentent de manière

presque linéaire en fonction de l'augmentation de la concentration dans le sol. Pour les organes reproducteurs, cette relation n'est pas linéaire et il semble que lorsqu'un seuil de contamination dans le sol soit atteint, la concentration dans ces organes se stabilise. De plus, le fruit présente une différence de contamination entre ses tissus, avec la peau plus concentrée en dieldrine que la pulpe. Les résultats des expériences montrent également que la distribution de la contamination au sein des organes est primordiale pour le phytomanagement de cette contamination.

Mots clés : Pesticides organochlorés, Polluant organique persistant, Dieldrine, LMR, Matière organique naturelle, Techniques de remédiation physico-chimiques, Traitement thermique basse température, Extraction au CO_2 supercritique, *Cucurbita pepo* L., Absorption racinaire.

Abstract

Soil contamination by Organochlorine Pesticides (OCPs) is a worldwide problem. These substances were widely used in agriculture in France between the 1950s and the 1970s. Among the POC, Dieldrin and Chlordanes are considered as Persistent Organic Pollutants (POPs) since the Stockholm Convention in 2001 because of (i) their toxicity, (ii) their persistence in the environment, (iii) their ability to accumulate in living organisms, and (iv) their long-range transport. Nowadays, the agricultural soils of a peri-urban vegetable-growing area of 5 km2 in the Nouvelle-Aquitaine region are still contaminated by these POPs. This soil contamination leads to the impregnation of plants, particularly Cucurbitaceae, with concentrations exceeding the authorised Maximum Residue Limits (MRLs), thus posing risks to consumers. The objectives of this thesis are therefore (i) to characterise the spatial distribution of the contamination within the study area and understand its links with the physico-chemical properties of the soil, (ii) to test on a laboratory scale 4 physico-chemical remediation techniques for agricultural soils that respect agronomic properties and (iii) to study the transfer pathways and distribution of POC to Cucurbitaceous according to the concentrations in the soil and plant growth. The results of this work showed that Dieldrin is the most quantified POC in the soils. The spatial distribution of this OCP is heterogeneous at the scale of the study area but presents a homogeneity at the scale of the plots and the contamination is mainly located (85 %) at shallow depth (< 40 cm). A correlation between Dieldrin contamination and the soil organic matter (SOM) content was found. Among the 4 physico-chemical soil remediation techniques tested on a laboratory scale, zero valent iron (ZVI) degradation and activated carbon immobilisation were not very effective. On the other hand, very low-temperature thermal treatment (VLTTT) (< 100 °C) and supercritical fluid extraction (SFE) with CO_2 lead to a decrease in Dieldrin concentration of 85 % in a few hours without altering the agronomic quality of the soil. These two techniques are therefore promising for the treatment of Dieldrin-contaminated agricultural soils, but more validation are required to develop and optimise these processes. Finally, the transfer of Dieldrin to Cucurbita pepo L. is mainly by root uptake and transport to the aerial parts of the plants (stems, leaves, flowers and fruits). The concentrations in the vegetative organs increase almost linearly with soil concentration. For the reproductive organs, this relationship is not linear and it seems that when a contamination threshold in the soil is reached, the concentration in these organs stabilises. Furthermore, the fruit shows a difference in contamination

between its tissues, with the skin being more concentrated in Dieldrin than the flesh. The results of the experiments also show that the distribution of the contamination within the organs is crucial for the phytomanagement of this contamination.

Keywords: Organochlorine pesticides, Persistent organic pollutant, Dieldrin, MRL, Soil organic matter, Physico-chemical remediation techniques, Low temperature thermal treatment, Supercritical fluid extraction with CO_2, *Cucurbita pepo* L., Root absorption.

Remerciements

Et voilà, après 3 ans, 9 mois, 6 jours, 5 heures, 38 minutes et 47 secondes, ce manuscrit de thèse est enfin terminé ! Ce n'est pas sans peine que ces travaux de doctorat ont été conduits, avec : le déménagement des labos n°1, le COVID et son premier confinement, le deuxième confinement, l'incendie au B18 et le déménagement des labos « Le retour », je pense que les lobbies des pesticides ne voulaient pas que mes recherches voient le jour, raté !

En premier, je souhaiterais remercier l'ensemble des membres du Jury : Patrick HÖHENER et François LAURENT pour me faire l'honneur d'être rapporteurs de ce travail ; Laure VIEUBLÉ-GONOD et Franck MAROT pour avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examinateurs ; et Philippe CHÉRY d'avoir accepté l'invitation à la soutenance.

Je tiens remercier particulièrement mes directeurs de thèse : Olivier (celui qui a l'HDR mais pas assez de temps pour suivre toutes les recherches seconde après seconde) et Grégory (celui qui n'a pas encore l'HDR mais qui m'a méticuleusement accompagné tout au long de ce travail). Ils ont su trouver les solutions pour me faire progresser (même si je n'ai pas toujours été facile ou attentif), c'est grâce à leur patience et leurs conseils si j'en suis là aujourd'hui, un grand MERCI à vous 2.

À toutes les personnes que j'ai rencontrées à la Direction de la Nature au sein de Bordeaux Métropole (Ronja, Élise, Catherine, Fabienne, Sophie, StéphanieS, Marion, Céline, Yves, Alain et Renaud) merci pour votre accueil.

Merci également à l'ensemble du personnel de l'ENSEGID à qui je tire mon chapeau pour m'avoir supporté 3 ans durant le cursus ingénieur et 3 ans, 9 mois, … (c'est bon, on a compris) supplémentaires pendant ma thèse. Merci pour l'ambiance que vous faites vivre dans le nouveau bâtiment comme dans l'ancien. Puisse cet esprit familial, convivial et toujours dans la bonne humeur perdurer le plus longtemps possible.

Je tiens à remercier Fabienne, Sophie et Raph qui m'ont accompagné durant les comités de suivi de thèse, merci pour votre écoute et votre soutien.

Merci à mes camarades « petites mains » de la recherche à savoir les doctorants et post-doctorants du labo, qui permettent de faire fonctionner la machine. J'apporte une attention particulière à mes deux grandes sœurs, Isa et Marie-Cécile avec qui j'ai pu

partager moult bières. Ne vous en faites pas, petit frère Féfé sera toujours là pour vous ramener en lieu sûr après les soirées trop arrosées !

Marian, l'homme à tout faire du labo, merci pour ton aide et tes conseils sur les différentes manips mais surtout pour les ateliers réparations de Saxo-flamme. Merci également pour ton abnégation sans faille à rappeler à chaque nouvel arrivant d'apporter son gâteau de bienvenue.

Mes colloques de bureau : Jérémy (Jéjé, Mr Porc, ou encore Gros Bâtard n°2) et Thibault (Titi, PorciDong ou simplement Duteil), vous avec qui j'ai partagé tant de choses, dans les vieux locaux du B18 comme dans le nouveau bâtiment, MERCI. Merci d'être des potes relous, des gamins insupportables qui s'insultent tels des élèves de 5ème B, des connaissances que personne ne voudrait avoir dans son entourage tellement vous êtes bêtes, mais SURTOUT, mes amis. Compagnons des 400 coups, de Darts, de pétanque, et d'apéritif, je crois qu'à nous 3 on fait une belle équipe de zouaves.

À mes Ami(e)s, avec un grand « A ». Ceux que j'ai rencontré depuis le lycée jusqu'à maintenant. Ceux qui compte énormément pour moi et qui seront, je l'espère, toujours là : Hugo, Loïc, Solenne, Rémi, Valentine, Marie, Louise, Paul, Bertrand, Pantxi, Hugo, Benjamin, Maéva, Clément, Loïs, Aude, Magali, Thomas, Hiba, Axel, Théo, Cass ……. Et ceux que je m'excuse d'oublier, c'est pas contre vous ☹

Lawra, je pense sincèrement qu'il n'y en a qu'une comme toi et c'est déjà pas mal ! Merci pour ton soutien, tes conseils et tes relectures durant cette dernière année. Merci beaucoup pour m'avoir permis de m'échapper du quotidien quand j'en avais besoin et pour les diverses expressions/chansons/images qui sont désormais gravées à jamais dans ma tête et qui reviendront en boucle, OH PHOOQUE !

Merci à la famille étendue, composée ou recomposée du Grand-Est, que je ne vois pas souvent mais avec qui j'aime partager les retrouvailles annuelles qui me font le plus grand bien ! Mes parents, Armelle et Christian, merci de m'avoir toujours soutenu pendant ces années de thèse et pendant les 27 précédentes aussi !! Rappelons quand même que sans vous tout ça n'aurait pas existé.

Je voudrais terminer ces remerciements par mes 2 frères, le grand (Marius, alias Us) et le petit (Lilian alias Yiyan). Merci d'être là pour moi, et je sais qu'avec vous, quoiqu'il arrive, dès qu'on se parle ou qu'on se voit (et j'aimerais que ce soit plus souvent) il se passe des moments incroyables ! Même séparés au 3 coins de la France on arrive toujours

à faire les mêmes blagues, sur les mêmes timings, avec les mêmes intonations et quand même rire aux éclats. Je crois que ça ne s'explique pas, c'est dans le sang, OUUUUH BAH MA FOI OUI !!

Après ces paragraphes, qui seront probablement les seuls que la majorité des gens se donneront la peine de lire (parce que faut pas déconner, ça reste le plus drôle), un peu de « science ». Je te souhaite donc à toi, lecteur avide de connaissances sur la grande famille des courges vertes, une bonne lecture. Allez bisous hein !!

Sommaire

Résumé iii
Abstract v
Remerciements vii
Sommaire xi
Liste des abréviations xv
Liste des figures xvii
Liste des tableaux xix
Chapitre 1. 1
Introduction générale 1
1.1. Contexte général 2
1.2. Contexte de l'étude 3
1.3. Les pesticides 9
1.3.1. Description générale 9
1.3.2. Les pesticides organochlorés (POC) 9
1.4. Contamination des sols par les POC 15
1.4.1. Origine de la contamination 15
1.4.2. Devenir des POC dans les sols 16
1.4.3. Influence des propriétés physico-chimiques des sols 20
1.4.4. Influence des facteurs anthropiques 22
1.5. Remédiation des sols 25
1.5.1. Généralités 25
1.5.2. Dégradation au ZVI 26
1.5.3. Immobilisation par charbons actifs (CA) 29
1.5.4. Traitement thermique 31
1.5.5. Extraction au fluide supercritique 33
1.6. Contamination des végétaux par les POC 37
1.6.1. Généralités 37
1.6.2. Le cas particulier des Cucurbitacées 37
1.7. Objectifs de la thèse 43
Chapitre 2. 45
Contaminations en POC des sols de la zone d'étude 45
2.1. Introduction 46
2.2. Matériels et méthodes 47
2.2.1. Stratégie d'échantillonnage 47

2.2.2. Prélèvements des sols 48
2.2.3. Description pédologique 48
2.2.4. Extraction des pesticides 50
2.2.5. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) 51
2.2.6. Identification et quantification des pesticides 52
2.2.7. Propriétés physico-chimique des sols 57
2.3. Résultats 59
2.3.1. Contamination en dieldrine des sols 59
2.3.2. Quantification des autres POC étudiés 69
2.4. Discussions 70
2.4.1. Les chlordanes 70
2.4.2. L'aldrine 71
2.5. Conclusions 72
Annexes 75
Chapitre 3. 87
Décontamination des sols agricoles par traitements physico-chimiques 87
3.1. Introduction 88
3.2. Matériels et méthodes 91
3.2.1. Prélèvement du sol initial 91
3.2.2. Efficacité des traitements et modèles cinétiques 91
3.2.3. Dégradation au fer zéro valent (ZVI) 92
3.2.4. Immobilisation par charbons actifs (CA) 93
3.2.5. Traitement thermique à basse température (VLTTT) 95
3.2.6. Extraction au CO_2 supercritique (SFE) 97
3.2.7. Impact des traitements sur certains paramètres agronomiques du sol 100
3.2.8. Détermination des coûts financiers 100
3.3. Résultats et discussions 102
3.3.1. Dégradation au ZVI 102
3.3.2. Immobilisation par CA 105
3.3.3. Traitement thermique à basse température 109
3.3.4. Extraction au CO_2 supercritique 115
3.3.5. Impact des traitements sur les propriétés chimiques du sol 122
3.3.6. Analyses des coûts financiers 123
3.3.7. Valorisation des travaux 124
3.4. Conclusion 125

Annexes 127
Chapitre 4. 147
Transfert et distribution de la dieldrine dans les Cucurbitacées 147
4.1. Introduction 148
4.2. Matériels et méthodes 151
4.2.1. Préparation du sol, mise en place et entretien des cultures 151
4.2.2. Extraction des pesticides 155
4.2.3. Validation du protocole sur la matrice fraiche 158
4.2.4. Analyses des données et statistiques 158
4.3. Résultats 160
4.3.1. Distribution de la dieldrine dans les organes de *C. pepo* L. 'Allegria' 160
4.3.2. Distribution de la dieldrine dans les organes de *C. pepo* L. 'Gold Rush' 179
4.3.3. Croissance de *C. pepo* L. 'Orélia' cultivées sur sol décontaminé par VLTTT 184
4.4. Discussion 186
4.4.1. Comparaison des résultats entre les variétés 'Allegria' et 'Gold Rush' 186
4.4.2. Croissance des *C. pepo* L 'Orélia' cultivées sur sol décontaminé par VLTTT 189
4.5. Conclusion 191
Annexes 193
Chapitre 5. 197
Discussion générale et perspectives 197
5.1. Synthèse des travaux 198
5.2. Capacité d'extraction du protocole mis en place 200
5.3. Distribution des contaminations en POC dans les sols 201
5.4. Décontamination des sols agricoles 203
5.5. Transfert des POC vers les Cucurbitacées et phytomanagement de la contamination 205
Conclusion générale 209
Références 213

Liste des abréviations

AA : Acide acétique

CA : Charbon actif

COFRAC : Comité français d'accréditation

DCM : Dichlorométhane

DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane

DRAAF : Direction Régionale de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt

EDTA : Éthylènediaminetétraacétique

EI : Étalon interne

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

HCH : Hexachlorocyclohexane

LD : Limite de Détection

LQ : Limite de Quantification

LMR : Limite Maximale en Résidus

MLPs : *Major latex-like proteins*

MON : Matière organique naturelle

NIST : *National Institute of Standards and Technology*

PCB : Polychlorobiphényle

PEANP : Périmètre de protection et de mise en valeur des Espaces Agricoles et Naturels Périurbains

POC : Pesticide organochloré

POP : Polluant Organique Persistant

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

Rpm : Rotation par minute

SA : Sulfate d'Aluminium

SFE : Extraction par fluide supercritique

SRAL : Service Régional de l'Alimentation

VLTTT : Traitement thermique à basse température

VME : Valeur maximale d'exposition

ZVI : Fer zéro valent

Liste des figures

Figure 1.1 : Localisation du PEANP des Jalles 3
Figure 1.2 : Occupation des sols de la métropole bordelaise 5
Figure 1.3 : Photographie aérienne du PEANP des Jalles 6
Figure 1.4 : Répartition de l'occupation des sols du PEANP des Jalles 7
Figure 1.5 : Délimitation des zones du PEANP des Jalles 7
Figure 1.6 : Formule topologique de la dieldrine 11
Figure 1.7 : Formule topologique du chlordane 12
Figure 1.8 : Distribution des pesticides sur les zones ciblées et non ciblées 16
Figure 1.9 : Diagramme conceptuel de l'évolution des concentrations en contaminants dans le temps 17
Figure 1.10 : Schéma conceptuel des interactions entre les contaminants organiques et les constituants du sols lors de l'effet de vieillissement 19
Figure 1.11 : Facteurs naturels influençant le devenir des POC dans le sol 20
Figure 1.12 : Réaction du ZVI avec différents contaminants 27
Figure 1.13 : Choix du type de biochars ou CA à utiliser selon le type de contaminant 29
Figure 1.14 : Types de traitements thermiques selon la température et effet sur les propriétés du sol 32
Figure 1.15 : Diagramme de phase du CO_2 34
Figure 1.16 : Absorption et accumulation des contaminants organiques par les Cucurbitacées 38
Figure 1.17 : Mécanismes de désorption et d'absorption des contaminants organiques par les racines de Cucurbitacées 39

Figure 2.1 : Séparation des phases solides et liquides après centrifugation 51
Figure 2.2 : Chromatogramme du standard EPA 505 53
Figure 2.3 : Schématisation de l'utilisation des droites d'étalonnage 54
Figure 2.4 : Schématisation de l'utilisation des droites d'étalonnage corrigées par l'étalonnage interne 56

Figure 3.1 : Échantillons de sol utilisés pour les expériences de décontamination 91
Figure 3.2 : Types de CA utilisés pour la technique d'immobilisation 93
Figure 3.3 : Protocole de sorption de la dieldrine sur les CA dans une solution d'heptane 94
Figure 3.4 : Dispositif expérimental utilisé pour la série **VLTTT-4** 97
Figure 3.5 : Ratios de concentration en dieldrine lors de la dégradation au ZVI, ZVI-AA et ZVI-SA en fonction du temps 103
Figure 3.6 : Ratios de concentrations en dieldrine dans l'heptane après l'ajout de CA (DARCO, ORBO et GAC) en fonction du temps et cinétique associée 106
Figure 3.7 : Ratios de concentrations en dieldrine lors de l'immobilisation par CA 107
Figure 3.8 : Schéma conceptuel de l'immobilisation par CA avec ou sans solvant de désorption 109

Figure 3.9 : Ratios de concentration en dieldrine pour les séries **VLTTT-1** et **VLTTT-2** en fonction du temps. Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs standard (N = 3). Le hachuré gris correspond à l'hétérogénéité du sol initial. 110
Figure 3.10 : Ratios de concentration en dieldrine pour la série **VLTTT-3**. Les barres d'erreur correspondent aux erreurs standards (N = 3). SG : sables grossiers, SF : sables fins et A&L : argiles & limons. Le hachuré gris correspond à l'hétérogénéité du sol initial. 113
Figure 3.11 : Ratio de concentration en dieldrine pour la série **VLTTT-4.** Les barres d'erreur correspondent aux erreurs standards (N = 3). 115
Figure 3.12 : Ratios de concentrations en dieldrine en fonction du temps pour la série **CO_2-3**. Les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types analytiques. 118
Figure 3.13 : Concentration en dieldrine calculée dans le CO_2 en fonction du temps de séjour du CO_2 dans le réacteur (les barres d'erreur correspondent aux écart-types analytiques) 119

Figure 4.1 : Préparation et présentation du gradient de concentration en dieldrine dans le sol pour les 2 variétés de C. pepo L. 152
Figure 4.2 : Photographie de fleurs de C. pepo L. femelle et mâle 154
Figure 4.3 : Plant de courgette récolté, nettoyage et découpage du plant en différents organes 156
Figure 4.4 : Résultats de l'expérience 1 pour les organes végétatifs de la variété 'Gold Rush' en fonction de la concentration du sol 180
Figure 4.5 : Distribution de la dieldrine dans les organes reproducteurs de la variété 'Gold Rush' en fonction de la concentration dans le sol. 181
Figure 4.6 : BCF des tiges, racines, feuilles et fleurs de 'Gold Rush' en fonction de la concentration dans le sol 182
Figure 4.7 : Distribution de la Dieldrine dans la peau et la pulpe des fruits de 'Gold Rush'. 183
Figure 4.8 : Biomasse des différents organes pour la variété 'Orélia' en fonction du type de sol (décontaminé ou non) 184
Figure 4.9 : Concentration en dieldrine dans les différents organes pour la variété 'Orélia' en fonction du type de sol 185
Figure 4.10 : Compraison des concentrations en dieldrine dans les organes végétatifs et reproducteurs de C.pepo L. 'Allegria' et 'Gold Rush' 187

Figure 5.1 : Schéma de synthèse des investigations menées durant ces travaux de thèse 199
Figure 5.2 : Schéma conceptuel de la remobilisation de la dieldrine dans les sols agricoles 206

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Propriétés physico-chimiques de la dieldrine 12
Tableau 1-2 : Propriétés physico-chimiques du chlordane (..... 13

Tableau 2-1 : Synthèse des étapes des protocoles d'extraction et d'analyses des POC dans le sol 57
Tableau 2-2 : Données de concentration dans les sols pour tous les POC analysés 69

Tableau 3-1 : Traitements thermiques des sols 96
Tableau 3-2 : Traitements des sols par SFE au CO_2 98
Tableau 3-3 : Surfaces spécifiques des CA et leur taille de mailles. 105
Tableau 3-4 : Résultats de la série **CO_2-1** 116
Tableau 3-5 : Résultats de la série **CO_2-2** 116
Tableau 3-6 : Résultats de la série **CO_2-5** 121
Tableau 3-7 : Propriétés chimiques des sols avant et après traitement 122
Tableau 3-8 : Coûts des traitements pour une tonne de sol et à l'hectare. 123

Tableau 4-1 : Synthèse des conditions d'expérimentations pour les 4 expériences de culture de C. pepo L. 155
Tableau 4-2 : Synthèse des étapes des protocoles d'extraction et d'analyses des POC dans les matrices végétales sèches et fraiches. 158

Chapitre 1.

Introduction générale

1.1. Contexte général

Apparue il y a près de dix mille ans, l'agriculture est un processus par lequel l'être humain aménage et contrôle son environnement afin de produire de la nourriture d'origine animale ou végétale. Pour répondre à ce besoin essentiel, diverses technologies ont été inventées au cours des siècles : outils agraires manuels, mécanisation, fertilisation, sélection de variétés ou encore usage de produits phytosanitaires. Toutes ces découvertes et innovations se sont faites progressivement au cours du temps et à travers plusieurs révolutions agricoles.

À la sortie de la seconde guerre mondiale, les progrès considérables de la chimie industrielle ont permis de synthétiser de nouveaux produits phytosanitaires, notamment des pesticides, pour protéger les cultures des organismes nuisibles. L'utilisation intensive de ces produits de synthèse dans l'agriculture moderne (Bernardes *et al.*, 2015; Castelo-Grande *et al.*, 2010; Jayashree et Vasudevan, 2007) a permis d'augmenter significativement la production agricole mondiale afin de répondre à une demande de nourriture qui ne cesse de croitre (Bourguet et Guillemaud, 2016; Morillo et Villaverde, 2017).

Cependant, les applications régulières de ces pesticides dans le domaine agricole et durant plusieurs décennies ont laissé une trace permanente dans les sols (Gavrilescu, 2005; Jayashree et Vasudevan, 2007; Thakur et Pathania, 2020). En effet, il n'est pas rare de trouver, aujourd'hui encore, des sols agricoles contaminés par des Pesticides OrganoChlorés (POC) par exemple, malgré des interdictions ou restrictions d'utilisation de ces substances depuis la fin des années 1970. Ces molécules conçues pour éliminer les insectes nuisibles résistent aux dégradations biologiques naturelles et imprègnent les sols en y persistant pendant plusieurs dizaines d'année (Chopra *et al.*, 2011). De plus, ces substances nocives pour l'Environnement et l'Homme se retrouvent parfois dans certains végétaux, principalement les Cucurbitacées, destinées à la consommation humaine (Donnarumma *et al.*, 2009; Hashimoto, 2005; Otani *et al.*, 2007).

En 2015, la détection de deux POC (dieldrine et chlordane) dans des légumes provenant d'une zone maraichère en région Nouvelle-Aquitaine a semé un doute et les mesures de précaution mise en place (autocontrôle libératoires des lots) par la préfecture de Gironde pénalisent la commercialisation des productions et met en péril la viabilité des exploitations agricoles.

1.2. Contexte de l'étude

La Nouvelle-Aquitaine est la 1ère région agricole de France avec 64000 exploitations recensées en 2020 et une grande diversité de productions (fruits, légumes, vins, viandes, lait, céréales) (Agreste, 2021). Le territoire agricole concerné par ces problèmes de contamination se situe dans le Périmètre de protection et de mise en valeur des Espaces Agricoles et Naturels Périurbains (PEANP) des Jalles créé en 2012 au sein de la métropole de Bordeaux, dans le département de la Gironde (33). Ce PEANP, de plus de 740 ha, s'étend d'Est en Ouest sur 7 km et regroupe les communes de Blanquefort, Bruges, Eysines, Le Taillan-Médoc, Le Haillan et Saint-Médard en Jalles (Figure 1.1).

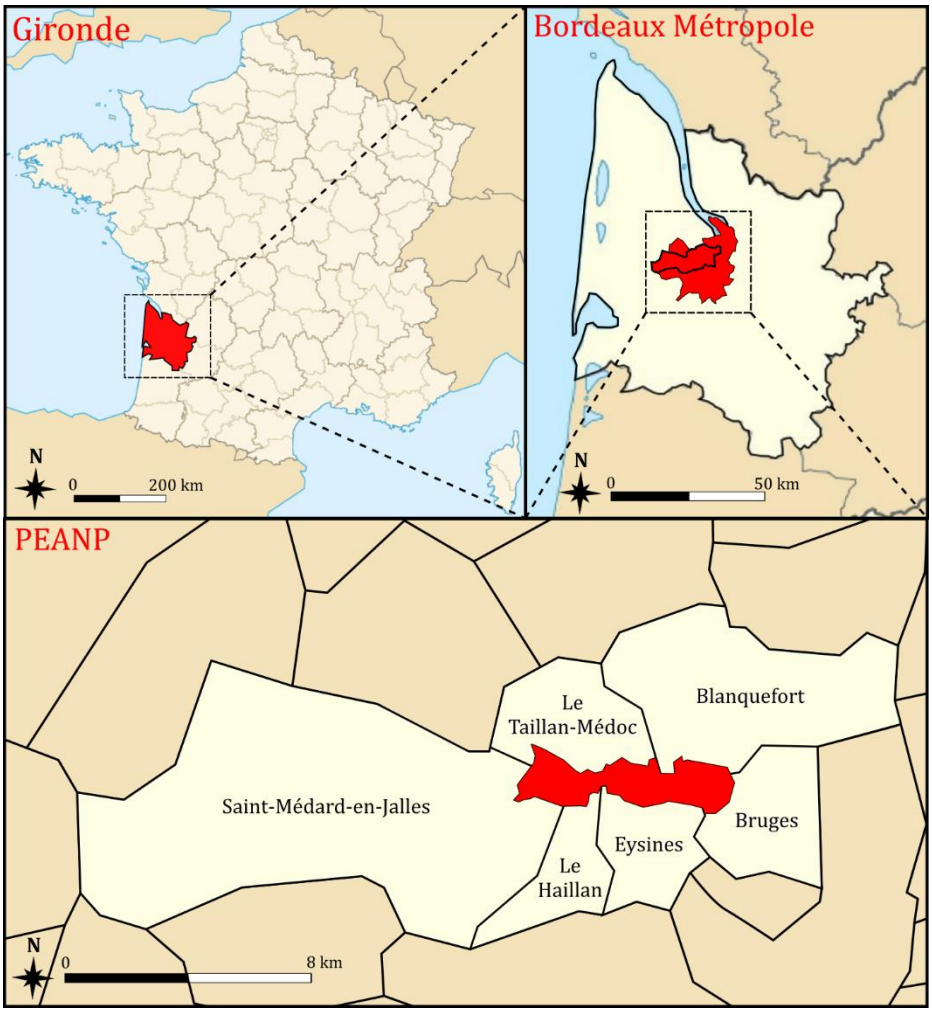


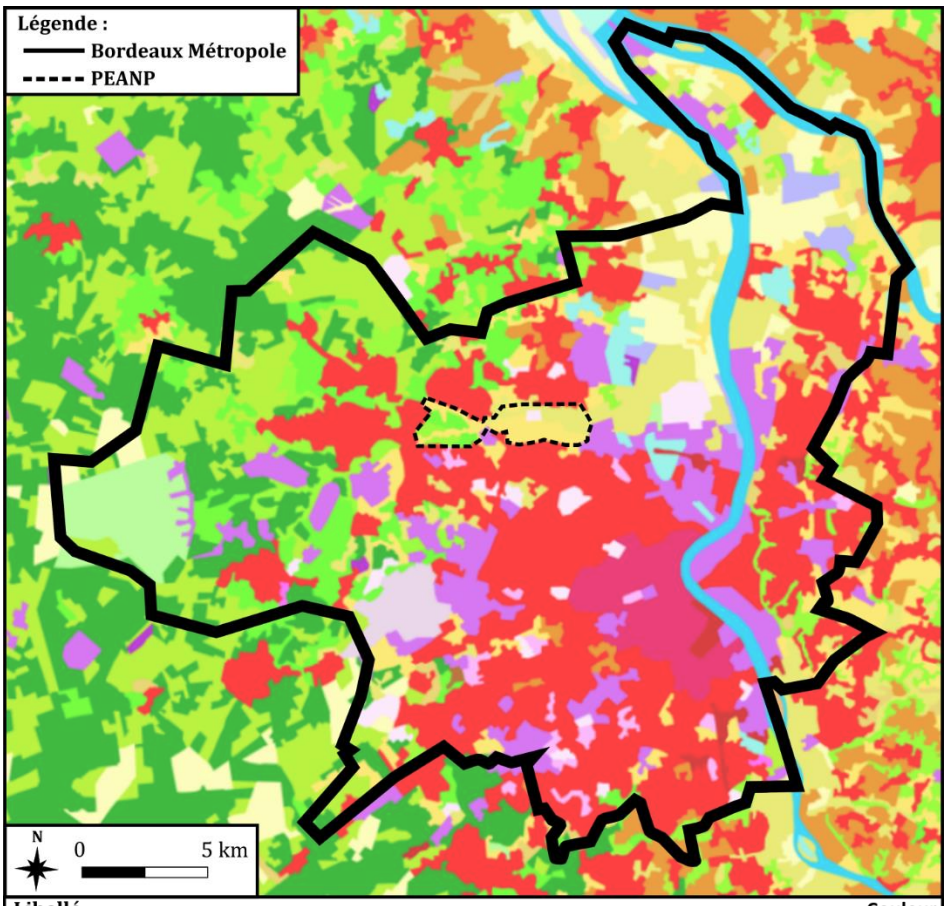
Figure 1.1 : Localisation du PEANP des Jalles

En créant ce PEANP, le Département de la Gironde s'est donné pour mission de préserver de manière pérenne les vocations agricoles et environnementales de ce territoire. Il est doté d'un programme d'action mené sur 10 ans (2015-2025), animé par Bordeaux Métropole et découpé en 3 axes principaux qui sont (i) maintenir une agriculture dynamique et respectueuse de l'environnement, (ii) protéger et restaurer les richesses naturelles du site et (iii) dialoguer, valoriser et animer le territoire. Ces 3 axes

sont eux-mêmes déclinés en 9 objectifs qui s'inscrivent dans les politiques départementales concernant la maîtrise du foncier, la valorisation des productions agricoles, la préservation de l'eau et de la biodiversité (Department de Gironde, 2015). Ce programme d'action multi-partenarial permet également de rassembler tous les acteurs du territoire : exploitants, propriétaires fonciers, collectivités territoriales, État, gestionnaires, association de protection de la nature, etc. afin d'échanger et de mettre en place des solutions. De plus, cet espace riche en biodiversité et espèces protégées est classé au niveau européen en zone Natura 2000 pour sa majeure partie.

Depuis plus d'une centaine d'années, l'activité économique principale de ce territoire est la culture maraichère grâce aux sols propices à ce type d'agriculture et où l'eau était gérée par un chevelu de fossés d'irrigations. Aujourd'hui encore, une quarantaine d'exploitants y cultivent diverses variétés de légumes, dont les Cucurbitacées, culture locale traditionnelle. Cette zone agricole péri-urbaine au cœur du tissu urbain bordelais est un véritable atout pour l'approvisionnement de la population en produits locaux et favorise les circuits courts (ventes directes, AMAP).

Lorsque l'on regarde l'occupation des sols sur la métropole bordelaise à l'aide de la base de données du CORINE Land Cover (Figure 1.2), on s'aperçoit que le PEANP est une véritable enclave agricole au cœur du tissu urbain. En effet, au Sud du PEANP, la grande majorité des sols est occupée par le tissu urbain (continu ou discontinu), des zones industrielles ou commerciales et des installations publiques (en rouge et violet sur la figure). À l'Ouest du PEANP se trouve une majorité de végétations, principalement des forêts de feuillus, conifères ou mélangées (en vert sur la figure). Au Nord-Est du PEANP, les sols sont majoritairement des terres arables, des prairies et autres surfaces toujours en herbe à usage agricoles (en jaune sur la figure) et du tissu urbain discontinu. Le PEANP quant à lui est constitué de forêt de feuillus, de systèmes culturaux et parcellaires complexes, de prairies et de surface en herbe destinées aux usages agricoles.



Libellé	Couleur
Tissu urbain continu	
Tissu urbain discontinu	
Zones industrielles ou commerciales et installations publiques	
Réseaux routier et ferroviaire et espaces associés	
Zones portuaires	
Aéroports	
Extraction de matériaux	
Décharges	
Chantiers	
Espaces verts urbains	
Equipements sportifs et de loisirs	
Terres arables hors périmètres d'irrigation	
Périmètres irrigués en permanence	
Rizières	
Vignobles	
Vergers et petits fruits	
Prairies et autres surfaces toujours en herbe à usage agricole	
Cultures annuelles associées à des cultures permanentes	
Systèmes culturaux et parcellaires complexes	
Surfaces essentiellement agricoles, interrompues par des espaces naturels importants	
Territoires agroforestiers	
Forêts de feuillus	
Forêts de conifères	
Forêts mélangées	
Pelouses et pâturages naturels	
Landes et broussailles	
Végétation sclérophylle	
Forêt et végétation arbustive en mutation	
Marais intérieurs	
Cours et voies d'eau	
Plans d'eau	
Estuaires	

Figure 1.2 : Occupation des sols de la métropole bordelaise (d'après les données du CORINE Land Cover 2018).

Caractérisation de la zone d'étude

Au sein du PEANP des Jalles, une catégorisation de l'occupation des sols à l'échelle des parcelles cadastrales a été réalisée en étudiant une photographie aérienne de 2016 (Figure 1.3) et par des observations de terrain. Les sols du PEANP des Jalles ont été classés dans six catégories : Boisement, Maraîchage, Habitation, Prairie, Incertitudes et Autres. La catégorie « Incertitudes » regroupe des parcelles pour lesquelles un doute persiste quant à leur utilisation au moment de l'étude ; et la catégorie « Autres » regroupe les friches, les pâturages pour chevaux, les jardins partagés, etc.

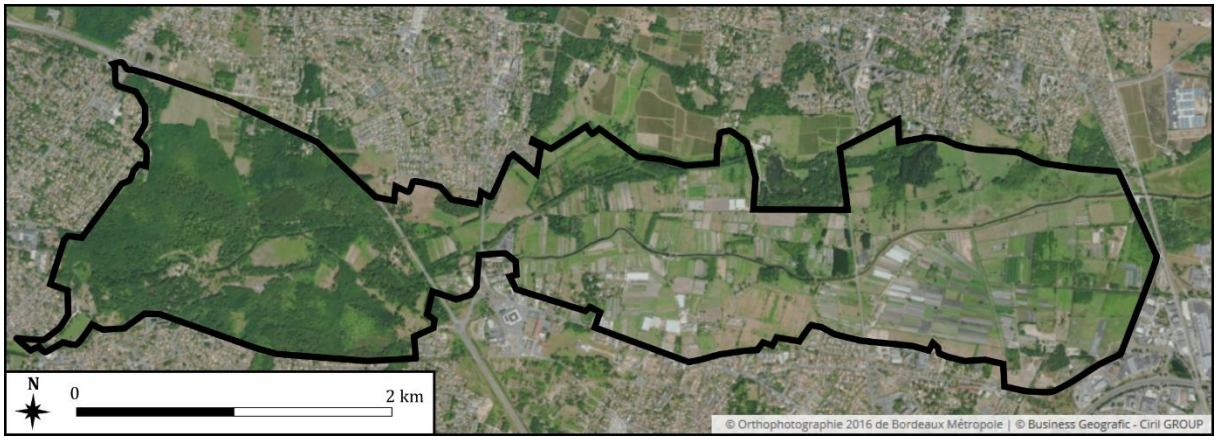


Figure 1.3 : Photographie aérienne du PEANP des Jalles (Base de données de Bordeaux Métropole)

Parmi ces six catégories, le Boisement et le Maraîchage représentent plus de la moitié de la surface totale du PEANP des Jalles, occupant 39 et 24 % de la zone d'étude, respectivement. La catégorie « Autres » couvre 20 % de l'emprise au sol, suivie des prairies avec 11 % et enfin les habitations et la catégorie « Incertitudes » avec 3 % chacune (Figure 1.4).

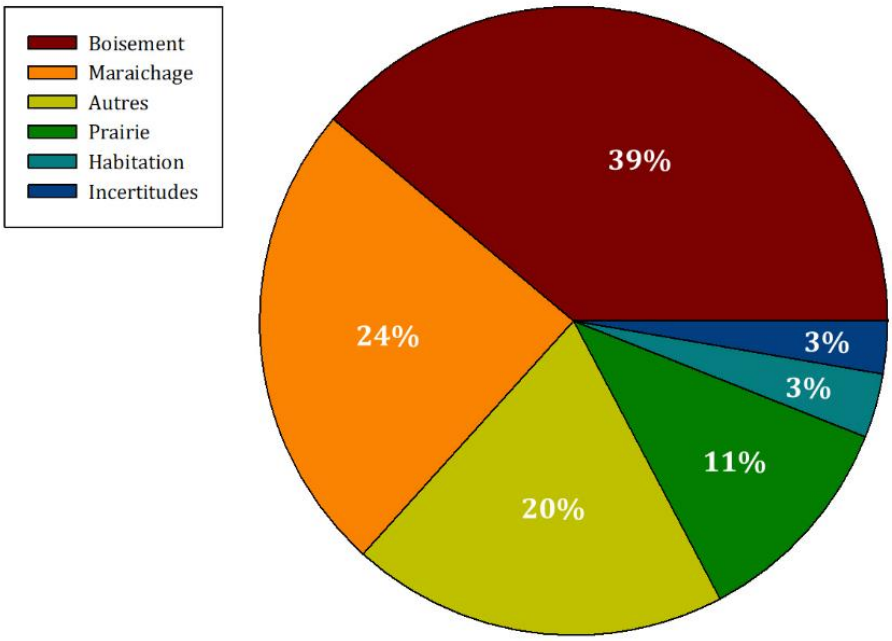


Figure 1.4 : Répartition de l'occupation des sols du PEANP des Jalles

La surface boisée est la plus étendue avec 288 ha répartis sur 241 parcelles cadastrales. Les forêts sont situées principalement dans la partie Ouest du PEANP (Figure 1.5). La surface maraîchère occupe quant à elle environ 180 ha du PEANP répartis sur 169 parcelles cadastrales, avec des parcelles présentant une surface moyenne d'environ un hectare. Il faut noter que les surfaces de culture réelles ne sont pas toujours strictement équivalentes aux parcelles cadastrales. En effet, certaines parcelles cadastrales ne sont exploitées que sur une partie de leur surface et inversement, des petites parcelles cadastrales accolées peuvent parfois former un unique champ de culture. Les travaux de thèse se sont donc concentrés sur la partie Est du PEANP des Jalles : la vallée maraichère. Dans le reste du manuscrit le terme de « zone d'étude » fera uniquement référence à cette vallée maraichère.

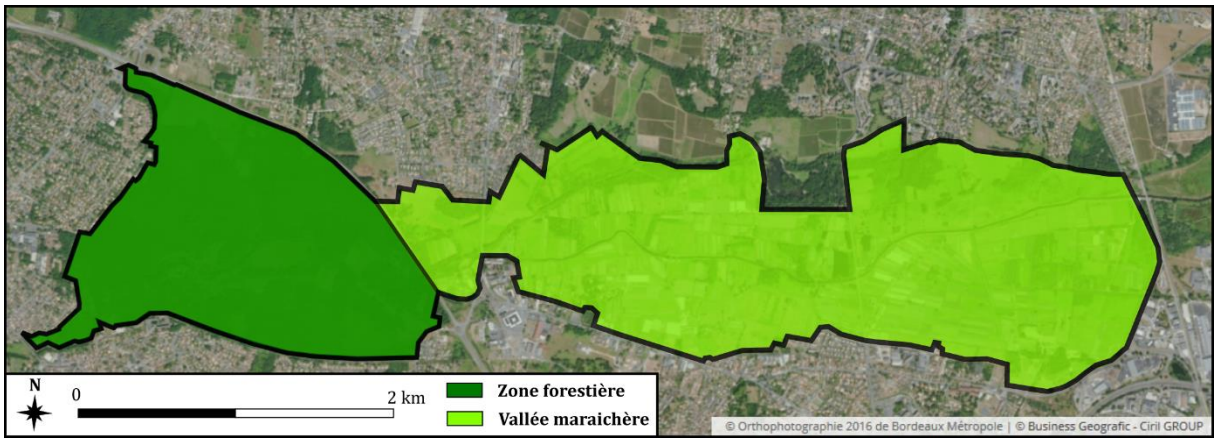


Figure 1.5 : Délimitation des zones du PEANP des Jalles

Historique récent

En 2015, des contrôles ont été effectués par les services de l'État dans le cadre de la surveillance des produits phytosanitaires dans les fruits et légumes. Les analyses ont mis en évidence des concentrations en POC supérieures aux limites maximales en résidus (LMR) autorisées par les normes européennes dans des Cucurbitacées provenant de la vallée maraichère. Les deux principaux pesticides mis en cause sont la dieldrine et les chlordanes.

En 2016, les sols de 34 exploitations agricoles du PEANP des Jalles ont été analysés par le Service Régional de l'Alimentation (SRAL) sous la supervision de la Direction Régionale de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt (DRAAF). Les résultats issus de ces analyses ont mis en évidence une contamination en dieldrine et en chlordanes dans les sols. En effet, la dieldrine est détectée dans les sols de 97 % des exploitations et les chlordanes dans 32 %. Les concentrations sont comprises entre 10 $\mu g\ kg^{-1}$ (limite de détection) et 670 $\mu g\ kg^{-1}$ pour la dieldrine et entre 10 et 76 $\mu g\ kg^{-1}$ pour les chlordanes. Cependant, les données issues de ce rapport ne sont que partiellement exploitables dans le cadre de ces travaux de thèse puisqu'aucun protocole d'échantillonnage et d'analyse précis n'ont été communiqués.

À la suite de ces analyses des sols, la préfecture de la Gironde a mis en œuvre des mesures sur l'ensemble de la vallée maraichère des Jalles afin de garantir la mise sur le marché de légumes conformes à la réglementation et de protéger les consommateurs. Dans son communiqué de presse, la préfecture de Gironde impose un plan d'action qui repose sur (i) la mise en culture de végétaux adaptés en tenant compte, parcelle par parcelle, du taux mesuré en dieldrine et chlordane, (ii) la culture de végétaux moins accumulateurs lorsque les taux dans le sol sont les plus élevés, (iii) la surveillance des végétaux produits dans la zone pour confirmer l'innocuité des légumes produits dans la zone et (iv) le contrôle systématique des Cucurbitacées, lorsque leur culture ne peut être déplacée sur d'autres parcelles. Ces obligations contraignent donc fortement les pratiques culturales (absence de rotation de culture) et engendrent des problèmes économiques pour les agriculteurs, mettant en péril la viabilité de leurs exploitations (perte du label « agriculture biologie »).

Afin de mettre en place des actions pour lutter contre cette contamination et proposer des solutions aux exploitants, Bordeaux Métropole a ajouté la problématique

« Dieldrine/Chlordane » au programme d'action du PEANP des Jalles. Ce projet de doctorat s'inscrit donc dans ce programme d'action mené par Bordeaux Métropole.

Avant d'exposer les objectifs de ces travaux de thèse, un état de l'art des connaissances scientifiques est dressé concernant (i) les contaminations des sols par les POC, (ii) différentes techniques de remédiation des sols et (iii) l'imprégnation des végétaux par ces contaminations.

1.3. Les pesticides

1.3.1. Description générale

Le terme « pesticide » rassemble une vaste gamme de produits chimiques utilisés pour prévenir, repousser ou éliminer les organismes vivants (végétaux, animaux, champignons, bactéries, etc.) considérés comme nuisibles par l'Homme. Il regroupe entre autre les insecticides, les herbicides, les fongicides ou encore les nématicides (Chopra *et al.*, 2011).

Ces produits servent dans de nombreux domaines comme (i) l'agriculture pour protéger les cultures contre les insectes nuisibles, les mauvaises herbes ou les maladies fongiques pendant la croissance des végétaux mais également pour protéger les semences, (ii) l'industrie du bois et la protection des habitations (charpentes) et (iii) en santé publique pour combattre certains insectes porteurs de maladies (Bernardes *et al.*, 2015; Chopra *et al.*, 2011; INERIS, 2011a). D'après Gatignol et Étienne (2010), il s'est vendu en France en 2008 environ 79 000 tonnes de substances actives, dont 90 % pour l'usage agricole. Cette quantité est en recul par rapport à 1999 où 120 000 tonnes de pesticides ont été vendues.

1.3.2. Les pesticides organochlorés (POC)

Les POC sont des molécules organiques composées d'une chaine carbonée et d'au moins un atome de chlore. Ils sont très résistants à la dégradation par des processus biologiques, photolytiques ou chimiques car la liaison carbone-chlore est très stable et résiste aux réactions de dégradation (El-Shahawi *et al.*, 2010; Fiedler, 2000). En outre, plus la molécule comporte des atomes de chlore, plus elle est résistante à la dégradation. Le chlore fixé à un noyau aromatique (benzène) est plus difficile à hydrolyser que le chlore fixé à une chaîne aliphatique. Ainsi, les POC ont habituellement des structures cycliques comportant des chaînes ramifiées ou non (Ritter *et al.*, 1996).

Parmi les POC, on peut distinguer plusieurs familles telles que (i) celle du **DDT** (dichlorodiphényltrichloroéthane) et ses métabolites **DDE** (dichlorodiphényldichloroéthylène) et **DDD** (dichlorodiphényldichloroéthane), (ii) les **HCH** (hexachlorocyclohexanes, avec différents isomères α-, β- et γ-), ou encore (iii) les cyclodiènes comme l'**aldrine** (1,2,3,4,10,10-hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-*endo,exo*-5,8-diméthanonaphtalène), la **dieldrine** (1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-époxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-*endo,exo*-1,4:5,8-diméthanonaphtalène) et le **chlordane** (octachloro-4,7-méthanohydroindane, avec deux isomères *cis* et *trans*).

Ils sont considérés comme des polluants organiques persistants (POP) par la convention de Stockholm en 2001 et se définissent par les propriétés suivantes (Gavrilescu, 2005; Lodolo *et al.*, 2001; Mrema *et al.*, 2013; Thakur et Pathania, 2020; Wania et Mackay, 1996) :

- Toxicité élevée présentant des effets néfastes pour l'environnement et la santé humaine en provoquant, entre autres, des cancers, des défauts de reproduction et des perturbations endocriniennes ;
- Persistants dans l'environnement en raison de leur stabilité et leur résistance aux dégradations physiques, biologiques et chimiques naturelles ;
- Bio-accumulateurs, une fois entrées dans la chaine trophique ces molécules s'accumulent et se concentrent dans les tissus adipeux des êtres vivants en raison de leur caractère lipophile ;
- Transportables à longues distances, par volatilisation et déplacement atmosphérique, ces molécules se retrouvent partout à travers le monde, même aux niveau des pôles.

La dieldrine

Synthétisée pour la première fois en 1946, la dieldrine (Figure 1.6) est produite industriellement à partir de 1948. Elle entre dans la composition (2 à 70 % de substance active) de divers produits commercialisés (Dieldrite, Dieldrix, Illoxol, etc.) dans les années 1950 à 1980 (Kanthasamy *et al.*, 2005; Ritter *et al.*, 1996). Elle a surtout été utilisée à travers le monde dans l'agriculture comme insecticide mais également dans le domaine de la santé publique pour lutter contre les insectes vecteurs de maladies telles que le paludisme ou la fièvre jaune et dans l'industrie du bois contre les termites (INERIS, 2011a; Kanthasamy *et al.*, 2005). Elle servait d'une part à protéger les cultures de maïs, de coton, de canne à sucre ou de banane (Honeycutt et Shirley, 2014; Jorgenson, 2001; Kanthasamy

et al., 2005) et aussi pour traiter les semences (INERIS, 2011a). La dieldrine est également un sous-produit de dégradation de l'aldrine, un autre POC utilisé dans l'agriculture. L'aldrine se transforme dans l'environnement en dieldrine par époxydation, ce qui favorise l'accumulation de la dieldrine dans les sols par rapport à l'aldrine (INERIS, 2011b; Jorgenson, 2001; Ritter *et al.*, 1996).

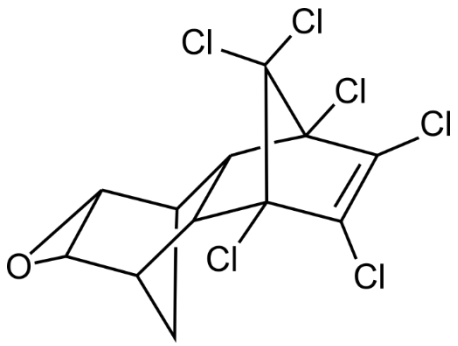


Figure 1.6 : Formule topologique de la dieldrine

En France, l'utilisation de la dieldrine a été interdite dans le domaine agricole en 1972, mais a continué à être utilisée dans la lutte contre les insectes xylophages des charpentes (INRS, 2007). Son interdiction totale dans tous les domaines interviendra en 1994 (INERIS, 2011a).

Le Tableau 1-1 présente les principales propriétés physico-chimique de la dieldrine (CAS : 60-57-1). Elle possède une masse molaire de 380,9 g mol^{-1} et est quasiment insoluble dans l'eau (< 0,2 mg L^{-1}) (INRS, 2007; Matsumoto *et al.*, 2009). En raison de sa faible pression de vapeur saturante (entre $2{,}4\times10^{-5}$ et $1{,}0\times10^{-4}$ Pa) et sa constante de Henry, la dieldrine est définie comme un composé organique semi-volatil (COSV). La dieldrine est également apolaire puisqu'elle possède un coefficient de partage octanol/eau ($LogK_{ow}$) relativement élevé compris entre 3,7 et 6,2 selon la source (INRS, 2007), lui conférant donc une propriété liposoluble (Jorgenson, 2001). Enfin, le temps de demi-vie, qui est le temps nécessaire pour réduire de moitié la concentration initiale du composé (Barriuso *et al.*, 1996), de la dieldrine dans le sol est estimé entre 5 et 25 ans selon les études.

Tableau 1-1 : Propriétés physico-chimiques de la dieldrine (INERIS, 2011, INRS, 2007, Ritter et al., (1996))

N°CAS	60-57-1
Formule Brute	$C_{12}H_8Cl_6O$
Masse molaire (g mol^{-1})	380,9
Solubilité dans l'eau (mg L^{-1})	< 0,2
Pression de vapeur saturante à 20°C (Pa)	$2{,}4\times10^{-5}$ - $1{,}0\times10^{-4}$
Coefficient de partage octanol/eau (LogK_{ow})	3,7 – 6,2
Constante de Henry à 25°C (Pa m^3 mol^{-1})	5,9
Temps de demi-vie dans le sol (année)	5 à 25

Les chlordanes

Synthétisé pour la première fois en 1940, la production industrielle de chlordane débute en 1947. Ce pesticide fabriqué sous le nom de « chlordane technique » est un mélange de plus de 140 composés (Mattina *et al*., 1999) et entre dans la composition de nombreux produits commerciaux (Chlor Kill, Corodan, Kypchlor, Velsicol 1068, etc.). Dans le chlordane technique, on retrouve plusieurs molécules, notamment : le *cis*- chlordane (19 %) et le *trans*-chlordane (24 %), l'heptachlore (7 %) et le *trans*-nonachlore (7 %) (Sovocool *et al*., 1977). Dans le reste de ce mémoire, le terme « chlordanes » désignera les 2 molécules isomères : le *cis*- et le *trans*-chlordane (Figure 1.7), qui se distinguent par la configuration spatiale d'un atome de chlore (Dearth et Hites, 1991; INERIS, 2011c; Ritter *et al*., 1996).

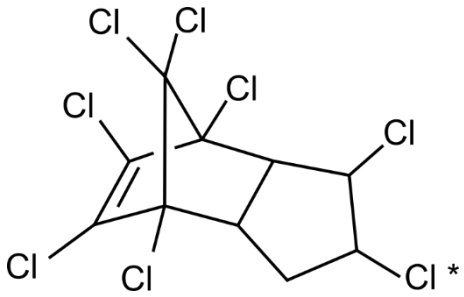


*Figure 1.7 : Formule topologique du chlordane, * atome de chlore pouvant être en conformation cis ou trans*

Tout comme la dieldrine, les chlordanes ont été utilisés comme insecticides de contact dans différents domaines (protection structure en bois, traitement des pelouses, désinsectisation des milieux de stockage de nourriture et agriculture). Son usage s'est

progressivement restreint à la fin des années 1970 jusqu'à l'interdiction de vente et d'utilisation en France en 1992 (INERIS, 2011c).

Le Tableau 1-2 présente les principales propriétés physico-chimiques des chlordanes (CAS : 57-74-9). Ils possèdent une masse molaire de 409,8 g mol^{-1} et sont insolubles dans l'eau. Ces composés sont considérés comme semi-volatils à cause de leur faible pression de vapeur saturante ($1{,}33\times10^{-3}$ Pa) et présentent également un caractère lipophile compte tenu de la valeur de $LogK_{ow}$ élevée comprise entre 5,5 et 6 (INERIS, 2011c).

Tableau 1-2 : Propriétés physico-chimiques du chlordane (INERIS 2011, INRS2007, Ritter et al., (1996))

N°CAS	57-74-9
Formule Brute	$C_{10}H_6Cl_8$
Masse molaire (g mol^{-1})	409,8
Solubilité dans l'eau (mg L^{-1})	Insoluble
Pression de vapeur saturante à 25°C (Pa)	$1{,}33\times10^{-3}$
Coefficient de partage octanol/eau ($logK_{ow}$)	5,5 – 6,0
Constante de Henry à 25°C (Pa m^3 mol^{-1})	4,9
Temps de demi-vie dans le sol (année)	0,4 à 20

Toutes les études ne sont pas d'accord sur le temps de demi-vie du chlordane technique dans le sol (Matsumoto *et al.*, 2009; Mattina *et al.*, 1999; Meijer *et al.*, 2001; Nash et Woolson, 1967). Une dégradation bi-phasique de ce composé a été mis en évidence par Mattina *et al.* (1999) indiquant que le composé le plus volatil (*trans*-chlordane) se dissipe plus rapidement après l'épandage que les composés récalcitrants (*cis*-chlordane) (Wang *et al.*, 2016), données confirmé par Meijer *et al.* (2001) qui montraient un temps de demi-vie de 13 ans pour le composé *trans*- et de 240 ans pour le composé *cis*-.

À cause de leur caractère persistant, ces POC utilisés dans les années 1950-1970 continuent à contaminer l'environnement et notamment les sols agricoles.

RÉSUMÉ

- Les POC étudiés dans ce mémoire sont la **dieldrine** et les **chlordanes**.
- Ces POC sont **très peu solubles dans l'eau** et leur faible pression de vapeur saturante leur confère un caractère **semi-volatil**.
- Leurs valeurs de coefficient de partage **(LogK_{ow}) élevés** montrent que ces POC sont **liposolubles**.
- Ils sont classés parmi les **POP** à cause de leur **toxicité**, leur **persistance**, leur **bioaccumulation** dans l'environnement et leur capacité à être **transportés à longues distances**.

1.4. Contamination des sols par les POC

1.4.1. Origine de la contamination

Aujourd'hui encore, plus de 40 ans après leur interdiction, les POC sont retrouvés dans les différents compartiments de l'environnement (sol, sédiment, eau, air et organismes vivants), notamment les sols agricoles (Matsumoto *et al*., 2009) à cause des activités anthropiques passées. En France, les quantités de produits phytosanitaires épandues dans l'agriculture étaient estimées à 1,3 kg ha^{-1} an^{-1} entre 1950 et 2000 (Gatignol et Étienne, 2010), mais d'autres auteurs indiquent une utilisation de 4,1 kg ha^{-1} an^{-1} de substance active en 2014 (Hossard *et al*., 2017). À titre de comparaison, en Chine, entre 1985 et 1991 les quantités de pesticides appliqués étaient comprises entre 5 et 16 kg ha^{-1} an^{-1} (El-Shahawi *et al*., 2010). Ces estimations globales montrent que de grandes quantités de produits phytosanitaires ont été épandues sur les zones agricoles. Sur la zone d'étude, les quantités et les produits utilisés par le passé ne sont pas connus mais on peut supposer qu'ils se rapprochent de ces estimations.

Lors des épandages de pesticides sur les cultures (Figure 1.8), il est estimé que 45 % de la quantité atteint la culture ciblée ; 45 % se déversent sur directement sur le sol non ciblé et 10 % se volatilisent ou sont lessivés à travers les différents horizons du sol (Gavrilescu, 2005). Cette répartition est également confirmée par Jayashree et Vasudevan (2007) qui estiment qu'en moyenne 35 à 50 % du matériel phytosanitaire est déposé sur le sol immédiatement après la pulvérisation. Ces données, sont évidemment très variables selon les propriétés physico-chimiques des substances. Les pesticides peuvent aussi être directement appliqués sur la surface du sol ou incorporés dans les premiers horizons de sol sous forme de granulés (Bernardes *et al*., 2015). Ces données indiquent donc que les sols agricoles sont les principales zones touchées par la contamination en pesticides.

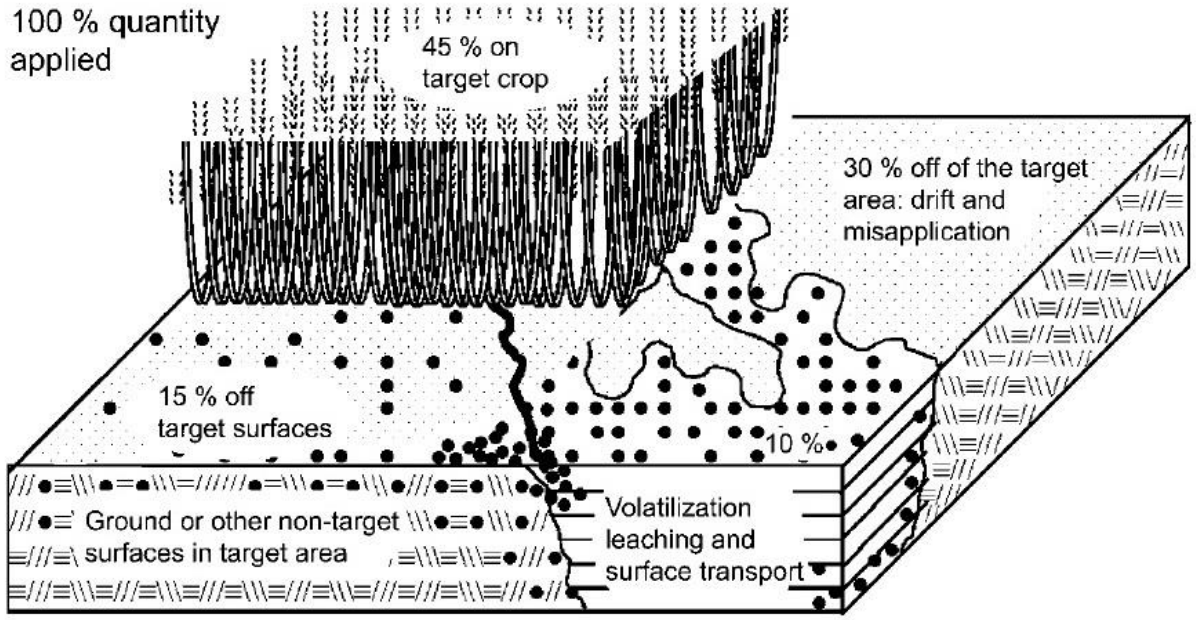


Figure 1.8 : Distribution des pesticides sur les zones ciblées et non ciblées (Gavrilescu, 2005)

Outre les parcelles d'épandage, certaines zones à proximité directe (< 10 km) peuvent être également contaminées à cause du vent et de la volatilisation des POC (Miglioranza *et al.*, 2003). Toutefois, les sols de zones beaucoup plus éloignées des parcelles agricoles peuvent aussi être touchés par la contamination en raison de la capacité des pesticides à être transportés sur de longues distances. Par exemple, la dieldrine a été quantifiée à de très faibles concentrations (< 1,4 µg kg^{-1}) dans les sols en Chine alors qu'elle n'y a pas été utilisée (Jiang *et al.*, 2009). D'autres territoires, bien plus éloignés des zones d'épandages comme l'Arctique, sont également contaminés à cause de la capacité de transport à longue distance des POP et des dépôts atmosphériques favorisés par les température plus faibles au niveau des pôles (Barrie *et al.*, 1992; Shegunova *et al.*, 2007; Wania et Mackay, 1996).

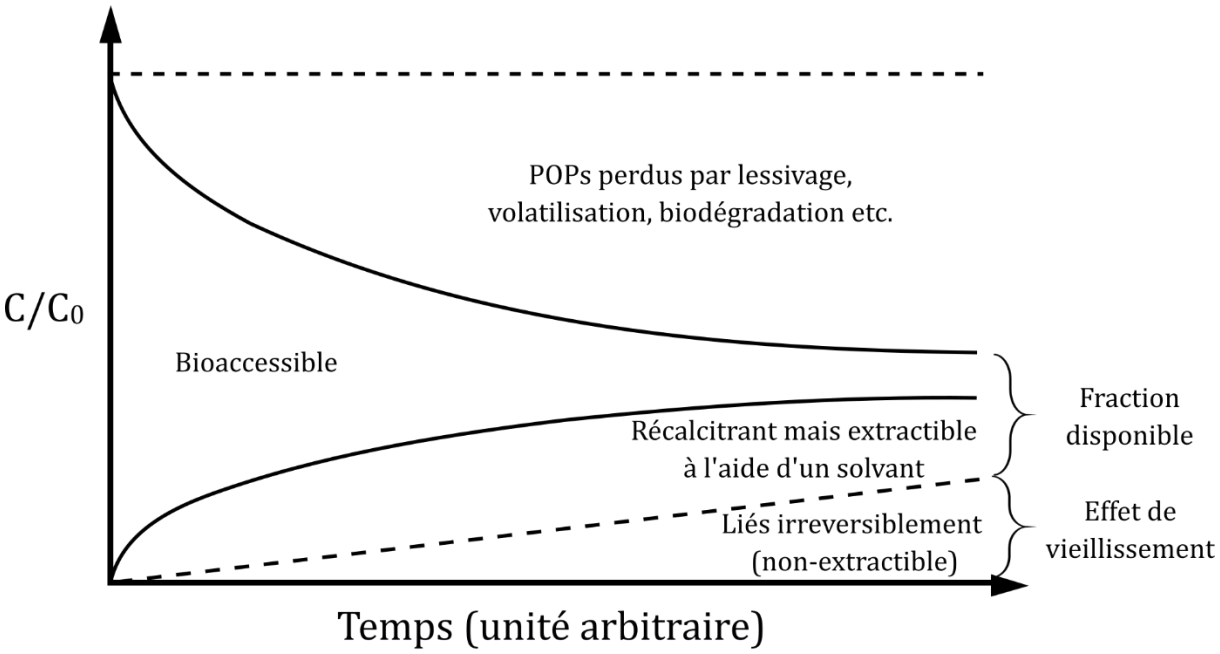
D'autres vecteurs de transport des pesticides comme (i) les eaux de ruissellement, et (ii) les eaux souterraines, existent et peuvent présenter divers risques pour la santé (Chopra *et al.*, 2011). Cependant, ces aspects ne seront pas traités dans ce mémoire puisque les contaminants étudiés sont très peu solubles dans l'eau (Honeycutt et Shirley, 2014; INERIS, 2011c, 2011a).

1.4.2. Devenir des POC dans les sols

Evolution dans le temps

Une fois déposés sur le sol, les POC sont soumis à divers processus qui vont influencer l'évolution de leur concentration au cours du temps (Figure 1.9). D'une part, le phénomène de rétention qui est le résultat des interactions avec les particules de sol (les

constituants organiques et les minéraux) et d'autre part, la persistance qui est la résultante d'un ensemble de processus de dissipation (physico-chimiques et biologiques), qui font diminuer la concentration des contaminants avec le temps (Barriuso *et al.*, 1996).



C = Concentration au temps t C_0 = Concentration épandue (t = 0)

Figure 1.9 : Diagramme conceptuel de l'évolution des concentrations en contaminants dans le temps (modifiée de Jones, 1999)

Lorsqu'ils entrent en contact avec le sol, les POC se distribuent entre les trois phases (solide, liquide et gaz) en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et de celles du sol. Les concentrations de pesticides évoluent donc au cours du temps, selon les conditions climatiques et la dégradation des molécules mères (Barriuso *et al.*, 1996). Cette distribution est fonction, notamment, de la sorption des pesticides sur les particules de sol. Sous le terme de sorption sont regroupés : l'adsorption et l'absorption. L'adsorption décrit la concentration d'un soluté à l'interface de deux phases, tandis que l'absorption décrit le processus par lequel un soluté est transféré d'une phase à l'autre (Suthersan, 2001). Le terme sorption est donc fréquemment utilisé dans des situations environnementales pour désigner l'absorption ou l'adsorption d'un contaminant par le sol sans référence à un mécanisme spécifique, lorsque celui-ci est incertain (Suthersan, 2001).

Selon ces divers processus, les contaminants organiques dans le sol sont considérés comme disponibles (mobile) ou non (irréversiblement liée). Ce concept de disponibilité est très important car les produits disponibles vont être (i) dégradés par les micro-organismes du sol, (ii) entraînés en profondeur s'ils sont lessivables ou encore (iii)

accessibles pour les végétaux. Toutefois, l'augmentation de la rétention des contaminants dans le sol diminue les risques de dispersion, mais peut rendre difficile leur élimination complète (Barriuso *et al*., 1996). C'est pourquoi il faut faire la distinction entre cette fraction disponible de la fraction irréversiblement liée dû à l'effet de vieillissement.

Effet du vieillissement

Cet effet est défini comme étant l'augmentation du temps de contact entre un POC et le sol, permettant au composé de s'associer plus fortement aux composants du sol comme les composés organiques naturels au fil du temps réduisant ainsi leur disponibilité (Gevao *et al*., 2000; Ouvrard *et al*., 2014; Pignatello et Xing, 1996; Ren *et al*., 2018). Les processus physico-chimiques responsables du vieillissement sont (i) la diffusion interne lente, (ii) l'adsorption irréversible avec les composants organiques naturels et (iii) le piégeage structurel (Figure 1.10), rendant donc les contaminants inaccessibles même pour les micro-organismes, et encore moins pour les macroorganismes (Alexander, 2000; Ouvrard *et al*., 2014).

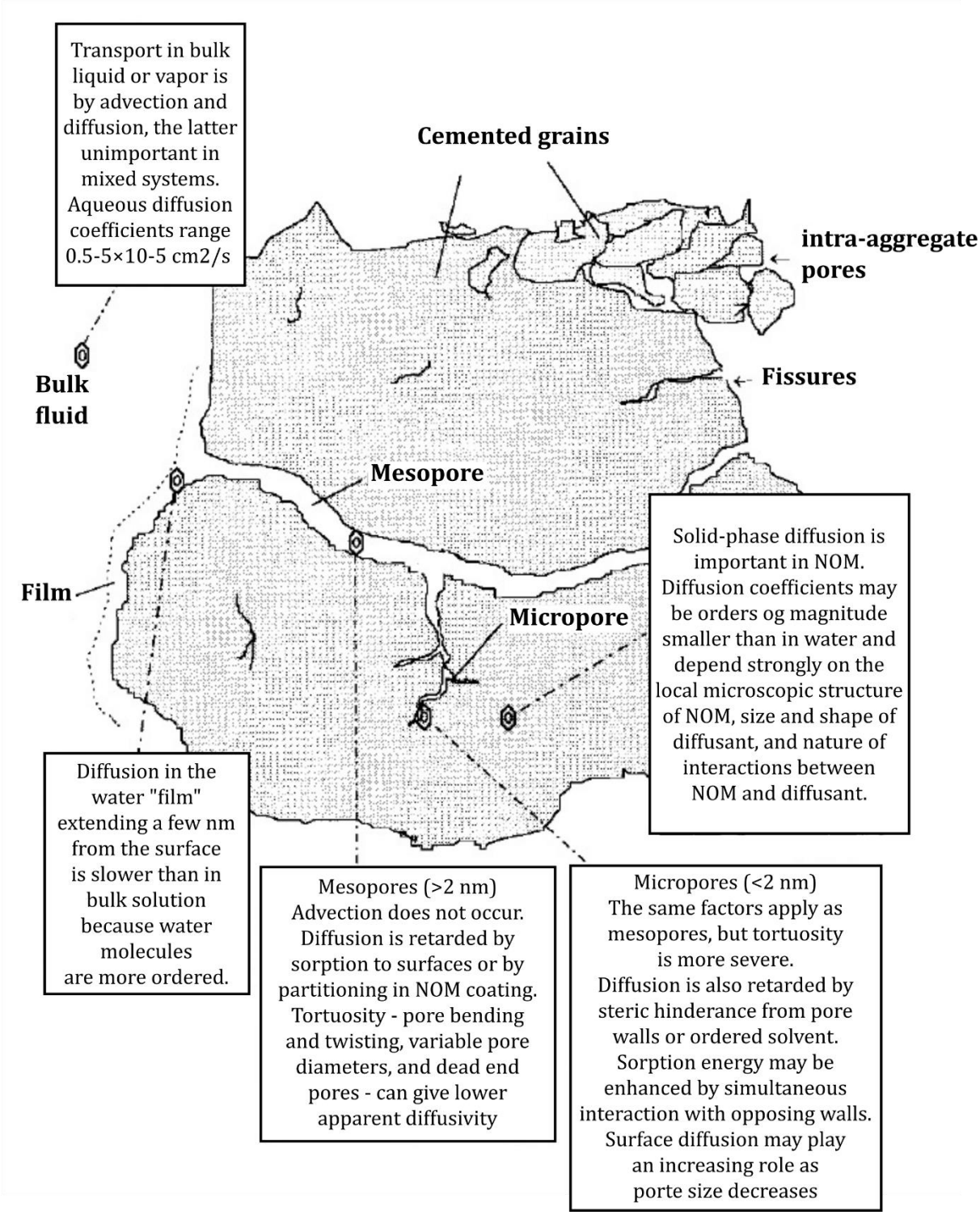


Figure 1.10 : Schéma conceptuel des interactions entre les contaminants organiques et les constituants du sols lors de l'effet de vieillissement (Pignatello et Xing (1996))

Ces associations peuvent résulter de la formation de liaisons covalentes, de liaisons hydrogènes, d'interactions de Van der Walls et d'interactions non covalentes de type π-π entre les POC et les particules du sol, mais également de la diffusion dans des zones spatialement éloignées (macro, méso, ou micropores du sol) ou du piégeage dans la matière organique du sol (Chianese *et al.*, 2020; Gevao *et al.*, 2000; Pignatello et Xing, 1996). Cependant, il est impossible de savoir combien de temps les différentes fractions

de contaminant resteront dans cet état irréversiblement liées ou si les contaminants peuvent se remobiliser et redevenir extractibles et bio-disponibles (Semple *et al.*, 2003).

Cette notion de vieillissement est donc non seulement primordiale pour la contamination des sols, mais elle est également très importante pour la remédiation des sols et la contamination des végétaux. En effet, les pesticides encore présents dans les sols 50 ans après leur application risquent d'être plus difficiles à remobiliser que ceux fraichement ajoutés sur des sols dopés par exemple.

Ces phénomènes décrits dans les précédents paragraphes sont notamment influencés par les propriétés physico-chimiques des pesticides, des sols et par les pratiques et gestions des sols (Bernardes *et al.*, 2015).

1.4.3. Influence des propriétés physico-chimiques des sols

La distribution des POC dans le sol dépend de plusieurs propriétés physico-chimiques naturelles des sols, notamment : le pH, la texture, la matière organique naturelle (MON) et l'humidité (Figure 1.11).

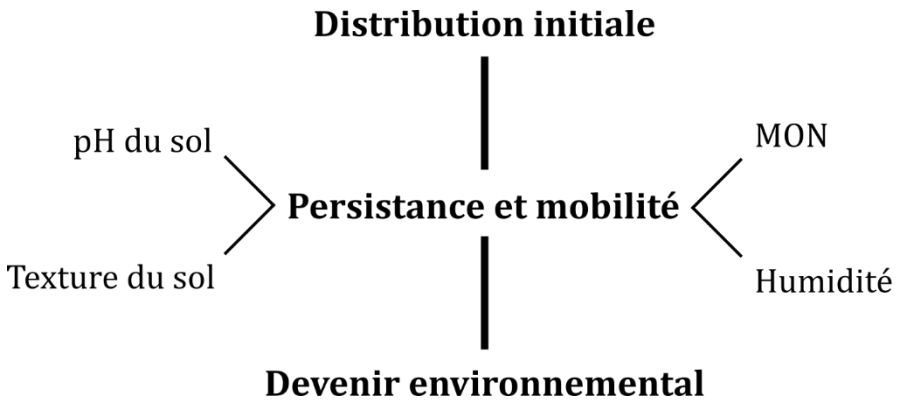


Figure 1.11 : Facteurs naturels influençant le devenir des POC dans le sol (modifiée de Gavrilescu, 2005)

La matière organique naturelle

D'après la littérature, la MON est le paramètre naturel qui influence le plus la capacité de rétention des POC dans les sols, notamment en lien avec sa quantité et sa composition (Gavrilescu, 2005; Gong *et al.*, 2004; Jiang *et al.*, 2009; Krohn *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2015; Nam *et al.*, 2008; Pignatello, 1998; Ren *et al.*, 2018; Ribes *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2013).

Tout d'abord, la MON est un mélange complexe résultant des dégradations biotiques ou abiotiques de substances organiques d'origine animale ou végétale, principalement constituée (85 %) de substance humiques, dont les acides humiques et

fulviques qui présentent différentes structures hydrophiles et hydrophobes (Chianese *et al*., 2020; Ukalska-Jaruga *et al*., 2021). Or, comme vu précédemment, les POC sont des composés lipophiles ce qui favorise les interactions avec ces macromolécules du sol (Miglioranza *et al*., 2003).

D'une part, plus un sol contient de MON, plus la sorption des POC augmente (Bolan et Baskaran, 1996; Kah *et al*., 2007; Sakai *et al*., 2009). La relation linéaire positive entre la MON et les concentrations en contaminants présentent de fortes variations de coefficients de corrélation (r) et de détermination (R^2) selon les études, entre 0,3 et 0,9 (Liu *et al*., 2015; Nam *et al*., 2008; Ribes *et al*., 2002). Toutefois, d'autres études contredisent ces données en ne montrant aucune corrélation significative entre la teneur en MON du sol et la concentration en POC (Harner *et al*., 1999; Mattina *et al*., 1999).

D'autre part, la composition et la qualité de la MON favorisent le développement de communautés microbiennes dont celles capables de dégrader les contaminants (Bernardes *et al*., 2015; Krohn *et al*., 2019), induisant une corrélation négative entre la teneur en MON et la concentration en POC négative (Zhang *et al*., 2006). La MON aurait donc un rôle ambivalent vis-à-vis des POC, d'un côté l'adsorption des contaminants sur la MON diminue leur biodisponibilité mais d'un autre la composition de la MON peut encourager la dégradation par les micro-organismes (Alexander, 2000).

Ainsi, même si l'influence de la MON sur la rétention des POC semble être bien établie dans la littérature, toutes les études ne sont pas en accord, ce paramètre fera donc l'objet d'une attention particulière dans ces travaux.

Le pH

L'effet du pH n'a pas d'influence directe sur les POC mais joue sur leur biodisponibilité. Lorsque que le pH est basique, la capacité de biodégradation des micro-organismes augmente alors qu'à pH acide, la sorption sur les particules de sol est favorisée (Pullagurala *et al*., 2018). Selon sa valeur, le pH peut aussi modifier la structure des acides humiques en faisant varier la taille de certaines cavités de ces polymères. Gong *et al*. (2004), par exemple, ont démontré que lorsque le pH augmente, la taille de la cavité diminue laissant moins de sites de fixation possibles pour le DDT. Ceci doit également réduire l'accessibilité aux POC lors de l'extraction puisque les concentrations en DDT retrouvées dans les sols sont plus importantes lorsque le pH est inférieur à 8 (Gong *et al*., 2004; Wenzel *et al*., 2002). De plus, Martinez-Iñigo *et al*mendros (1992) ont montré que

la sorption de certains herbicides sur les acides humiques diminue lorsque le pH augmente.

En revanche, toute la littérature ne s'accorde pas sur ce point puisque Tan *et al*., (2020) n'indiquent aucune corrélation entre la valeur du pH et la concentration en divers pesticides sauf l'atrazine. Ainsi, l'effet de ce facteur sur la rétention des POC dans le sol reste donc encore à préciser.

Le taux d'humidité

La sorption des POC est favorisée sur un sol sec par rapport à un sol humide car les molécules d'eau entrent en concurrence avec les pesticides pour les sites de sorption sur les particules de sol (Gavrilescu, 2005). De plus, l'humidité agit de manière indirecte la rétention des POC puisqu'un sol sec implique un réchauffement plus rapide qu'un sol humide, ce qui favorise la volatilisation des POC (Gavrilescu, 2005).

La texture du sol

La texture du sol, c'est-à-dire la répartition granulométrique, peut avoir une influence sur la rétention des POC. En effet, Wang *et al*. (2018) ont montré que les fractions les plus fines (< 250 µm) présentent des concentrations en HCH et DDT plus importantes que les fractions grossières. De la même manière, Gavrilescu (2005) indiquait que l'adsorption de certains pesticides est plus forte sur les particules de sol plus fine que 50 µm contrairement aux particules plus grossières supérieures à 50 µm.

Peu d'études se sont penchées sur l'influence de la granulométrie sur la distribution des POC dans les sols. Cette aspect nécessite donc plus d'approfondissement pour connaitre l'impact de ce paramètre sur la distribution des contaminants dans les sols.

1.4.4. Influence des facteurs anthropiques

Concentration appliquée

Il a été constaté que la persistance des POC dans les sols augmente avec l'augmentation de la quantité épandue. En effet, les taux d'application jouent sur le temps de demi-vie de la dieldrine. Par exemple, des taux d'application 15 fois plus important induisent une durée de demi-vie 5 fois plus importante (Hashimoto, 2005; Jorgenson, 2001). Ces épandages à fortes concentrations inhiberaient les micro-organismes responsables de la dégradation des POC (Gevao *et al*., 2000), ce qui n'est pas le cas de tous les pesticides.

De même, la proportion de POC liés aux sols diminue lorsque la concentration appliquée augmente, puisque les sites de fixation disponibles dans les sols se saturent plus rapidement (Gevao *et al.*, 2000). Il en est de même lors d'applications répétées sur un sol, qui favorisent la volatilisation des POC à nouveau épandus puisque les sites de fixation du sol sont déjà occupés (Samuel et Pillai, 1991).

Modes d'applications

L'application de pesticides par pulvérisation en surface augmente la volatilisation et l'évacuation dans les eaux de ruissèlement alors que l'incorporation des pesticides directement dans le sol favorise leurs liaisons avec les particules de sol ou leur lessivage à travers les couches de sol jusqu'aux eaux souterraines (Bernardes *et al.*, 2015; Gevao *et al.*, 2000).

Travail du sol (labourage)

D'après Hashimoto (2005), des concentrations en dieldrine de l'ordre de 100 µg kg^{-1} sont retrouvées jusqu'à 50-70 cm de profondeur sur certaines parcelles agricoles à cause d'un labourage en profondeur. D'autres auteurs ont indiqué que le labourage profond réduisait de 40 à 50 % la contamination en POC des sols (McDougall *et al.*, 1995). Il est donc possible qu'une quantité non négligeable de POC puisse se retrouver dans des horizons compris entre 0 et 1 m, qu'il sera nécessaire de quantifier dans notre étude pour connaitre les profondeurs à risque et adapter les solutions de traitement. Ceci implique également qu'une dissipation potentielle des POC à cause du labourage a pu avoir lieu sur les parcelles agricoles de la zone d'étude.

Les propriétés naturelles des sols et les facteurs anthropiques employés peuvent avoir un impact sur les quantités et la répartition des POC dans les sols agricoles, ce qui peut être une source d'hétérogénéités de concentrations en POC dans les sols. Aussi, il est impératif de caractériser la distribution et la variabilité spatiale (horizontale et verticale) à l'échelle de la zone d'étude mais également à l'échelle des parcelles agricoles pour avoir une meilleure compréhension de leur état de contamination. Comprendre le contexte, l'historique et les caractéristiques de contamination d'une zone est une étape primordiale avant de procéder à son assainissement dans des conditions optimales (Caliman *et al.*, 2011).

RÉSUMÉ

- Les contaminations en POC des sols sont **d'origine anthropique**.
- Une fois épandus, une partie des POC se **dissipe**, une autre partie est **retenue dans** les sols restants bio-accessible et une troisième se **lie de manière irréversible** aux particules de sols.
- Les propriétés **physico-chimiques intrinsèques des sols** (humidité, pH, texture et teneur en MON) influencent le devenir des POC dans les sols.
- Des **facteurs anthropiques** (concentration appliquée, travail du sol, mode d'application) influencent également la distribution de la contamination en POC retrouvée de nos jours dans les sols.
- Tous ces facteurs sont des **sources d'hétérogénéités** de concentration en POC dans les sols.

1.5. Remédiation des sols

1.5.1. Généralités

La remédiation des sols est l'ensemble des processus basés sur des phénomènes physiques, chimiques ou biologiques ayant pour but de réduire, éliminer, isoler ou stabiliser les contaminants du sol afin de les rendre moins bio-disponibles (Morillo et Villaverde, 2017). Dans la littérature, de nombreuses technologies utilisant des processus physico-chimiques comme l'immobilisation, la séparation ou la destruction ont été étudiées sur des sols naturels et/ou dopés en contaminants organiques (Ajiboye *et al.*, 2020; Baldissarelli *et al.*, 2019; Castelo-Grande *et al.*, 2010; Kuppusamy *et al.*, 2016; Morillo et Villaverde, 2017; Pavel et Gavrilescu, 2008).

Le choix des technologies appropriées pour décontaminer le sol dépend de plusieurs facteurs, tels que la configuration du site, le type de contaminant, la concentration initiale, le seuil de décontamination à atteindre et l'utilisation finale du sol décontaminé (Gavrilescu, 2009; Morillo et Villaverde, 2017). Dans la majorité des cas de contamination de sols agricoles, la contamination est plus souvent diffuse (épandage) et demande un traitement différent de celle des sols présentant une contamination ponctuelle (déversement accidentel de produit) (Barriuso *et al.*, 1996; Morillo et Villaverde, 2017; Sun *et al.*, 2018).

De plus, dans le cadre de sols agricoles contaminés, il est impératif de préserver la qualité du sol en maintenant ses fonctions agronomiques (Matsumoto *et al.*, 2009; Morillo et Villaverde, 2017). La qualité du sol peut être mesurée selon plusieurs indicateurs biologiques, physiques ou chimiques. Les indicateurs les plus fréquemment étudiés sont des indicateurs chimiques : le pH et la teneur en MON (Bünemann *et al.*, 2018). D'autres facteurs chimiques comme par exemple, le phosphore, le potassium, l'azote disponibles et la capacité d'échange cationique (CEC) sont également mesurés. Concernant les indicateurs physiques, on trouve la capacité de rétention d'eau, la densité apparente ou encore la texture. Enfin, les principaux indicateurs biologiques sont la respiration du sol, la biomasse microbienne et de ver de terre (Bünemann *et al.*, 2018).

Enfin, les techniques employées dans la littérature sont parfois testés sur des sols artificiellement contaminés (dopés) (exemple : Al-Marzouqi *et al.*, 2019; Cocero *et al.*, 2000; Falciglia *et al.*, 2011a; Gonçalves *et al.*, 2006). Cependant, les sols dopés ne sont pas le reflet exact des sols historiquement contaminés (Andreu et Picó, 2004) ayant reçu des amendements en POC entre les années 1950 et 1970. L'effet de vieillissement de la

contamination est un paramètre essentiel à prendre en compte puisque les résidus de pesticides restants encore aujourd'hui sont ceux qui sont fortement sorbés sur les particules de sol. Ainsi, l'efficacité de remédiation est toujours plus importante sur des sols dopés que sur des sols présentant une contamination historique (Anitescu et Tavlarides, 2006; Saldaña *et al*., 2005), et les techniques ayant fait leurs preuves en utilisant des sols dopés n'ont pas donné de bons résultats pour des sols historiquement contaminés, qui sont beaucoup plus complexes (Kuppusamy *et al*., 2017a). Même si les travaux sur des sols dopés donnent des bonnes indications sur la faisabilité des techniques de remédiation, il est nécessaire de tester ces méthodes de traitement sur des sols anciennement contaminés.

Ainsi, parmi les études recensées dans la bibliographie, 4 techniques de remédiation ont été retenues. Les critères de sélection étaient (i) une efficacité avérée sur les POC (> 50 %) et (ii) une adaptation possible à la remédiation de sols agricoles, afin de préserver leurs qualités agronomiques. Les techniques retenus sont : la dégradation au ZVI (pour *Zero valent iron*), l'immobilisation par charbons actifs (CA), le traitement thermique et l'extraction au fluide supercritique. Les paragraphes suivants détaillent les principes et limites de ces techniques de remédiation des sols qui présentent un intérêt pour ces travaux de recherches.

1.5.2. Dégradation au ZVI

Principe

Le ZVI est le fer métallique au degré d'oxydation zéro, qui possède de nombreuses propriétés d'oxydo-réductions lui permettant de réagir avec d'autres métaux mais également avec les composés chlorés (O'Carroll *et al*., 2013; Zhang, 2003) et notamment les POC afin de les déchlorer comme le montre la Figure 1.12.

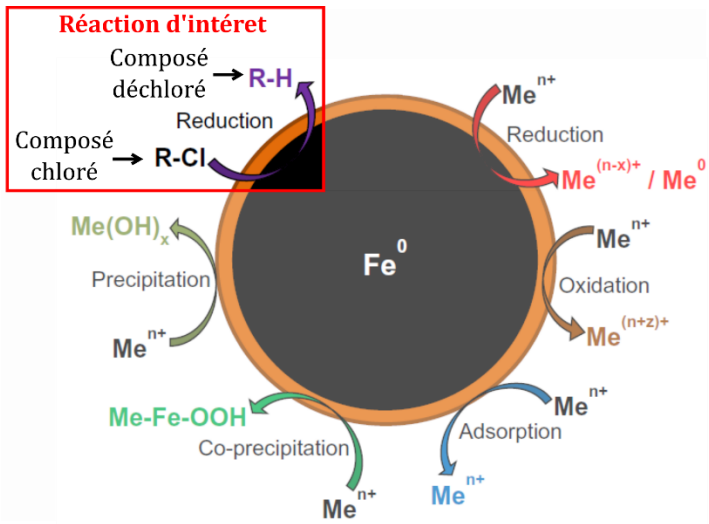


Figure 1.12 : Réaction du ZVI avec différents contaminants (modifiée de O'Carroll *et al.* (2013))

La dégradation des POC du sol est induite par la réduction d'un radical (R) lié à un atome de chlore (Cl) en substituant cet atome de chlore par un atome d'hydrogène (H) (Boussahel *et al.*, 2007; O'Carroll *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2016) suivant les réactions suivantes :

- $Fe^0 + H^+ + R{-}Cl \Rightarrow Fe^{2+} + R{-}H + Cl^-$
- $2\ Fe^{2+} + H^+ + R{-}Cl \Rightarrow 2\ Fe^{3+} + R{-}H + Cl^-$

Cette substitution nucléophile de l'atome de chlore nécessite donc un donneur d'électron (ici Fe^0 ou Fe^{2+}) en milieu acide.

Le sol contaminé est directement traité avec un amendement de poudre de ZVI selon un pourcentage massique défini. Le ZVI en poudre est laissé au contact du sol pendant différentes durées selon les études, allant de quelques jours à une année (Comfort *et al.*, 2001). Les études ont été menées à différentes échelles, allant du laboratoire en flacon de 500 mL (Cao *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2010), à l'échelle terrain sur plus de 100 m^3 de sol (Boparai *et al.*, 2008; Comfort *et al.*, 2001; Shea *et al.*, 2004).

En général, le ZVI est utilisé sous forme de microparticules offrant une surface spécifique de l'ordre de 1 $m^2\ g^{-1}$. Il est possible d'utiliser le ZVI sous forme de nanoparticules (nZVI), ce qui augmente la surface spécifique (40 $m^2\ g^{-1}$) et le nombre de sites réactionnels favorisant l'efficacité de la réaction (O'Carroll *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2016). Cependant, le nZVI est 10 à 50 fois plus onéreux à produire que le fer sous forme de microparticules et peut engendrer une pollution environnementale supplémentaire et des risques sur la santé humaine (Gao *et al.*, 2015; Nowack et Bucheli, 2007).

Les réactions du ZVI ont été étudiées sur différents POC comme l'atrazine, le métolachlore, le DDT, le HCH ou encore la dieldrine mais aucune étude n'a été trouvée sur le chlordane (Boparai *et al.*, 2008; Comfort *et al.*, 2001; Dombek *et al.*, 2001; Monson *et al.*, 1998; Shea *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2010). En 2017, des tests de dégradation de la dieldrine par le ZVI ont été réalisés avec un produit commercialisé sous le nom DARAMEND® qui contient entre 40 et 50 % de ZVI et 50 à 60 % de carbone organique (Dahmer *et al.*, 2017). Dans cette étude, le produit est testé à l'échelle du laboratoire avec des amendements de 1 % et à l'échelle du pilote terrain, en ajoutant 2 kg de produit sur 1 m^2 et 10 cm de profondeur. Les résultats montrent que ce produit commercialisé est inefficace sur la dieldrine et le DDT.

Cette technique de dégradation au ZVI peut être améliorée par ajout d'additifs, tels que (i) des catalyseurs comme le palladium (Pd), le cuivre (Cu) ou le nickel (Ni), (ii) des surfactants afin d'augmenter la désorption et la mobilité des contaminants organiques du sol en se liant à leur partie hydrophobe, (iii) des complexants comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) couplés au réactif de Fenton, ou encore (iv) d'autres réactifs comme le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$, abrégé SA) ou l'acide acétique (CH_3COOH, abrégé AA) qui accélèrent la cinétique de réaction (Boparai *et al.*, 2008; Cao *et al.*, 2013; Comfort *et al.*, 2001; O'Carroll *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2016).

Limites

Cette technique présente des limites : faible réactivité, pH de travail étroit, perte de réactivité avec le temps due à la précipitation des hydroxydes métalliques, faible sélectivité du contaminant ciblé et efficacité limitée pour le traitement de certains contaminants réfractaires (Guan *et al.*, 2015). De plus, lorsque le ZVI et les différents additifs sont incorporés dans le sol, leur devenir est incertain et pourrait, à terme, avoir des effets néfastes sur les qualités du sol.

Dans notre cas d'étude, les sols seront amendés avec du ZVI et deux additifs retenus : le sulfate d'aluminium (SA) et l'acide acétique (AA) car leur utilisation a montré une très bonne efficacité de décontamination (> 90 %) des sols à l'échelle terrain sur le métolachlore (Comfort *et al.*, 2001). De plus, d'après les fiches toxicologiques ces deux additifs peuvent présenter certains risques mais semblent moins nocifs pour l'Homme et l'environnement que les autres.

1.5.3. Immobilisation par charbons actifs (CAs)

Procédé de fabrication

Les CA sont fabriqués à partir de biochars. Ces derniers sont constitués de matières organiques issues de diverses sources (copeaux de bois, noix de coco, compost, tourbe, etc.) pyrolysées entre 250 et 800 °C. Les biochars sont ensuite « activés », c'est-à-dire qu'ils subissent des modifications chimiques et/ou physiques (Kupryianchyk *et al.*, 2016; Ranguin *et al.*, 2020). Ces différents procédés d'activation (attaque à l'acide ou à la vapeur d'eau) permettent ainsi de former des CA présentant des surfaces spécifiques plus importantes que les biochars (Yehya *et al.*, 2017). Cette surface spécifique dépend principalement de la nature de la matière organique pyrolysée et des procédés de fabrication (Ali *et al.*, 2019b). En effet, les températures de pyrolyse supérieures à 500 °C conduisent à un réarrangement des atomes de carbone, ce qui augmente la surface spécifique et favorise les interactions avec les molécules hydrophobes (Beesley *et al.*, 2011; Kookana *et al.*, 2011; Yehya, 2017). Ces types de biochars sont donc à privilégier dans le cas d'une contamination par des POC, eux aussi hydrophobes (Figure 1.13).

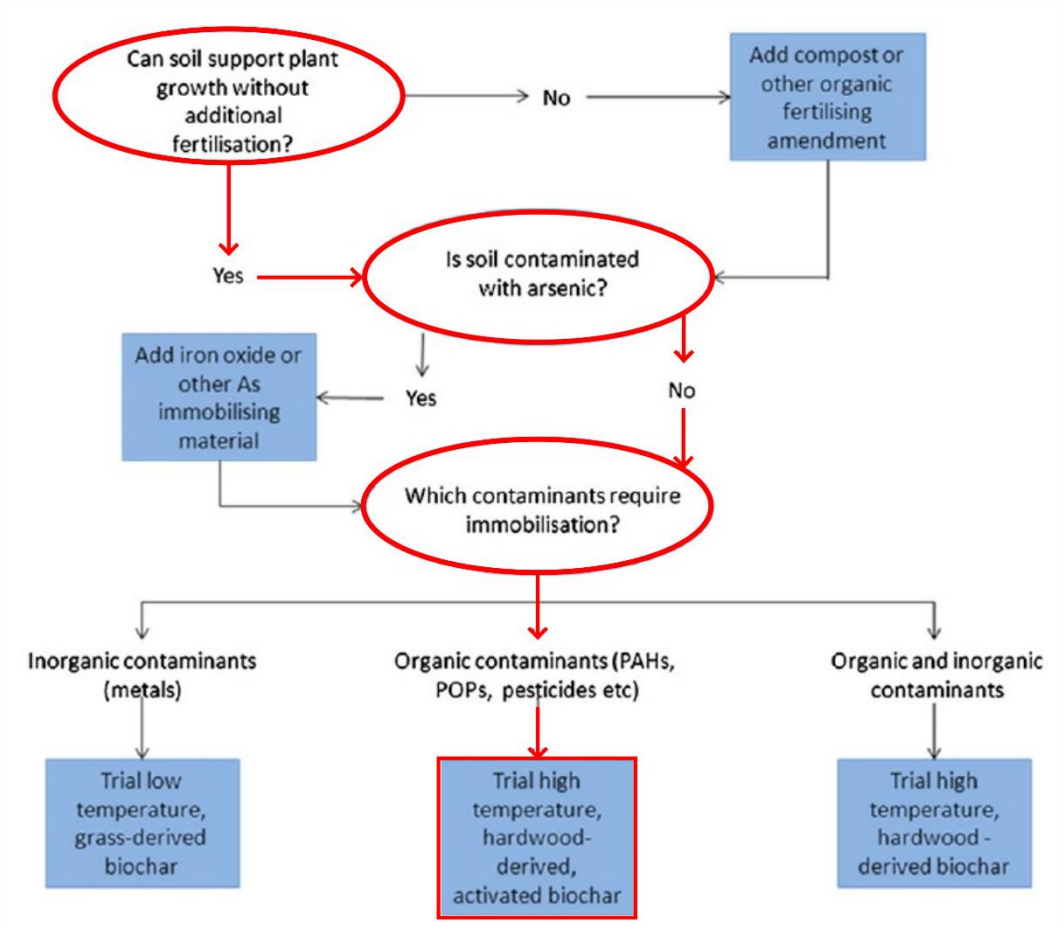


Figure 1.13 : Choix du type de biochars ou CA à utiliser selon le type de contaminant (modifiée de Beesley et al. (2011))

Principe

Grâce à leur composition en carbone, leur surface spécifique et leur porosité élevée, les CA et les biochars sont des pièges idéaux pour les POC (Khalid *et al*., 2020). Le but de cette technique de remédiation est donc d'amender les sols avec des CA afin d'augmenter la capacité de rétention des sols et d'immobiliser les POC, les rendant moins disponibles pour les végétaux.

La littérature semble s'accorder pour dire que les proportions optimales de CA à ajouter dans le sol se situe autour de 3 % (m/m) (Ali *et al*., 2019a; Denyes *et al*., 2012). En effet, une proportion trop faible est inefficace et une proportion trop élevée de CA conduit à un déséquilibre chimique du sol et à une réduction de la biomasse des vers de terre (*Eisenia fetida*) (Denyes *et al*., 2012), qui est un indicateur biologique de la qualité des sols.

L'efficacité de cette technique a surtout été étudiée en comparant la capacité de bioaccumulation des contaminants organiques par des plantes cultivées sur un sol en présence ou en absence de biochars ou CA (Centofanti *et al*., 2016; Denyes *et al*., 2016, 2013; Khorram *et al*., 2016). Par exemple, les concentrations Polychlorobiphényles (PCB) et DDT ont diminué de plus de 50 % dans les racines de Cucurbitacées cultivés pendant 50 jours sur un sol amendé avec 2,8 % de biochar (Denyes *et al*., 2013; Lunney *et al*., 2010), la concentration en heptachlore epoxyde diminue de 80 % dans les Cucurbitacées cultivés en présence de CA mais pas en présence de biochar, ce qui montre que l'origine et la fabrication des sorbants impactent leur efficacité d'immobilisation (Murano *et al*., 2009). De même, la concentration en dieldrine dans les concombres n'est pas significativement différente lorsque ceux-ci ont été cultivés sur un sol amendé avec certains types de biochars alors qu'elle diminue de 70 à 90 % avec d'autres biochars et des CA (Saito *et al*., 2011).

Toutefois, cette méthode ne permet pas de savoir si les contaminants sont réellement sorbés sur les CA ou si les amendement ont favorisé la dégradation des contaminant par les micro-organismes du sol (Krohn *et al*., 2022).

Limites

Les amendements en biochar ou CA ne diminuent pas les concentrations en POC dans les sols mais les rendent moins disponibles. Cependant, cette augmentation de la rétention dans le sol peut présenter des inconvénients. Une étude a montré que le temps

de demi-vie de deux pesticides (chlorpyrifos et carbofuran) est augmenté sur les sols amendés en biochars (Yu *et al*., 2009).

De plus, avec le temps, les sites de fixations présents dans les CA vont se saturer, provoquant un risque de diminution de l'efficacité de la méthode, mais également de potentiels relargages des contaminants sorbés sur les CA lorsque ces derniers vont se peu à peu se dégrader au cours du temps (Saito *et al*., 2011).

Dans notre cas d'étude, il est donc recommandé d'utiliser des CA pyrolysés à haute température puisqu'ils présentent des affinités pour les molécules hydrophobes. Les tests seront réalisés pour mesurer directement les concentrations dans le sol selon les amendements en CA pour connaitre leur influence sur l'immobilisation d'une contamination ancienne en POC.

1.5.4. Traitement thermique

Définition

Le traitement thermique regroupe toutes les applications utilisant l'augmentation de la température pour décontaminer les sols, par divers moyens de chauffage, par exemple : flux d'air chaud, micro-ondes, ondes radios ou électrique (Ding *et al*., 2019; Zhao *et al*., 2019).

Selon la température utilisée, les processus physico-chimiques de décontamination sont différents. À faible température (< 200 °C) le but est d'augmenter la mobilité des contaminants. À température moyenne (200-650 °C) intervient la désorption thermique (TD) avec le détachement des contaminants des particules de sol et potentiellement leur dégradation chimique. Au-delà de 650 et jusqu'à 1000 °C, les composés subissent une combustion par incinération (O'Brien *et al*., 2018). Enfin, lorsque les températures sont comprises entre 1000 et 2000 °C, on parle de vitrification. Le sol commence à fondre, les composés organiques sont vaporisés ou détruits (Ding *et al*., 2019). Nous nous concentrerons dans ce mémoire, sur la désorption thermique à faible température puisque ces températures intermédiaires (300-500 °C) semblent suffisantes pour traiter les pesticides (Figure 1.14).

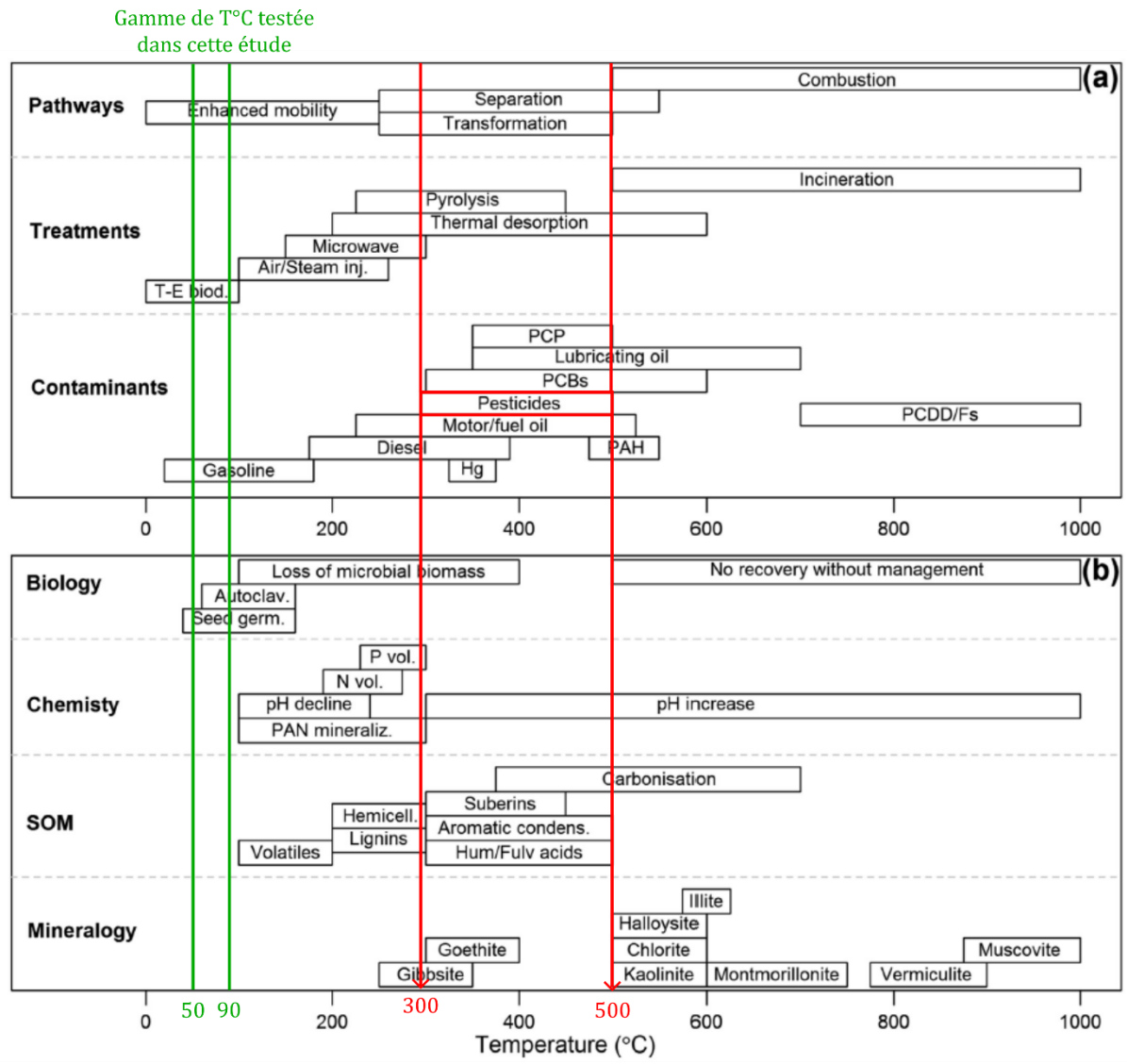


Figure 1.14 : Types de traitements thermiques selon la température et effet sur les propriétés du sol (modifiée de O'Brien et al. (2018))

Principe

Cette technique consiste donc à chauffer le sol afin de désorber les composés volatils et semis-volatils (COV et COSV), comme les hydrocarbures ou certains pesticides, des particules de sol et les faire passer en phase gazeuse (Castelo-Grande *et al.*, 2010; Lodolo *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2019). Bien que la littérature se soit penchée sur une large gamme de températures comprise entre 100 et 2000 °C (Ding *et al.*, 2019) très peu d'études ont été recensées pour des températures inférieures à 100 °C. La désorption thermique (TD) est classée en 2 groupes selon la plage de température : (i) la désorption thermique à basse température (LTTD) de 100 à 350 °C et (ii) la désorption thermique à haute température (HTTD) de 350 à 650°C (O'Brien *et al.*, 2018; Pavel et Gavrilescu, 2008; Wang *et al.*, 2021; Yi *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2019).

La TD a été étudiée sur des échantillons de sols contaminés en DDT et HCH de 0,2 g. Les résultats montrent que l'efficacité de la technique augmente avec l'augmentation de la température passant de 39 % à 99 % pour des températures de 225 et 500 °C et un temps de chauffage de 30 min (Gao *et al*., 2013). La diminution des concentrations dans des échantillons de sol de 10 à 80 g contaminés en PCB a été étudiée entre 50 et 450 °C. Les résultats montrent que le taux de décontamination est inférieur à 10 % pour des températures inférieures à 150 °C, alors qu'il est de plus de 90 % à partir de 300 °C (Risoul *et al*., 2002).

Cependant, à des températures supérieures à 100 °C, les propriétés du sol commencent à se dégrader (Figure 1.14 (b)).

Limites

Les températures utilisées pour la TD sont comprises entre 200 et 650 °C. Cependant, à ces températures, les propriétés agronomiques des sols sont dégradées : perte de biomasse microbienne, la majeure parties des composants de la MON sont dégradés et il s'opère une augmentation du pH du sol (O'Brien *et al*., 2018; Vidonish *et al*., 2016).

Dans le cas de ces travaux de thèse, le traitement des sols agricoles à des températures élevées (> 100 °C) n'est donc pas adapté car cela entrainerait la dégradation de la qualité des sols. Ainsi, les tests seront menés avec des traitements thermiques à basse température (< 100 °C) nommé VLTTT (pour *Very Low-Temperature Thermal Treatment*), pour connaitre l'influence de cette technique sur les sols historiquement contaminés en POC et préserver les qualités agronomiques des sols agricoles.

1.5.5. Extraction au fluide supercritique

Définition

Un fluide supercritique est un corps pur amené à une température et une pression supérieures à celles de son point critique (Castelo-Grande *et al*., 2010). Lorsqu'il est dans cet état, le fluide possède des propriétés intermédiaires entre celles des liquides et des gaz, avec une masse volumique élevée proche de celle des liquides, une diffusivité intermédiaire et une viscosité dynamique faible, proche de celles des gaz lui conférant de bonnes capacités d'extraction des contaminants (Saldaña *et al*., 2005). De plus, il est possible de contrôler les caractéristiques des fluides supercritiques (par exemple son pouvoir de dissolution) par de légères modifications des conditions de pression et de

température lors du traitement, ce qui rend la technique applicable pour un large spectre de contaminants (Castelo-Grande *et al.*, 2010).

Dans le cas d'une contamination en POC hydrophobes, le fluide le plus couramment utilisé est le dioxyde de carbone (CO_2). En effet, le CO_2 présente plusieurs avantage : (i) son point critique est assez bas (31 °C, 73,8 bar, Figure 1.15) (Anitescu et Tavlarides, 2006) et (ii) la configuration moléculaire plane du CO_2 en fait un solvant apolaire avec une forte affinité pour les contaminants organiques. Il est également chimiquement non toxique, non inflammable, génère peu de déchet et son coût est faible voire nul lorsqu'il est recyclé (Al-Marzouqi *et al.*, 2019; Andreu et Picó, 2004; Saldaña *et al.*, 2005; Sunarso et Ismadji, 2009).

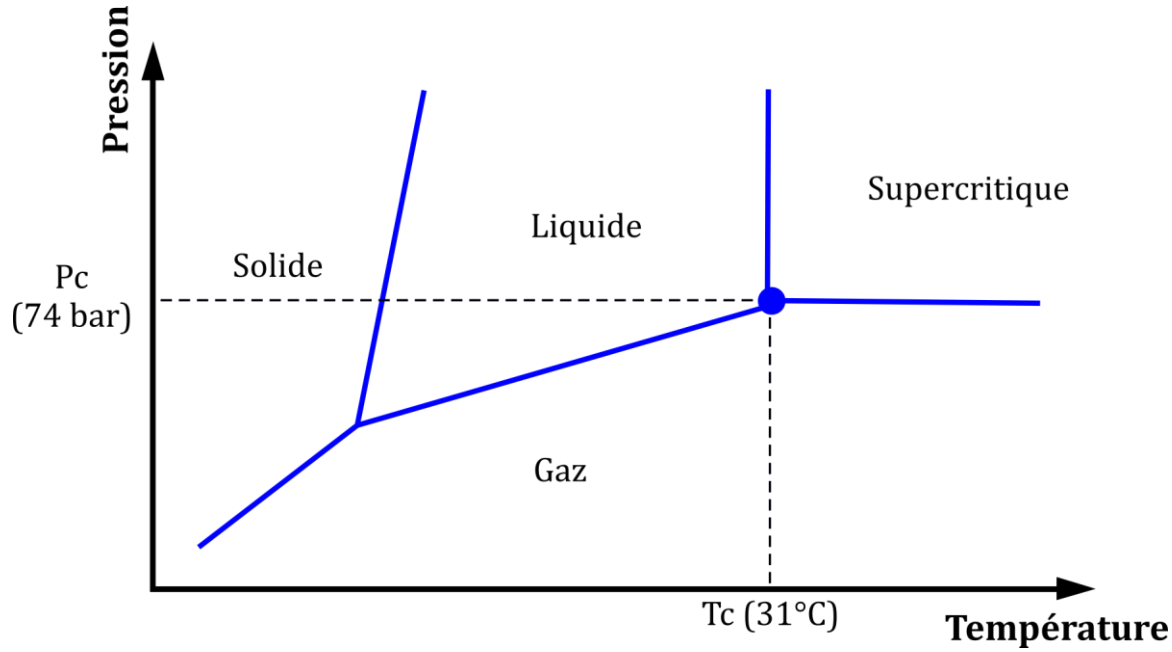


Figure 1.15 : Diagramme de phase du CO_2, Pc : Pression critique et Tc : température critique

Principe

L'extraction au fluide supercritique (SFE, pour *Supercritical Fluid Extraction*) au CO_2 utilise donc ce solvant comme agent de séparation et a été développée pour extraire les contaminations organiques des sols. Au départ, elle était envisagée comme technique alternative aux méthodes classiques d'extraction solide-liquide pour la quantification des résidus de pesticides dans les sols (Koinecke *et al.*, 1997; Kreuzig *et al.*, 2000; Marr et Gamse, 2000; Reimer *et al.*, 1995; Van der Velde *et al.*, 1994). L'une des principales raisons de l'application du SFE au CO_2, pour l'élimination des pesticides des sols contaminés, est la possibilité d'effectuer l'extraction des contaminants sans modifier de manière

significative la structure du sol et sans laisser de résidus de solvant (Castelo-Grande *et al.*, 2010; Saldaña *et al.*, 2005).

Les études ont principalement mesuré l'efficacité du SFE au CO_2 sur des sols dopés (Koinecke *et al.*, 1997; Kreuzig *et al.*, 2000; Meskar *et al.*, 2019, 2018). Pour les hydrocarbures légers (C_{10} à C_{16}), l'extraction est de l'ordre de 90 %, indépendamment de la température et de la pression. En revanche, pour les hydrocarbures lourds (> C_{16}), l'augmentation de la température selon une pression constante n'entraine pas l'augmentation du taux d'extraction. En revanche, l'augmentation de pression (150 à 550 bar) à température constante favorise l'extraction (passant de 65 à 90 %) des hydrocarbures lourds dans le sol, sûrement à cause de l'augmentation de la densité du CO_2. En effet, l'augmentation de pression accentue la densité du CO_2 et l'augmentation de la température favorise la volatilisation et la désorption des hydrocarbures du sol. Ainsi, d'après Meskar *et al.*, (2018), des conditions de températures et pressions intermédiaires (75 °C et 330 bar) sont favorables pour un meilleur taux d'extraction des hydrocarbures, suggérant qu'il existe un optimum des conditions de pression et température pour l'extraction de ces contaminants.

Limites

Cette technique de remédiation des sols nécessite un dispositif lourd à mettre en place. De plus, aucune étude n'a été recensé sur les effets du SFE au CO_2 les micro-organismes qui doivent être impactés par l'augmentation de température et de pression. Il est également possible que les propriétés chimiques des sols soient modifiées après le traitement.

Ainsi, dans notre étude, la vérification de l'efficacité de ce traitement sur des sols agricoles historiquement contaminés en POC sera menée, avec une vérification de différents indicateurs de la qualité des sols pour s'assurer de leur préservation.

RÉSUMÉ

- La remédiation des sols permet de **diminuer les concentrations en contaminants** ou de **les rendre moins disponibles.**

- Quatre techniques de remédiation des sols testées au cours de ces travaux :
  - **Dégradation au ZVI ;**
  - **Immobilisation par CAs ;**
  - **Traitement thermique à basse température (VLTTT) ;**
  - **Extraction au CO_2 supercritique (SFE).**

- Dans le cadre de sols agricoles contaminés, il faut s'assurer que les techniques employées **ne dégradent pas les propriétés agronomiques** des sols agricoles.

1.6. Contamination des végétaux par les POC

1.6.1. Généralités

On pensait que les plantes étaient incapables d'absorber et d'accumuler des composés organiques très hydrophobes ($\log K_{ow} > 4$) et récalcitrants dans les sols (Schwab et Dermody, 2021; Schwitzguébel, 2017; Trapp et Legind, 2011). Cependant, au cours des deux dernières décennie, plusieurs publications ont rapporté le contraire en montrant que différentes espèces et variétés de plantes sont capables d'absorber les POP du sol (Al-Nasir *et al*., 2020; Gao et Zhu, 2004; Jiries *et al*., 2022; Mikes *et al*., 2009; Murano *et al*., 2010a; Namiki *et al*., 2013; Otani *et al*., 2007; Saito *et al*., 2012; Samsøe-Petersen *et al*., 2002; Trapp, 2002).

Parmi les plantes, les Cucurbitacées ont été particulièrement étudiées puisqu'elles sont capables d'absorber et accumuler les contaminants organiques des sols (Inui *et al*., 2008; Lunney *et al*., 2004; Mattina *et al*., 2006; Namiki *et al*., 2013; Otani *et al*., 2007; White, 2001). Bien qu'il n'existe pas de référence claire pour un hyper-accumulateur de polluants organiques, les Cucurbitacées sont généralement considérées comme des hyper-accumulateurs des POP (Nanasato et Tabei, 2018).

1.6.2. Le cas particulier des Cucurbitacées

La famille des Cucurbitacées est un type de plantes dicotylédones regroupant environ 800 espèces réparties en 130 genres (Salehi *et al*., 2019) qui sont cultivées pour leurs fruits ou leurs graines. Les 2 principaux genres cultivés sont *Cucurbita* et *Cucumis*. À l'intérieur de ces genres, les espèces les plus cultivées sont *Cucumis sativus* (concombre), *Cucumis melo* (melon) ; *Cucurbita mochata* (courge musquée), *Cucurbita maxima* (potiron) et *Cucurbita pepo* (courgette, citrouille).

Les Cucurbitacées sont capables d'absorber les contaminants organiques par leurs racines mais elles ont surtout, contrairement aux autres familles, la capacité de transporter et d'accumuler les contaminants organiques dans leurs parties aériennes (Mattina *et al*., 2007; Murano *et al*., 2010b; Namiki *et al*., 2018, 2015, 2013; White, 2002). La capacité d'accumulation est toutefois dépendante, du genre, de l'espèce, de la sous-espèces et même des variétés. La courgette, *Cucurbita pepo* L. ssp *pepo* (*C. pepo* L.) étant l'une des espèces les plus accumulatrices de composés organiques dans les racines et les parties aériennes (Chhikara *et al*., 2010; Inui *et al*., 2008; Isleyen *et al*., 2012, 2013; Isleyen et Sevim, 2012; White *et al*., 2003b).

L'accumulation des contaminants organiques dans les Cucurbitacées se déroule alors en 4 étapes : (i) la désorption des polluants des particules du sol grâce aux exsudats racinaires sécrétés par les plantes, (ii) l'absorption dans les racines, (iii) la translocation vers les parties aériennes, et enfin (iv) la distribution et l'accumulation dans les différents organes (Inui *et al.*, 2008; Piutti *et al.*, 2022; Schwab et Dermody, 2021) (Figure 1.16).

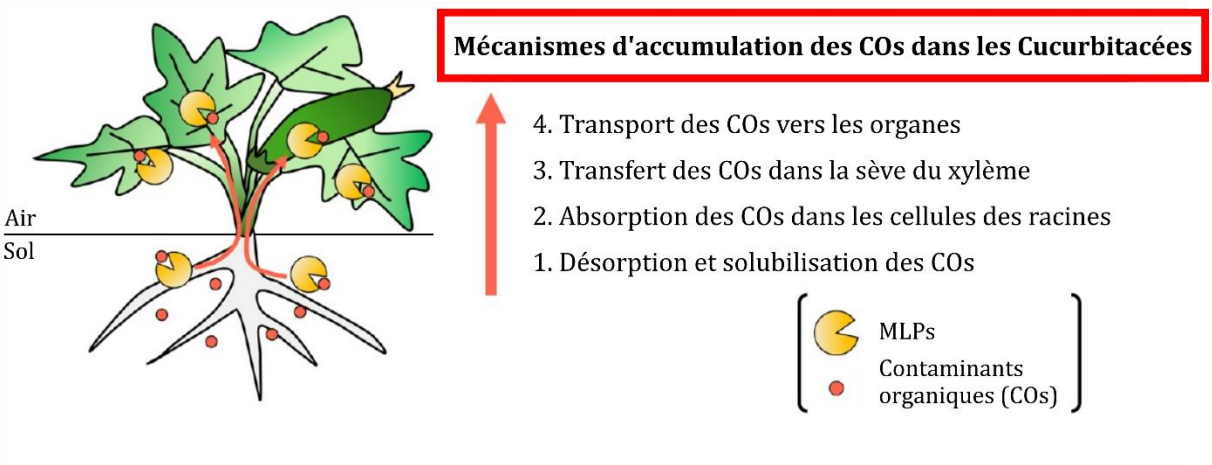


Figure 1.16 : Absorption et accumulation des contaminants organiques par les Cucurbitacées (modifiée de Fujita et Inui (2021b))

Les racines des Cucurbitacées exsudent dans la rhizosphère des sucres, des acides organiques, des acides aminés et des protéines pour l'absorption des nutriments (Fujita et Inui, 2021a). Certains de ces composés, notamment l'acide citrique, déstructurent la MON du sol (White et Kottler, 2002; Yoshihara *et al.*, 2014) pouvant libérer les POC qui sont ensuite solubilisés et absorbés par les racines (Figure 1.17).

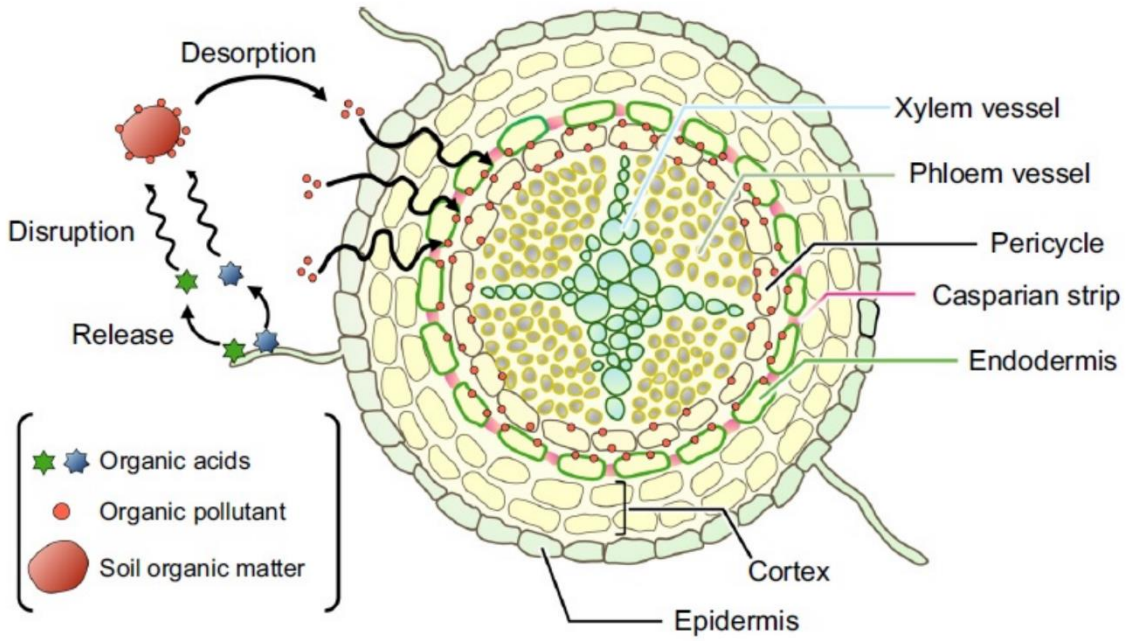


Figure 1.17 : Mécanismes de désorption et d'absorption des contaminants organiques par les racines de Cucurbitacées (Fujita et Inui (2021b))

Une fois absorbés par les racines, les contaminants organiques sont transportés vers les parties aériennes par les vaisseaux du xylème. Ce transport est assuré par des protéines, les MLPs (pour *Major latex-like proteins*) qui ont de nombreuses fonctions biologiques pour la plante : résistance aux maladies, tolérance au stress salin, formation des feuilles, activité enzymatique, etc. (Fujita et Inui, 2021a). Ces protéines présentent également une cavité hydrophobe avec des groupements fonctionnels permettant aux composés organiques comme les POC de s'y lier et d'être transportés dans tous l'organismes par la sève du xylème (Fujita and Inui, 2021b; Goto *et al.*, 2019; Greenwood *et al.*, 2011; Inui *et al.*, 2013).

La dernière étape de distribution et d'accumulation de la contamination dans les différents organes des Cucurbitacées n'a cependant été que peu étudiée sur des plantes matures (Kelsey *et al.*, 2006; Namiki *et al.*, 2013; Saito *et al.*, 2012) et souvent sans distinction entre les différents organes (tiges, feuilles, fleurs) qui sont regroupés en parties aériennes (Inui *et al.*, 2011, 2008). Ce regroupement ne permet pas de caractériser correctement la distribution des POC dans les différents organes de la plante.

En outre, les conditions expérimentales peuvent modifier la physiologie des plantes et il n'est pas évident que les résultats obtenus avec des plantules (dans des conditions bien définies) puissent être étendus à des conditions réelles en plein champ (Schwitzguébel, 2017). Même si ce type d'expérimentation en laboratoire a permis d'obtenir une meilleure connaissance des mécanismes moléculaires impliqués dans

l'absorption, la translocation et l'accumulation ; leur transposition à des conditions réelles de culture n'est pas forcément évidente. En effet, les conditions expérimentales à court terme et la culture de plantules ne permettent pas toujours la croissance et le développement normaux des racines et des organes aériens en imposant un stress qui peut affecter la physiologie des plantes (Schwitzguébel, 2017).

Biodisponibilité des contaminants

En plus de travailler sur des plantules, certaines études travaillent sur les capacités d'absorption des Cucurbitacées avec des sols ou milieux hydroponiques dopés en contaminants (Inui *et al*., 2008; Namiki *et al*., 2013; Otani *et al*., 2007). Cette approche n'est pas adaptée pour étudier le transfert d'une contamination historique des sols vers les Cucurbitacées en raison des processus de vieillissement qui induisent une diminution de la biodisponibilité des contaminants (Inui *et al*., 2011; Simonich et Hites, 1996; Trapp et Legind, 2011). Ce manque de biodisponibilité des contaminants limite la capacité de phyto-extraction des végétaux (Nanasato et Tabei, 2018).

La biodisponibilité des contaminants et leur absorption par les cultures sont également des paramètres essentiels pour établir des lignes directrices de réglementation fondées sur les risques et améliorer la sécurité des denrées alimentaires. Le passage du concept de la concentration totale d'un contaminant dans le sol à sa fraction bio-disponible pour les plantes n'est cependant pas évident (Schwitzguébel, 2017).

Limites Maximales en Résidus

Les autorités sanitaires ont fixé des Limites Maximales en Résidus (LMR) dans la masse fraiche de fruits de Cucurbitacées à peau comestible. Elles sont de 50 µg kg^{-1} pour la dieldrine et à 10 µg kg^{-1} pour les chlordanes (Journal officiel de l'Union européenne, 2008).

Pour la législation, les valeurs seuils actuelles sont principalement basées sur la concentration totale d'un contaminant dans la partie comestible d'un végétal. Cependant, il n'existe pas de limite de concentration dans les sols pour ces POC. Certains auteurs ont essayé de mettre en relation des concentrations maximales en chlordécone dans les sols antillais avec différents types de plantes (non accumulatrices, modérément accumulatrices et hyper accumulatrices) afin de concevoir un outil d'aide à la décision basé sur le risque de non-conformité d'un produit agricole aux seuils réglementaires (Clostre *et al*., 2017). Cependant, même s'ils indiquent que cet outil pourrait être applicable à d'autres études, la détermination empirique des valeurs seuils spécifiques (i)

aux sols des zones étudiées et (ii) aux végétaux cultivés doit être impérativement menée en amont.

Ainsi, dans cette étude, il nécessaire de caractériser le transfert et la distribution de ces contaminants dans les différents organes de Cucurbitacées matures afin de comprendre dans quelle mesure elles sont capables d'absorber et d'accumule une contamination ancienne en POC.

RÉSUMÉ

- Cucurbitacées principaux végétaux capables **d'absorber les POC**, grâce à leurs exsudats racinaires.
- Contrairement aux autres végétaux, les Cucurbitacées sont capables de **transporter les contaminants** des racines vers les parties aériennes grâce aux MLPs.
- La **LMR** de la dieldrine autorisée dans les fruits frais de *C. pepo* L. à peau comestible est de **50 µg kg^{-1}**

1.7. Objectifs de la thèse

C'est dans ce contexte de zone maraichère péri-urbaine, dont les sols sont pollués par des POC, induisant de ce fait, une contamination des Cucurbitacées, que ces travaux de thèse ont été menés. Ils s'inscrivent dans une volonté de trouver et de mettre en place des actions pour lutter contre cette contamination des sols agricoles, qui est un enjeu majeur pour les gestionnaires des terres et surtout les exploitants.

Ainsi, le premier objectif de ces travaux de thèse est d'analyser les concentrations en POC des sols de la zone d'étude selon (i) une stratégie d'échantillonnage adaptée à ces dimensions et (ii) les liens avec les propriétés physico-chimiques des sols pour obtenir un diagnostic de l'état de contamination. Cette étape de caractérisation de la distribution et de la variabilité spatiale de la contamination est un prérequis indispensable à toute action de remédiation bien ciblée. (Chapitre 2).

Ensuite, le second objectif est de mettre en place des expériences de traitement physico-chimiques des sols à l'échelle laboratoire permettant d'immobiliser, de dégrader ou d'extraire la contamination en POC des sols agricoles tout en préservant leurs qualités agronomiques. Ainsi, 4 techniques de remédiation sont sélectionnées et testées afin de caractériser leur efficacité, leur cinétique de diminution des concentrations en POC et d'estimer leur coût. La validation de la préservation des qualités agronomiques des sols est également investiguée. (Chapitre 3).

Enfin, la contamination en POC des sols agricoles induit une contamination des végétaux, le dernier objectif de ces travaux de recherche est donc de caractériser le transfert et l'imprégnation des Cucurbitacées. Ainsi, la répartition de la contamination en POC dans les organes (racines, tiges, feuilles, fleurs et fruits) en fonction (i) des concentrations dans le sol, (ii) du stade de développement des plantes et (iii) de diverses variétés de Cucurbitacées est analysée. (Chapitre 4).

Chapitre 2.

Contamination en POC des sols de la zone d'étude

2.1. Introduction

Pour caractériser la distribution de la dieldrine au sein de la vallée maraichère des Jalles, ces travaux de thèse se sont intéressés à distinguer l'échelle des exploitations (parcellaire) et celle de la zone maraîchère dans son intégralité (environ 5 km^2). Dans la littérature, diverses stratégies d'échantillonnage sont utilisées mais ne sont pas appropriées à notre échelle. En effet, soit la densité de prélèvements est trop faible par rapport aux étendues investiguées (régions ou provinces de plus de 1000 km^2) impliquant des interpolations entre des échantillons espacées de plusieurs dizaine de kilomètre (Aichner *et al.*, 2013; Gong *et al.*, 2004; Jiang *et al.*, 2009; Mishra *et al.*, 2012; Orton *et al.*, 2013; Qu *et al.*, 2019, 2016; Ribes *et al.*, 2002; Sánchez-Osorio *et al.*, 2017; Shegunova *et al.*, 2007; Tao *et al.*, 2008; Wong *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2013; A. Zhang *et al.*, 2011; H. Zhang *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2006) ; soit la densité de prélèvement est très importante car les études veulent caractériser avec précision une zone de quelques centaines de mètres carrés (Hashimoto, 2005; Mattina *et al.*, 1999; Zhao *et al.*, 2013). Cette forte densité sur une petite surface implique un nombre de prélèvement très conséquent pour notre cas d'étude. Il est donc primordial de mettre en place un système d'échantillonnage adapté à la zone d'étude pour caractériser la distribution horizontale (0-20 cm) de la contamination en POC des sols.

En outre, la caractérisation verticale de la contamination est d'importance capitale puisque même si les POC sont très peu lessivables, certaines études montrent la présence de POC jusqu'à 1 m de profondeur (Hashimoto, 2005; Wang *et al.*, 2006; H. Zhang *et al.*, 2009). Cette caractérisation verticale de la contamination servira aussi par la suite être pour définir une profondeur de traitement des sols.

Les facteurs naturels, notamment les propriétés physico-chimiques des sols (Aichner *et al.*, 2013; Gevao *et al.*, 2000; Gong *et al.*, 2004; Jiang *et al.*, 2009; Krohn *et al.*, 2019; Miglioranza *et al.*, 2003; Nam *et al.*, 2008; Ribes *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2006; N. Zhang *et al.*, 2011) et les facteurs anthropiques (épandage et labourage) (Arias-Estévez *et al.*, 2008; Harner *et al.*, 1999; Hashimoto, 2005; Li *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2015; Mattina *et al.*, 1999) influencent la répartition des POC dans les sols et peuvent être des sources d'hétérogénéités qui rendent complexe la compréhension de l'état de contamination en POC des sols. L'étude de ces paramètres est donc à prendre en compte.

Les objectifs de ce chapitre sont donc (i) de caractériser la distribution horizontale et verticale de la contamination en POC des sols de la vallée maraichère des Jalles en adoptant une stratégie d'échantillonnage adaptée à ses dimensions et (ii) d'évaluer les propriétés physico-chimiques des sols influençant cette distribution.

2.2. Matériels et méthodes

2.2.1. Stratégie d'échantillonnage

La caractérisation de la distribution spatiale de la contamination en POC des sols de la zone d'étude s'est faite en 2 étapes. Une première campagne d'échantillonnage réalisée en juin 2019 a permis d'obtenir (i) la distribution horizontale de la contamination (entre 0 et 20 cm de profondeur) et (ii) la description pédologique des parcelles prélevées. Les résultats de cette première campagne ont ensuite été utilisés pour mettre en place une deuxième campagne de prélèvements pour la caractérisation verticale de la contamination en janvier 2020.

Caractérisation horizontale

Une stratégie d'échantillonnage semi-aléatoire, reposant sur les travaux de Atteia *et al*. (1994) et Oliver et Webster (1986) est utilisée pour caractériser la distribution horizontale de la contamination des sols de la vallée maraichère des Jalles.

Pour créer l'ensemble points de prélèvements, nous avons sélectionné 6 parcelles appelées « parcelles de référence » (nommées A, B, C, D, E et F pour des raisons de confidentialité) à partir desquelles est construite la stratégie d'échantillonnage afin de déterminer la variabilité des concentrations en POC. D'après les données issues du rapport de la DRAAF, cinq de ses parcelles présentent les contaminations en dieldrine les plus importantes avec des concentrations supérieures à 200 µg kg^{-1}. La 6ème parcelle est sélectionnée car elle comble un vide spatial dans le plan d'échantillonnage. Depuis le centre de chacune de ces 6 parcelles de référence, des cercles concentriques de rayon 10, 45, 202 et 911 m (progression géométrique, facteur 4,5) ont été tracés. Puis, un angle aléatoire parmi 16 possibles (pas de 22,5°) par rapport à l'axe du Nord a été obtenu pour chacun des cercles afin de placer l'ensemble des points de prélèvements. Cette méthode permet (i) aux cercles concentriques les plus larges d'englober l'ensemble de la zone d'étude et d'entrecouper les autres cercles et (ii) aux plus petits cercles de rester dans les parcelles de référence afin de caractériser plus précisément ces parcelles. Elle a permis d'échantillonner au total 17 parcelles cadastrales, qui ont fait l'objet d'une caractérisation pédologique (section 2.2.3).

Caractérisation verticale

Suite à la caractérisation pédologique de la zone et aux résultats de la première campagne de prélèvement, 4 parcelles de référence (B, C, D et F) ont été sélectionnées pour déterminer l'évolution de la distribution des POC en profondeur. Ces 4 parcelles de référence présentent en surface (0-20 cm) des concentrations en POC et des teneurs en MON différentes, ce qui permet d'évaluer un potentiel lessivage sur les parcelles moins contaminées en surface et d'analyser la relation avec l'évolution de la teneur MON. Sur ces 4 parcelles, un profil vertical a été réalisé sur le point central et celui du cercle rayon 10 m, les mêmes que lors de la 1ère campagne (± 1 m). Deux profils supplémentaires ont été ajoutés sur deux nouveaux cercles concentriques de rayon 25 et 70 m. Les prélèvements de surface pour ces 2 nouveaux cercles permettent d'augmenter la précision de la caractérisation horizontale sur ces 4 parcelles.

Au total, 16 profils verticaux (4 profils par parcelle) ont été réalisés et les prélèvements effectués à des profondeurs de : 0-20, 40, 60 et 80 cm, en réalisant un mélange du sol situé 5 cm au-dessus et en dessous de chacune des profondeurs, soit entre 35-45 cm, 55-65 cm et 75-85 cm.

2.2.2. Prélèvements des sols

Au total de 99 échantillons de sol ont été collectés, dont 51 en surface (0-20 cm) et 48 en profondeur (20-80 cm). Les prélèvements sont effectués à l'aide d'une tarière manuelle, nettoyée avec du papier absorbant imbibé d'acétone (SLR, qualité pesticide, extra pur 99,8+ %, Fisher Chemical, France) entre chaque point de prélèvement pour éviter les contaminations croisées. Environ 400 g de sol sont prélevés pour chaque point d'échantillonnage, puis stockés dans des flacons en verre de 250 mL (Schott, Duran, France) et conservés au réfrigérateur à 4°C jusqu'aux différentes analyses.

2.2.3. Description pédologique

Lors de la 1ère campagne de prélèvement, des sondages pédologiques ont été réalisés jusqu'à 1 m de profondeur à l'aide d'une tarière manuelle. Ainsi, 1 sondage par parcelle a été réalisé et ce pour l'ensemble 17 parcelles cadastrales ayant fait l'objet d'au moins un prélèvement de sol pour analyse des concentrations en POC.

Cette caractérisation pédologique a été réalisée par Philippe CHÉRY, Maître de Conférence à Bordeaux Science Agro et expert pédologue sur la région bordelaise. Elle a permis de distinguer 8 types de sol différents : Calcosol, Brunisol, Luvisol, Podzosol, Histosol, Réductisol, Rédoxisol, et Anthroposol, qui ont été regroupés en 4 catégories de

sols : (i) brunifiés, (ii) lessivés, (iii) podzolisés et (iv) hydromorphes. Les profils des sondages, une carte de leur répartition sur la zone d'étude et un schéma de synthèse sont présentés en **ANNEXE 2-1**.

Les sols brunifiés correspondent au Calcosol (parcelle F911) et aux Brunisols (parcelles B911, C202, C911 et D202). Les Calcosols se forment sur des substrats calcaires et présentent la succession d'horizons suivantes Aca/Sca/C. Leur pH est basique et généralement supérieur ou égal à 8. Par des effets de décarbonatation et décalcification en climat tempéré, les Calcosols se transforment en Brunisols. Les Brunisols sont des sols bruns peu évolués, qui se caractérisent généralement par la succession des horizons A/S/C/M ou R. Ils peuvent être eutriques avec des pH compris entre 6 et 7 ou dystriques avec des pH entre 4,5 et 5,5.

Les sols lessivés ou Luvisols (parcelle A911) se forment par le lessivage et la lixiviation des Brunisols eutriques. Ils présentent une succession d'horizons A/Ea/BT avec des pH compris entre 4,5 et 5,5.

Les sols podzolisés ou Podzosols (parcelles A, E, F et A202), sont des sols évolués formés par la lixiviation des Brunisols dystriques. Celle-ci entraine la migration des constituants organométalliques de fer ou d'aluminium vers les horizons sous-jacents. Ces sols présentent un pH inférieur à 4,5 et une succession d'horizons A/E/BP/C. L'horizon E (éluviation) qui subit une perte de matière organique (MO) n'est pas toujours présent. En son absence, les Podzosols sont qualifiés de Podzosols ocriques.

Les sols hydromorphes concernent les Histosols, les Réductisols et les Rédoxisols (parcelles B, C, D, B202, D911, et F202). Ils se caractérisent par leur degré d'engorgement en eau et les battements de nappes superficielles.

Les Histosols sont majoritairement composés de MO sous forme de tourbe et sont engorgés d'eau en permanence. Ils présentent la succession d'horizons Ah/H/Gr/C ou M avec des pH généralement inférieurs à 5.

Les Réductisols sont également des sols quasiment saturés en eau en permanence et présentent la succession d'horizons suivantes : A/Go/Gr/C ou M.

Les Rédoxisols, quant à eux, présentent des battements de nappe superficielle plus importants avec un niveau d'eau en hiver plus haut qu'en été, s'accompagnant d'une migration des cations vers la profondeur avec l'eau de la nappe. Ces sols possèdent des pH inférieurs à 6 et une succession d'horizons A/Sg/C ou M.

L'Anthroposol (parcelle E911) identifié sur la zone d'étude se situe à quelques mètres d'une habitation. Il présente un horizon LA remanié avec des débris de remblais et repose sur un Histosol profond.

Pour les sols hydromorphes, les niveaux de nappe superficielle sont compris entre 40 et 80 cm de profondeur au moment de la réalisation des sondages. Les horizons oxydés Go, traduisant un effet de remontées capillaires de la nappe, permettent de distinguer les niveaux d'eau en hiver. Afin de palier a ces niveaux d'eau très proche de la surface, certains agriculteurs réalisent sur ce type de parcelles des buttes de 20 à 30 cm pour éviter l'ennoiement des racines des cultures.

2.2.4. Extraction des pesticides

Séchage

Dans la littérature, les échantillons de sols (pour analyse en POC) sont séchés à l'air libre entre 20 et 25°C. Il a été décidé dans ces travaux de sécher les échantillons de sols à 30°C à l'étuve pour économiser du temps et standardiser le protocole. Ainsi, après homogénéisation de l'échantillon de sol collecté, un sous-échantillon d'environ 25 g est placé dans une barquette en aluminium et mis à sécher à 30 °C pendant 24 h à l'étuve (Venticell 55, MMM Medcenter, Allemagne) afin d'éliminer au maximum l'eau résiduelle. Ce temps de séchage a été déterminé en suivant les teneurs en eau de 9 échantillons de sol chauffés à 30°C pendant 28 h, les résultats sont fournis en **ANNEXE 2-2**.

Broyage

Une fois séchés, les sous-échantillons sont ensuite broyés à l'aide d'un broyeur planétaire (PM 100, Retsch, Allemagne) pendant 10 min à 400 rotations par minutes (rpm). Cette étape permet d'obtenir des échantillons de sol homogènes sous forme de poudre et des surfaces d'échanges plus importantes avec le solvant d'extraction.

Extraction solide-liquide

Après le broyage, les échantillons sont prêts à être extrait. Cette étape permet de faire passer les pesticides de la phase solide à la phase organique liquide analysée par la suite. Le solvant d'extraction retenu est l'heptane (n-Heptane, 99+ %, analyses de résidus, ACROS Organic, Royaume-Uni), les détails concernant le choix de ce solvant sont fournis en **ANNEXE 2-3**.

L'échantillon broyé est introduit dans un flacon en verre de 50 mL (Schott, Duran, France). Puis, 10 mL d'heptane sont ajoutés pour réaliser l'extraction solide-liquide. Le flacon est fermé hermétiquement avec un bouchon équipé d'un joint antiadhésif en

Polytétrafluroéthylène (PTFE). Le matériel utilisé est en verre et les joints en matière antiadhésive pour limiter la sorption des POC sur ces surfaces lors de l'extraction.

Les masses exactes des réactifs (sol et heptane) introduites dans chaque flacon sont obtenues par pesée à l'aide d'une balance de précision ± 0,001g (Nimbus, Adam Equipment, Royaume-Uni).

Les flacons sont ensuite mis à agiter pendant 72 h à 250 rpm sur une table d'agitation horizontale (KS 250B, Ika, Allemagne). Après avoir testé plusieurs temps d'agitation (**ANNEXE 2-4**), le temps d'extraction de 72 h est retenu car la concentration en POC dans le solvant est stabilisée.

Après la phase d'agitation, la séparation de la phase organique liquide (heptane) et de la phase solide (sol) est réalisée. Le contenu du flacon est introduit dans un tube à centrifuger en verre fermé par une capsule équipée d'un joint antiadhésif PTFE (Cloup, France). Les échantillons sont centrifugés pendant 8 min à 4000 rpm (Figure 2.1) (2-16P, Sigma, Allemagne). Puis, environ 1 mL de l'heptane surnageant est récupéré et introduit dans un flacon d'analyse (Chromoptic, France). La masse exacte d'heptane introduite dans chaque flacon d'analyse est obtenue par pesée.

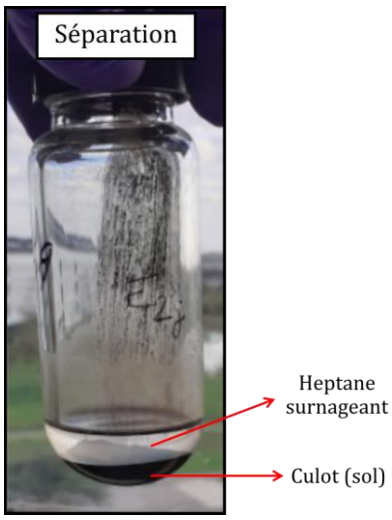


Figure 2.1 : Séparation des phases solides et liquides après centrifugation

2.2.5. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

Le dispositif utilisé pour l'analyse des POC est un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS) simple quadripôle (GC : 7820A ; MS : 5977A, Agilent, USA) équipé d'un passeur automatique d'échantillons (CombiPal PAL3

RSI 85, CTC Analytics, Suisse). Le spectromètre de masse est équipé d'une source d'ionisation à impact électronique (EI). La colonne utilisée est une colonne apolaire (HP-5 ms Ultra Inerte, 30 m × 250 µm × 0,25 µm, Agilent, USA) permettant la séparation de substances telles que les composés halogénés et aromatiques à l'état de trace. Le gaz vecteur est de l'hélium à 99,999 % (He Alphagaz 2, Air Liquide, France). Le programme de température du four est le suivant : température initiale de 45 °C maintenue pendant 30 s, ensuite la température augmente de 30 °C min^{-1} jusqu'à 90 °C, température maintenue pendant 30 s également. Enfin, une nouvelle augmentation de température de 10 °C min^{-1} est menée jusqu'à 310 °C, palier maintenu pendant 3 min.

L'efficacité de cette méthode est évaluée en étudiant des critères de qualité, comprenant pour chaque composé, la validation de l'identification, la linéarité et la sensibilité avec la détermination de la Limite de Détection (LD) et la Limite de Quantification (LQ) comme recommandé par les directives internationales (Agency, 2011; Hill et Reynolds, 1999; Muir et Sverko, 2006; Shabir *et al*., 2007).

2.2.6. Identification et quantification des pesticides

L'identification et la détermination des temps de rétention des POC ont été réalisées au préalable par l'injection d'une solution standard (EPA 505, Restek, France) diluée dans l'heptane et analysée en mode d'acquisition « full scan » (50-500 uma). Le spectre de masse associé à chaque pic chromatographique a été identifié grâce à la bibliothèque NIST (v2.2, 2014) avec des résultats de correspondance supérieurs à 94 %.

La solution standard contient au total 16 POC : Aldrine (309-00-2), Alachlore (15972-60-8), Atrazine (1912-24-9), γ-BHC (Lindane) (58-89-9), *cis*-Chlordane (5103-71-9), *trans*-Chlordane (5103-74-2), Dieldrine (60-57-1), Endrine (72-20-8), Heptachlore (76-44-8), Heptachlore epoxyde (isomère B) (1024-57-3), Hexachlorobenzène (118-74-1), Hexachlorocyclopentadiène (77-47-4), Méthoxychlore (72-43-5), *cis*-Nonachlore (5103-73-1), *trans*-Nonachlore (39765-80-5) et Simazine (122-34-9), dont le chromatogramme est présenté sur la Figure 2.2. En raison de divers problèmes analytiques concernant l'Endrine, cette molécule n'a pas été étudiée.

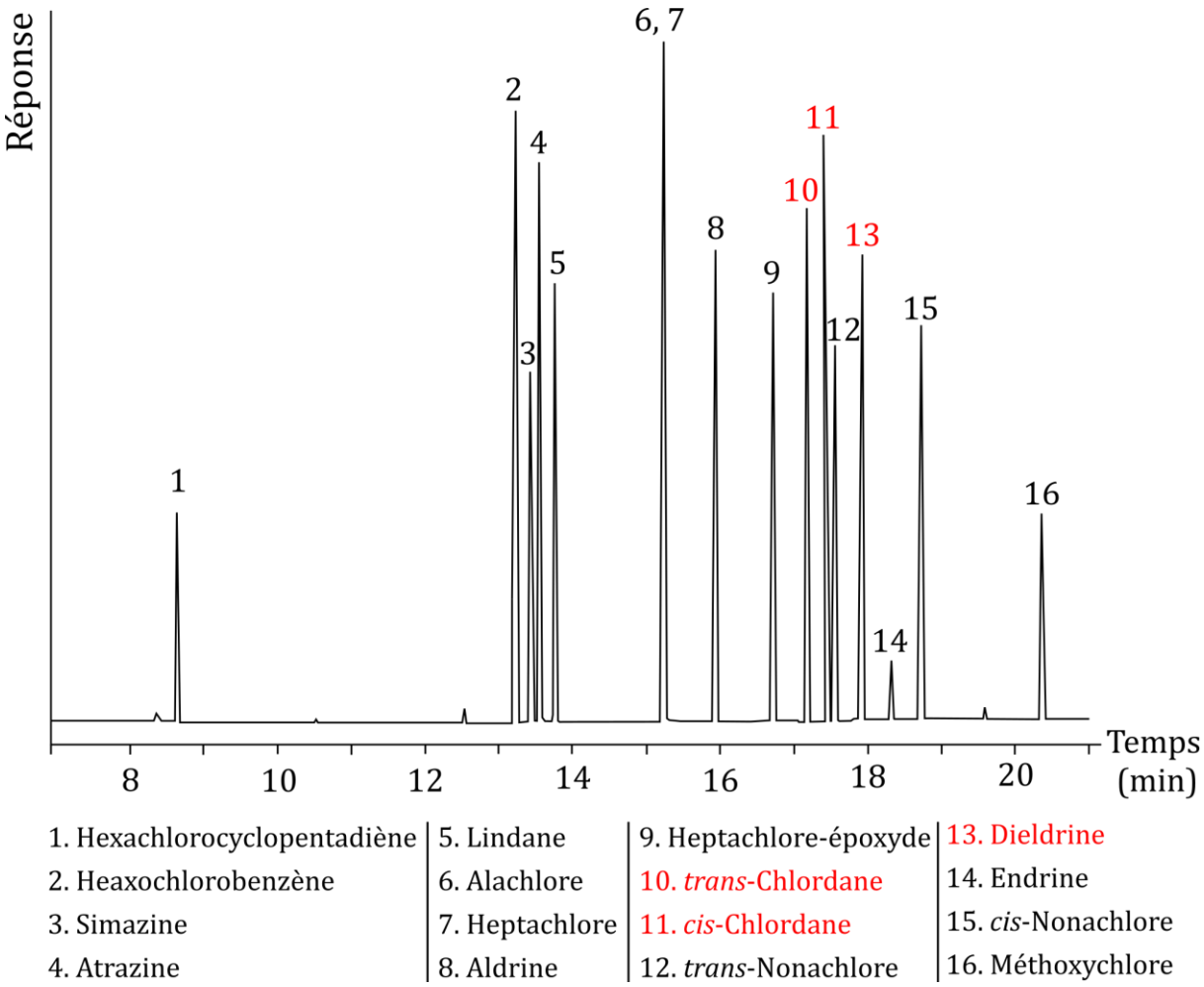


Figure 2.2 : Chromatogramme du standard EPA 505, en rouge les molécules d'intérêts principaux

Étalonnage externe

La quantification des POC est réalisée en mode d'acquisition « SIM » avec 3 masses d'ions (1 quantificateur et 2 qualificateurs) dont la conformité des ratios (± 20 %) par rapport aux étalons est vérifiée. Les temps de rétention associés à chaque composé (± 0,01 min) sont également surveillés pour garantir la quantification des composés d'intérêts. La sensibilité de la méthode est évaluée par la LD et la LQ. Les LD sont estimées par trois fois le rapport signal sur bruit (S/N) et les LQ déterminées comme le plus bas niveau de pic validé (exprimé en µg L^{-1}) au-dessus de dix fois S/N (Shabir *et al.*, 2007). La linéarité de la réponse est étudiée à 6 niveaux de concentration, dans la gamme de concentration de 10-500 µg L^{-1}. En raison des LQ plus élevées pour l'Hexachlorocyclopentadiène et la Simazine (20 et 15 µg L^{-1}, respectivement), la linéarité de ces composés est étudiée dans la gamme de concentration de 20-500 µg L^{-1}. À l'exception de l'Alachlore, de l'Heptachlore et du Métoxychlore, tous les R^2 sont supérieurs à 0,995, ce qui démontre une très bonne relation linéaire pour la plupart des composés

analysés dans cette gamme de concentration. Le détail des différents paramètres est présenté en **ANNEXE 2-5**.

La quantification des pesticides se fait donc à partir de cette solution étalon (EPA 505) avec des concentrations de gammes étalons réalisées dans l'heptane de : 10 ; 20 ; 50 ; 100 ; 200 et 500 µg L^{-1}. Les séquences d'analyses sont toujours formées de la même manière avec, notamment, une 1ère gamme étalon analysée en début de séquence et une 2ème en fin de séquence, détails fournis en **ANNEXE 2-6**. Malgré une très bonne linéarité de la réponse de l'appareil en fonction des concentrations des gammes étalons, il a été mis en évidence une dérive analytique au cours des séquences d'analyse (Figure 2.3).

Afin de réduire les erreurs de quantification liées à cette dérive, un étalonnage interne est effectué.

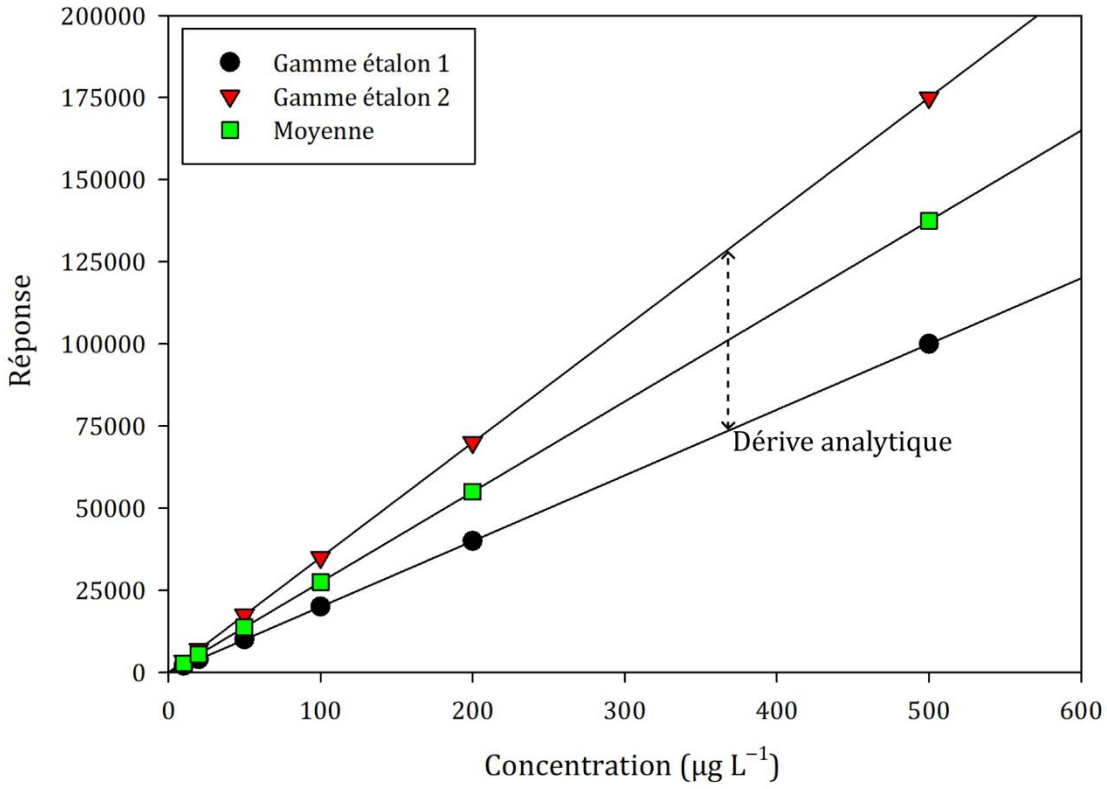


Figure 2.3 : Schématisation de l'utilisation des droites d'étalonnage (ces valeurs sont théoriques)

Étalonnage interne

Une masse de 50 ng de Phénanthrène-d10 est ajoutée comme étalon interne dans chaque échantillon ainsi que dans les solutions étalons. Ce réactif présente un temps de rétention équivalent à ceux des POC analysés (13,87 min) et ses atomes d'hydrogène sont remplacés par du deutérium, signifiant qu'il ne peut pas être présent naturellement dans

les échantillons. Cet étalonnage interne permet d'améliorer la qualité et la fiabilité des données en s'affranchissant des erreurs de répétabilités et de dérive analytiques dues à l'appareil.

Ainsi, le rapport entre l'aire de la réponse du composé et celle de l'étalon interne est calculé en fonction du rapport de concentration en solution du composé et de celle de l'étalon interne (éq.2.1) :

$$\frac{A_i}{A_e} = a\frac{C_i}{C_e} + b \qquad (2.1)$$

Avec, A_i : l'aire de la réponse du composé i, A_e : l'aire de la réponse de l'étalon interne, C_i : la concentration en solution du composé i, C_e : la concentration en solution de l'étalon interne, a : le coefficient directeur de la droite d'étalonnage et b : l'ordonnée à l'origine. La concentration dans le solvant du composé i s'exprime donc selon (éq.2.2) :

$$C_i = \left(\frac{A_i}{A_e} - b\right) \times \frac{C_e}{a} \qquad (2.2)$$

Les concentrations des composés sont donc fonction des différents couples de valeurs (a, b) fournis par la gamme étalon 1, 2 ou leur moyenne. La détermination du couple de valeurs à utiliser se fait selon l'erreur liée à l'étalonnage. Le couple (a, b) fournissant l'erreur de concentration la plus faible pour le doublet d'étalon de contrôle est choisi pour le calcul des concentrations des 3 triplicats d'échantillons précédents (**ANNEXE 2-6**). Cette erreur est calculée par le rapport entre la concentration de l'étalon de contrôle et la concentration mesurée par l'étalonnage, elle est inférieure à 10 % lorsque la bonne décade et le bon couple (a, b) sont utilisés.

Les échantillons analysés sont répartis en fonction de la valeur de leur réponse analytique et sont quantifiés à l'aide de la décade « basse » ou « haute » afin de travailler dans une gamme de concentrations initiale s'étalant sur un ordre de grandeur seulement (Figure 2.4).

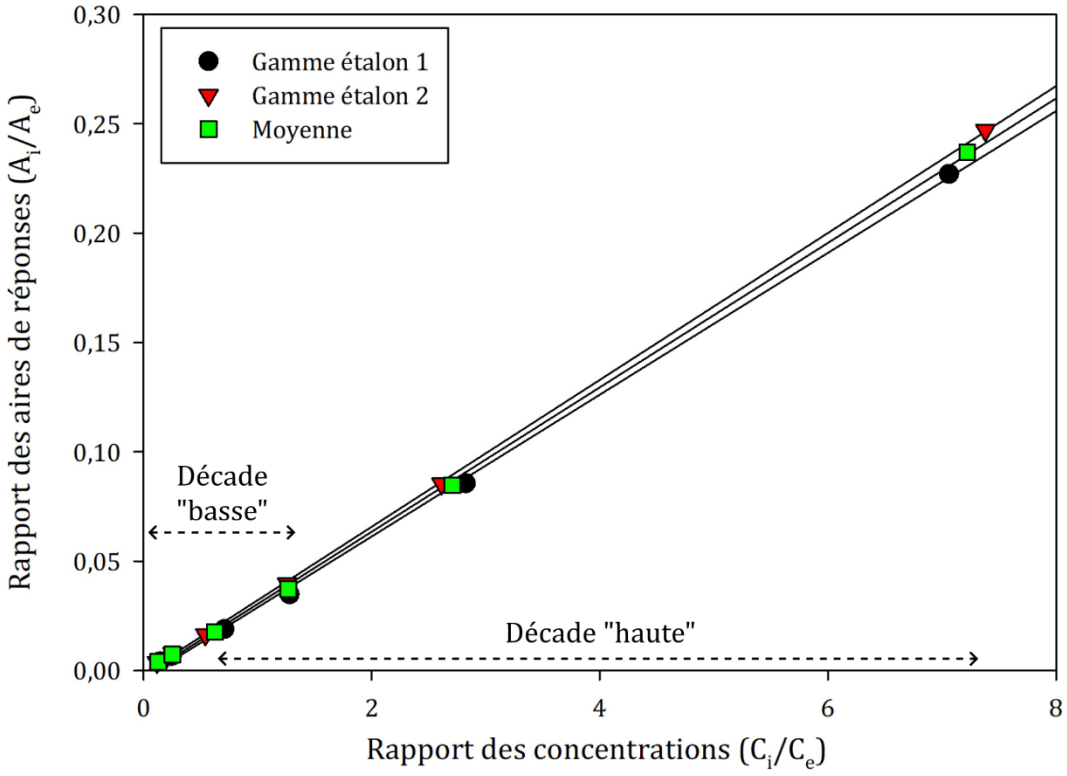


Figure 2.4 : Schématisation de l'utilisation des droites d'étalonnage corrigées par l'étalonnage interne (valeurs théoriques)

Traitement des données

Les données d'analyses fournies par le GC-MS sont traitées avec le logiciel *MS quantitative analysis* (Version B.07.01, Agilent, USA). Pour chaque composé, les échantillons sont classés selon le rapport S/N afin de vérifier lesquels sont quantifiables, inférieurs à la LQ ou à la LD. L'intégration de chaque pic et sa conformité au temps de rétention sont vérifiées afin d'assurer la quantification du bon composé.

Une fois ces vérifications effectuées, les données sont exportées et traitées sur *Excel* afin de (i) prendre en compte l'étalonnage interne et (ii) calculer les concentrations massiques en pesticides dans chaque échantillon.

Le Tableau 2-1 résume l'ensemble des étapes des protocoles d'extraction et d'analyses des POC.

Tableau 2-1 : Synthèse des étapes des protocoles d'extraction et d'analyses des POC dans le sol

Étape	Réalisation
Séchage	Étuve (24 h à 30°C)
Broyage	Broyeur planétaire (10 min à 400 rpm)
Extraction	Solide-liquide (72 h à 250 rpm)
Séparation	Centrifugation (8 min à 4000 rpm)
Analyses	GC-MS
Étalonnage externe	EPA505 (10 à 500 µg L^{-1})
Étalonnage interne	Phénanthrène-d-10

2.2.7. Propriétés physico-chimique des sols

Le pH

Le protocole de mesure du pH d'en l'eau est adapté d'après Rodier (1978). Pour chaque échantillon, 20 g de sol sont mélangés à 100 mL d'eau déminéralisée, rapport 1/5 (m/v) pendant 10 min dans un bécher. La solution est mise à reposer pendant 2 min puis la mesure est réalisée à l'aide d'un pH-mètre étalonné (Consort C561, Belgique).

La capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure (à un pH donné) la capacité d'un sol à retenir les cations sur son complexe absorbant et donne une indication sur la fertilité des sols. Cette mesure est réalisée selon la méthode Metson, extraction à l'acétate d'ammonium et mesure par absorption atomique flamme, d'après la norme NF X31-130 de décembre 1999.

Taux d'humidité et teneur en MON

Ces deux propriétés sont déterminées par perte au feu (Rodier, 1978). Un creuset en céramique est pesé à vide (m_1) puis rempli d'environ 10 g de sol (m_2). Le creuset contenant le sol est mis au four (NaberTherm Gmbh, Allemagne) à 105 °C pendant 6 h, puis pesé à nouveaux (m_3) pour obtenir la masse sèche et le taux d'humidité (éq.2.3) :

$$Taux\ d'humidité = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \qquad (2.3)$$

Le creuset et le sol sec sont ensuite remis au four à 525 °C pendant 4 h, laissés au four jusqu'à refroidissement (30 °C environ) et repesé (m_4) pour obtenir la teneur en MON (éq.2.4) :

$$MON = \frac{m_3 - m_4}{m_3 - m_1} \qquad (2.4)$$

Ainsi, le taux d'humidité est donné en fonction de la masse humide de l'échantillon alors que la teneur en MON est donnée en pourcentage de matière sèche.

Granulométrie

La caractérisation précise de la distribution des fractions granulométriques des sols est réalisée d'après la norme NF X31-107 de septembre 2003, avec la méthode de la pipette Robinson. Les 5 fractions granulométriques étudiées sont : les argiles (< 2 µm), les limons fins (< 20 µm), les limons grossiers (< 50 µm), les sables fins (< 200 µm) et les sables grossiers (< 2000 µm).

Une autre méthode est employée pour obtenir en plus grande quantité 3 fractions granulométriques : les argiles & limons (fraction < 50 µm) ; les sables fins (fraction comprise entre 50 et 200 µm) et les sables grossiers (fraction < 2000 µm) afin de réaliser diverses analyses sur chacune d'elle.

Les sols bruts sont séchés en grande quantité à 30 °C pendant plusieurs jours puis tamisés à l'aide d'un tamiseur à vibration (AS 200 digit cA, Retsch, Allemagne) pendant 40 min.

2.3. Résultats

Parmi les 15 POC analysés, la dieldrine est majoritairement quantifiée dans les sols par rapport aux autres. La caractérisation de la distribution horizontale et verticale sur la zone d'étude et l'implication des facteurs naturels et anthropiques sur cette distribution sont menées en lien avec la dieldrine. Des éléments concis concernant les autres POC analysés sont fournis ensuite, mais le faible nombre de valeur empêche une caractérisation complète à l'échelle de la zone d'étude.

2.3.1. Contamination en dieldrine des sols

1ère publication : *Status of Dieldrin in vegetable growing soils across a peri-urban agricultural area according to an adapted sampling strategy*

Auteurs : Félix COLIN, Grégory J.V. COHEN, Florian DELERUE, Philippe CHÉRY et Olivier ATTEIA

Article publié dans le journal *Environmental Pollution*

Environmental Pollution 295 (2022) 118666

Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

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

Status of Dieldrin in vegetable growing soils across a peri-urban agricultural area according to an adapted sampling strategy☆

Félix Colin [a,b,*], Grégory J.V. Cohen [a], Florian Delerue [a], Philippe Chéry [a], Olivier Atteia [a]

[a] EA 4592 G&E, Bordeaux INP, Université Bordeaux Montaigne, Carnot ISIFoR, 1 Allée F. Daguin, 33607, Pessac, France
[b] Bordeaux Métropole, Esplanade Charles de Gaulle, 33000, Bordeaux, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Dieldrin distribution
Agricultural soils
Dieldrin-SOM relationship
Grain size fractions
Sampling method

ABSTRACT

Since the fifties, organochlorine pesticides (OCPs) had been used in agriculture to protect vegetables. Two decades after their ban by the Stockholm convention in 2001, OCPs are still present in agricultural soils inducing vegetable contamination with concentrations above Maximum Residue Level (MRL). This is a major concern for a 5 km^2 peri-urban vegetable growing valley located in the south west of France. In the present work, the sampling method was developed to clarify the spatial distribution of one OCP, Dieldrin, and its relationship with soil properties at the scale of study area. A total of 99 soil samples was collected for physicochemical analyses and Dieldrin concentrations. Results show Dieldrin concentrations in soils up to 204 µg kg^{-1}. The horizontal distribution of this pesticide is heterogeneous at the study area scale but homogeneous in each reference plot studied. About 85% of the contamination was located in the top soil layers (0–40 cm depth), but Dieldrin may still be quantified at a depth of 80 cm. Among all soil physicochemical parameters analysed, SOM was the most significantly related ($P < 10^{-4}$) with Dieldrin concentrations, once different grain size fractions were considered. Moreover, results indicate a 33 times higher Dieldrin concentration and/or extractability for coarse sand than for other grain size fractions. These results show that the developed sampling method is adapted for the study area scale as it helps understanding the factors influencing the spatial distribution of Dieldrin. Historical amendments are the predominant factor for the horizontal contamination and deep ploughing for the vertical contamination. Also, the variations of coarse sand repartition in soils prevents identification of relationships between SOM and Dieldrin contamination in bulk soil. Further investigation is required to explain these relationships but these results highlight why no clear relationship between OCPs and SOM was previously identified.

1. Introduction

Soil contamination by OrganoChlorine Pesticides (OCPs) is a major concern not only because of their ubiquity and high toxicity but also their persistence in the environment (Gavrilescu, 2005). These types of pesticides, including Dieldrin, were used in agriculture to protect vegetable cultures in many industrial countries from the fifties until the end of the nineties (Hashimoto, 2005; Jorgenson, 2001; Meijer et al., 2001; Wang et al., 2007). More specifically, in France, Dieldrin was banned in agriculture in 1972, but its complete ban on marketing and use did not come until 1992 (INRS, 2007). However, two decades after its worldwide ban by the Stockholm convention in 2001, and forty-five years after its ban in France, Dieldrin is still present in soil and continue to be a potential source of contamination with, for example, concentrations in vegetables exceeding Maximum Residue Level (MRL) fixed by regulatory institutions (Namiki et al., 2018, 2015; Saito et al., 2011; Tsiantas et al., 2021).

In order to characterise soil contamination with OCPs, several studies have been conducted: (i) at regional scales with large surfaces of more than 1000 km^2 (Aichner et al., 2013; Gong et al., 2004; Jiang et al., 2009; Mishra et al., 2012; Orton et al., 2013; Qu et al., 2016, 2019; Ribes et al., 2002; Sánchez-Osorio et al., 2017; Shegunova et al., 2007; Tao et al., 2008; Wong et al., 2010; Yu et al., 2013; A. Zhang et al., 2011; H. Zhang et al., 2009; Zhang et al., 2006) and (ii) on very small areas of approximately a few hundred square metres corresponding to agricultural plot scale (Hashimoto, 2005; Mattina et al., 1999; Zhao et al., 2013). However, few studies have been conducted on intermediate scales of several km^2, corresponding to urban or peri-urban agricultural

☆ This paper has been recommended for acceptance by Bernd Nowack.

* Corresponding author. EA 4592 G&E, Bordeaux INP, Université Bordeaux Montaigne, Carnot ISIFoR, 1 Allée F. Daguin, 33607, Pessac, France.
E-mail address: felix.colin@bordeaux-inp.fr (F. Colin).

https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118666
Received 9 August 2021; Received in revised form 7 December 2021; Accepted 8 December 2021
Available online 9 December 2021
0269-7491/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

areas dimensions (Péron and Geoffriau, 2007; Piorr et al., 2018). These studies however, only investigated areas divided into different zones in function of their use (i.e. agricultural, recreational, and natural) and location (Miglioranza et al., 2003; Wenzel et al., 2002). This is irrelevant when investigating the distribution of OCPs in soil in a context of peri-urban agricultural land use. It is thus necessary to develop and adapt a sampling strategy suitable to the spatial characteristics of urban or peri-urban agricultural areas.

All previous studies highlighted three important factors that must be considered in order to characterise OCPs contamination. Firstly, the historical application of OCPs in a given area is often correlated with their actual concentration in soils (Arias-Estévez et al., 2008; Harner et al., 1999; Hashimoto, 2005; Mattina et al., 1999; Qu et al., 2016). Thus, historical application of OCPs is an important source of heterogeneity in their distribution pattern (Hashimoto, 2005; Mattina et al., 1999). Moreover, after the initial application, secondary natural dispersion of OCPs can also occur with long range distance travel by atmospheric transport and deposition (Jiang et al., 2009; Shegunova et al., 2007; Zhang et al., 2011). Secondly, soil physicochemical properties can affect OCPs retention (Aichner et al., 2013; Gevao et al., 2000; Jiang et al., 2009; Miglioranza et al., 2003; Wang et al., 2018), especially the Soil Organic Matter (SOM) content which is often highlighted as the principal parameter influencing OCPs retention in soils (Gong et al., 2004; Krohn et al., 2019; Miglioranza et al., 2003; Nam et al., 2008; Ribes et al., 2002; Wang et al., 2018; Yu et al., 2013; Zhang et al., 2006; N. Zhang et al., 2011), but some studies did not observe this relationship between SOM and OCPs (Harner et al., 1999; Mattina et al., 1999). Therefore, the relation between OCPs and soils properties needs to be deeper investigated. Thirdly, the vertical distribution of OCPs contamination indicates that the majority of OCPs are found at shallow depth (<40 cm) (Wang et al., 2006; L. Zhang et al., 2009). However, it is possible to identify a correlation between contamination at deeper depth and ploughing practices (Hashimoto, 2005). As ploughing depth depends on farmer practices, it is of main importance to characterise the vertical distribution as well.

Dieldrin (CAS: 60-57-1) is one of the most encountered OCPs in agricultural soils and also in vegetables production (Namiki et al., 2018, 2015; Tsiantas et al., 2021). It was mainly used as an insecticide in crops and also to protect wood structures from termites. With a molar mass of about 381 g mol^{-1}, it is considered as barely soluble in water (0.186 mg L^{-1}, INRS, 2007) and non-volatile at normal temperature and pressure conditions ($P_{vap} = 1.03 \times 10^{-4}$ Pa, INRS, 2007). As most OCPs, Dieldrin presents high affinity for organic carbon with a Log(K_{ow}) estimated at 6.2 (INRS, 2007) and its Henry's law constant (H, dimensionless, air/-water) is 4.1×10^{-4} (Altschuh et al., 1999). This pollutant was quantified at concentrations higher than MRL authorized in the flesh of some *Cucurbita pepo* produced on the study area, leading to reduced production and economic issues for the farmers.

Considering the above discussion, the objectives of this study are (i) to investigate the horizontal and vertical distribution of Dieldrin at the scale of the peri-urban agricultural area, (ii) to evaluate the influence of soil properties (SOM content, humidity, grain sizes, pH and CEC) on Dieldrin distribution, and (iii) to estimate the benefits of the sampling method used at the studied area scale. To reach these goals, a semi-random nested sampling strategy was designed in order to characterise the horizontal distribution of this pollutant both at the peri-urban agricultural and plot scales at 0–20 cm depth and the vertical characterisation on 4 specific plots until 80 cm depth. The physicochemical parameters, including OCP analysis (Hexachlorocyclopentadiene, Hexachlorobenzene, Simazine, Atrazine, Lindane, Alachlor, Heptachlor, Heptachlor-epoxide, *cis*-Chlordane, *trans*-Chlordane, *cis*-Nonachlor, *trans*-Nonachlor, Metoxychlor, Aldrin and Dieldrin), were determined on the collected soil samples and data analysis with statistic tools permitted to evaluate the influence of these parameters on Dieldrin distribution. To our knowledge, this is the first study providing an evaluation of Dieldrin distribution in agricultural soils at a peri-urban scale.

2. Material and methods

2.1. Study area description

The study area is located in Bordeaux agglomeration (France), in a peri-urban perimeter which supports and protects agricultural areas. The climate is warm temperate with heavy showers fall all year. The average annual temperature on the study area is 13.8 °C with a mean annual precipitation of approximately 803 mm.

The surface of this historical agricultural valley is about 4.9 km^2 and extends roughly 5 km from east to west (Fig. 1). Vegetables (potatoes, squashes, carrots, leeks …) have been cultivated here for more than 100 years. As in many agricultural area, OCPs have been massively used from the 50's to the end of 70's, but in the case of the present study, the exact products and quantities of OCPs have never been recorded and are unknown.

In 2016, aerial photography showed the following surface covering: 37% market gardening, 17% meadow, 15% afforestation and 31% by others (house, wasteland, etc.). The surfaces of agricultural plots range from 0.02 to 5.5 ha with an average of 1 ha. The shape of the 170 agricultural plots is mainly square or rectangular with an average dimension close to 100 × 100 m^2 (see Fig. 1).

2.2. General sampling strategy

In order to characterise horizontal and vertical OCPs distribution, a total of 99 soil samples were collected in 18 cadastral plots. Samples for horizontal characterisation were collected in June 2019 (51) and those for vertical characterisation in January 2020 (48). This was carried out over 2 periods (i) to observe if there were differences in the availability of OCPs between these 2 seasons and (ii) to use first results to select agricultural plots for vertical characterisation. For each of these 99 soil samples, approximately 400 g of soil was collected using a manual auger and stored in 250 mL glass vials protected from light at 4 °C until analysis.

To fit with the intermediate scale approach of this study, the sampling strategy was adapted from Atteia et al. (1994) and Oliver and Webster (1986) with semi-random nested sampling. This strategy enabled to include the whole study area as a single entity and to be more precise on specific plots. According to previous partial results on soil contamination in the study area (Hervieu and Garcia, 2016), 5 of the most contaminated plots were selected as reference plots. These reference plots were selected because of their identified high contamination and their well distributed location in the agricultural valley. A sixth plot was added as reference plot to fill a spatial gap between the 5 others and thus to globally cover the whole surface of the study area (Fig. 1). Except for the sixth plot which was a wasteland for 20 years, all reference plots are still cultivated today. These 6 reference plots are randomly named hereafter from A to F, but plot letters are not provided in Fig. 1 for confidentiality reasons.

The characterisation of OCPs horizontal distribution was conducted on samples collected in the 0–20 cm depth surface layer. The first sample of each plot was collected at its centre. From this centre, 4 circles were drawn with a geometrical progression of 4.5 factor: 10, 45, 202 and 911 m. This geometrical step progression of 4.5 was chosen to allow (i) the largest circle to criss-cross other circles and cover the whole study area, and (ii) the two smallest circles to stay in the limit of the reference plot. At each step, the angles were randomly determined among 16 possibilities (step of 22.5°). In order to obtain a third observation on each reference plot, a complementary soil sample was collected in a corner of the plot. Furthermore, in order to refine the horizontal distribution pattern of OCPs, two intermediate distances of 25 and 70 m from the centre were added on plot B, C, D and F during the second soil sample collection (January 2020). These 4 specific plots were chosen because of

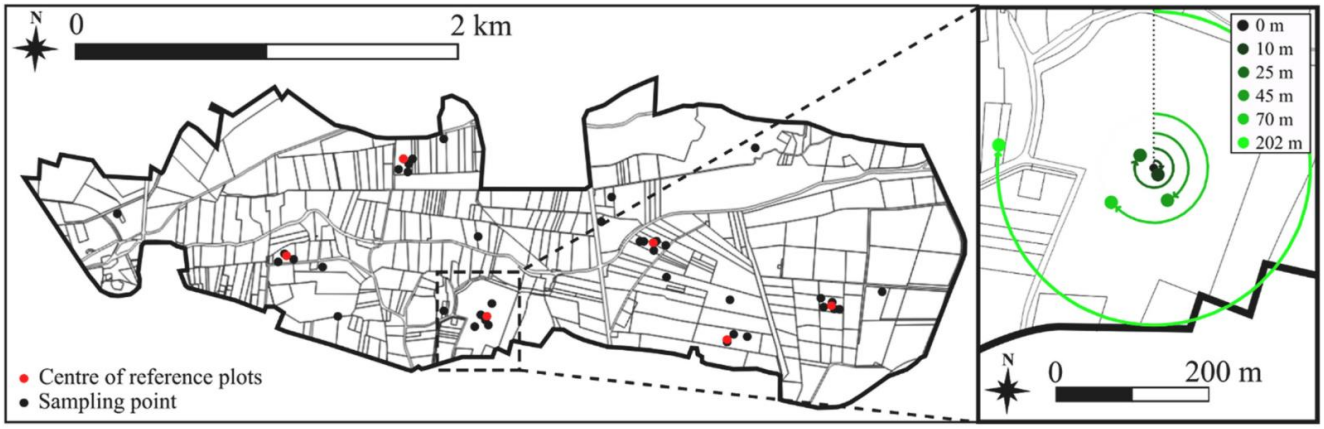


Fig. 1. Location of the soil samples collected in the study area (left) and example of the sampling strategy with the central point, the associated distances and the random angles (right).

their different SOM content and OCPs concentrations, determined from the first soil samples collected in June 2019. An additional 10 kg of soil was collected at the centre of the six reference plots (A to F) in order to characterise the distribution of OCPs on three different grain sizes.

The OCPs vertical distribution was studied on reference plots B, C, D and F. In these reference plots, 4 vertical profiles were conducted at the location of sampling points of the four first distances (0, 10, 25 and 45 m). At these locations, 3 additional soil samples were collected between 35 and 45, 55–65 and 75–85 cm depth.

2.3. Physicochemical properties of soil

In order to set the parameters influencing OCPs concentration in soils, the following physicochemical properties of soils were investigated: grain size distribution, pH in water, CEC, humidity, SOM and OCPs concentration. The following paragraphs describe the different analytical methods.

The grain size distribution of the agricultural soils was identified by NF X31-107 of September 2003 method, which discriminates the following size fractions: clay (<2 μm), fine silt (<20 μm), coarse silt (<50 μm), fine sand (<200 μm) and coarse sand (<2000 μm). This analysis was conducted for each plot where soil samples were collected. In parallel, the samples of 10 kg from the six reference plots (A to F) were mechanically sieved (AS 200-digit cA, Retsch, Germany) (i) to separate the following soil fractions: coarse sand (2000-200 μm), fine sand (200-50 μm), silts and clay (<50 μm) and (ii) to determine the distribution of OCPs over these 3 grain sizes. Silts and clay were gathered due to the small amount of these fractions in the sampled soils.

In order to determine soil pH, 20 g of soil was mixed with 100 mL (1/5 (w/v)) of demineralised water, agitated for 10 min and left to settle for 2 min prior to pH measurement (Rodier, 1978).

Cation exchange capacity (CEC) was determined by the NF X31-130 of December 1999 method. Because of the weak relationship of this parameter with OCPs content identified in literature, these analyses were only conducted on 30 soil samples collected at 20 cm depth.

Humidity rate and SOM content were determined using the Loss On Ignition (LOI) method (Rodier, 1978). Approximately 10 g of soil was heated in an oven at 105 °C for 6 h and then heated at 525 °C for 4 h, and both parameters were determined by mass differences.

In order to determine OCPs concentrations, an aliquot of soil samples was dried at 30 °C and then crushed with a planetary mill (PM 100, Retsch, Germany) during 10 min at 400 rpm to obtain fine powder. Liquid-solid extractions were conducted with 25 g of this powder mixed with 10 mL of n-heptane (n-Heptane, 99+%, residues analysis, ACROS Organic, UK) in 50 mL glass flask, and then agitated during 72 h at 250 rpm. Supernatant was recovered after 8 min of centrifugation at 4000 rpm and placed in three vials of 2 mL. Before analysis, each vial received 50 ng of Phenanthrene d-10 (Restek, France) used as internal standard.

The OCPs were analysed using Gas Chromatography (GC) (7820A, Agilent, USA) coupled with a Mass Spectrometer (MS) (5977A, Agilent, USA) system. Ultra-high purity He (99,999%, Air Liquide, France) was used as carrier gas. The GC was equipped with a 30 m × 250 μm × 0.25 μm HP-5ms capillary column (Agilent, USA), and the oven temperature was programmed starting at 45 °C and held 0.5 min, followed by an increase of 30 °C min^{-1} up to 90 °C, held 0.5 min, then 10 °C min^{-1} up to 310 °C for 3 min. The injector temperature was 280 °C and 1 μL of sample was injected with pulsed splitless mode. The MS was used in Single Ion Monitoring (SIM) mode, with source and quad temperatures set at 300 and 200 °C, respectively. OCPs quantification was conducted using a standard solution (EPA 505, Restek, France) containing 15 OCPs (list in Supplementary Material). The validation results of this analytical method (repeatability, linearity, limit of detection (LOD) and quantifiaction (LOQ), etc.) are presented in Supplementary Material.

2.4. Data analysis and statistics

Because the sampling campaigns were conducted at two different periods (summer and winter), the OCPs availability was checked. Results confirmed that this did not influence Dieldrin availability estimation (Fig. S1). The sampling period was then not considered hereafter.

All linear modelling approaches (ANOVA, linear regressions, ANCOVA), described in the following paragraphs, were performed using R software (R Core Team, 2016). The "nlme" package was used for mixed modelling. In case of significant effect of a factor with more than 2 levels, posthoc multiple Tukey comparisons were performed to detect the groups significantly different from the others. Whenever necessary, data were transformed to fit linear modelling assumptions (normality and homoscedasticity of model residuals). Different transformations were tested (square root, cube root, $\log_{10}$) and the transformation providing the best results regarding modelling assumptions were kept.

2.4.1. Horizontal distribution

During both campaigns, a total of 51 soil samples were collected at 0–20 cm depth. Because of the semi-random sampling strategy inducing low point pairs for some distance ranges, the experimental variograms present an erratic shape (Fig.S2). In order to interpret Dieldrin variations on the study area, the average Dieldrin concentration variance at each fixed distance (0, 10, 25, 45, 70, 202 and 911 m) was calculated for the 6 reference plots with the following Eq. (1):

$$Dieldrin\ spatial\ variance = \frac{1}{6}\sum_{p=1}^{6}\left[C_{i,p} - \overline{C_p}\right]^2 \quad (1)$$

where is the soil Dieldrin concentration at the fixed distance i from the centre of reference plot p, and $\overline{C_p}$ the mean of Dieldrin concentration in reference plot p. Additionally, to estimate Dieldrin variability between reference plots, an ANOVA was performed.

2.4.2. Vertical distribution

Based on 48 samples collected in January 2020, Dieldrin concentrations and SOM contents were analysed according to depth (considered as a factor here) and agricultural plot belonging, performing a two-ways ANOVA. As the Dieldrin concentration in many samples was below LOQ, a random value between 0 and the LOQ was assigned to be able to perform the analysis. The objective here was to perform a quantitative analysis of variance to verify if depth and plot belonging could influence Dieldrin concentration. It implies comparing Dieldrin concentrations over several orders of magnitude, with some measurements below LOQ. In these conditions, the uncertainty due to the random assignment for very low values does not influence the statistical results.

2.4.3. Relationships between soil properties and OCPs concentration

A correlation matrix was conducted with all measured parameters (depth, pH, humidity, CEC, and SOM) to identify those which are the most linked to Dieldrin concentration in soil. Concerning relationship between Dieldrin and SOM at different grain sizes, an ANCOVA was performed. A linear mixed modelling was performed with the original soil sample as random effect to take into account the dependency of the three measurements made on this soil sample.

3. Results

3.1. Soil physicochemical properties and Dieldrin concentration in the peri-urban agricultural area

The physicochemical properties of soils collected in the study area are presented in Table 1. The soil pH ranged from 4.1 to 8.1, with a mean of 6.6 ± 0.1 and a median of 6.8. Humidity rate ranged from 3.5 to 52.2%, with a mean of 14.8 ± 0.7% and a median of 13.5%. SOM content ranged from 0.1 to 52.1%, with a mean of 3.2 ± 0.6% and a median of 1.9%. CEC ranged from 1.9 to 92.0 cmol kg^{-1}, with a mean of 10.8 ± 2.9 cmol kg^{-1} and a median of 6.3 cmol kg^{-1}. Note that the maximal CEC and SOM levels correspond to one soil sample collected from forest area. Among 15 analysed OCPs, Dieldrin was clearly the most abundant in the study area (Table 1). It was detected in 90 and quantified in 60 soil samples (over 99), with concentrations up to 203.9 µg kg^{-1}, (mean = 38.2 ± 5.9 µg kg^{-1}; median = 14.7 µg kg^{-1}). Information about others OCPs are presented in supplementary material (Table S2).

3.2. Horizontal distribution of Dieldrin at the peri-urban agricultural area

Fig. 2 presents the results of equation (1) for all distances studied. This figure shows Dieldrin spatial variance below 1500 $\mu g^2\ kg^{-2}$ until 70 m and over 3000 $\mu g^2\ kg^{-2}$ at 202 and 911 m. The last distances correspond to the samples which are not located in the reference plot. This indicates an important inter-plot variation with a random Dieldrin distribution at the agricultural valley scale and a more homogeneous Dieldrin contamination in each particular plot.

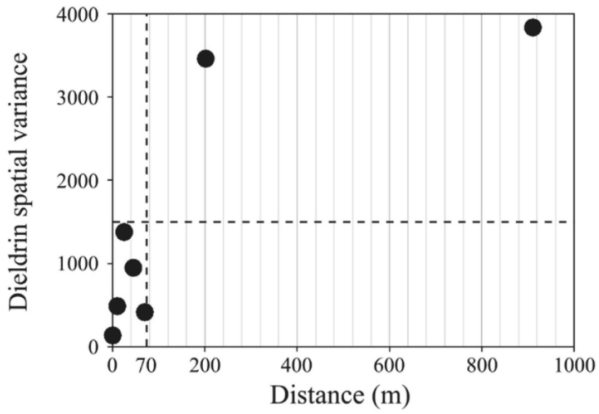


Fig. 2. Dieldrin spatial variance against distance from the centre of each reference plot in the peri-urban agricultural area.

Besides, the ANOVA shows that plot factor has a strong effect on Dieldrin contamination ($P < 0.001$, $R^2 = 0.732$). This demonstrates that 73.2% of variations of the Dieldrin concentrations in soil are explained by sample affiliation to a specific plot. The Dieldrin contamination is thus homogenous in each plot, but heterogeneous at the scale of the peri-urban agricultural area. This is also highlighted by Fig. 3 which shows that (i) plots C and D were the least contaminated, with similar Dieldrin concentrations below 20 µg kg^{-1}, (ii) plots A, B and E presented Dieldrin concentrations between 10 and 100 µg kg^{-1}, and (iii) the soil of the plot F was the most contaminated with Dieldrin concentrations between 80 and 200 µg kg^{-1}. Indeed, the posthoc Tukey multiple comparisons test conducted on these data shows that plot C had a concentration significantly lower than the other plots except plot D. On the other hand, plot F showed a concentration significantly higher than the other plots, except plot A. Finally, plots A, B and E had similar Dieldrin concentrations.

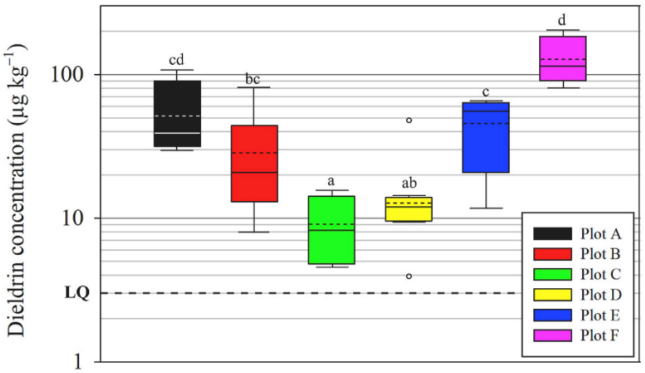


Fig. 3. Soil Dieldrin concentration on the 6 reference plots at 0–20 cm depth (solid line in box: median, dotted line in box: mean, LOQ: Limit of Quantification). The different letters indicate significant differences (posthoc Tukey multiple comparisons). Note that Dieldrin concentrations are shown and analysed on the log scale to fit linear modelling assumptions.

Table 1
Soil physicochemical properties and Dieldrin contamination.

Soil property	N samples	Mean (SE)	Median	Range	Detection frequency	Quantification frequency
pH	99	6.6 ± 0.1	6.8	4.1–8.1	/	/
Humidity rate (%)	99	14.8 ± 0.7	13.5	3.5–52.2	/	/
SOM (%)	99	3.2 ± 0.6	1.9	0.1–52.1	/	/
CEC (cmol kg^{-1})	30	10.8 ± 2.9	6.3	1.9–92.0	/	/
Dieldrin (µg kg^{-1})	99	38.2 ± 5.9	14.7	<LOD to 203.9	90	60

3.2.1. Correlations between Dieldrin concentration and soil physicochemical parameters

The results of correlation matrix (Fig.S3) indicates that SOM content and depth were the parameters that correlated the most with Dieldrin concentrations. Additionally, no significant correlation was found between Dieldrin concentration and the other physicochemical parameters measured (pH, CEC, and humidity). Furthermore, Table 2 shows that pH values are not significantly different between grain sizes ($P = 0.45$) and no correlation with Dieldrin concentrations are shown ($P = 0.13$).

3.2.2. Dieldrin distribution on grain size fractions

Coarse sand was the most representative fraction in the soil samples with a mean of 80.6 ± 1.1%, while fine sand and clay represent 6.3 ± 0.5% and 8.2 ± 0.5% of the total soil dry weight, respectively (Table 2). The coarse and fine silts were the two least represented grain sizes in the soil samples, with proportions of 1.6 ± 0.5% and 3.2 ± 0.3%, respectively. The Dieldrin concentration was higher on finest grain size fractions, with concentrations of 122.1 ± 43.1 for fine sand and 154.8 ± 48 μg kg^{-1} for silts and clay, while coarse sand shows Dieldrin concentration of 21.9 ± 8.5 μg kg^{-1}.

Fig. 4 presents the Dieldrin concentration against SOM content, taking into consideration of 3 grain size fractions for 6 reference plots. Dieldrin concentration depended on both grain size ($P = 0.04$) and SOM content in each fraction ($P < 0.001$). Indeed, the strong relationship between Dieldrin and SOM showed a significantly higher intercept for coarse sand (0.88) in comparison to the ones of fine sand (0.03) and silts and clay (0.06), which are not significantly different. The slopes are equivalent (1.52) for all grain size fractions and are not significantly different from 1 (95% confidence interval: 0.92 to 2.11), showing a linear relation between SOM and Dieldrin concentration once grain size fractions are discriminated. Additionally, the higher intercept in the log-log relationship indicates that at equivalent SOM content, coarse sand shows a 33 times greater Dieldrin concentration in comparison to fine sand or to silts and clay fractions.

3.3. Vertical distribution of Dieldrin and SOM

The vertical distribution of Dieldrin and SOM in soil for reference plots B, C, D and F are presented in Fig. 5. The Dieldrin concentrations significantly ($P < 0.001$) decreased with depth, with values lower than LOQ below 40 cm for plots B and C. Concerning plot D, Dieldrin concentrations were both about 20 μg kg^{-1} at 20 and 40 cm depth, and close to LOQ at 60 and 80 cm depth. For plot F, Dieldrin concentration decreased from 128 μg kg^{-1} at 0–20 cm to 5 μg kg^{-1} at 80 cm depth. As mentioned for horizontal distribution, the affiliation of each plot had significant effect ($P < 0.01$) on Dieldrin vertical distribution. However, the decrease in Dieldrin concentration with depth is similar in all plots ($P = 0.51$), and contamination was mainly (85%) located between 0 and 40 cm depth.

SOM contents significantly decreased with depth on all plots ($P < 0.001$). For plot B, the SOM content decreased from 1.7% at 20 cm depth to 1.4% at 80 cm depth, with a slight increase to 2.0% at 40 cm depth. For plot C, the SOM content decreased from 1.4% at 20 cm depth to 0.3% at 80 cm depth. For plot D, it decreases from 3.4% at 20 cm depth to 1.3% at 60 cm depth with an increase to 2.8% at 80 cm depth, probably due to wood residues located at this level. For plot F, SOM content decreased from 9.7% at 20 cm depth to 1.1% at 80 cm depth. The affiliation on each plot had also significant effect ($P < 0.01$) on SOM vertical distribution. Moreover, the interaction between SOM and depth was also significant ($P < 0.001$). Thus, it could be concluded that SOM content decreased with depth and noticeably on each plot.

4. Discussion

4.1. Dieldrin distribution on peri-urban agricultural areas

4.1.1. Horizontal distribution

The results of the present study show that the horizontal distribution of Dieldrin is heterogeneous at the study area scale and more homogeneous in each reference plot. This could be explained by the historical use of Dieldrin. Indeed each plot received specific amounts of pesticides depending on the farmers' practices inducing concentration variability between plots, as mentioned in former studies (Hashimoto, 2005; Mattina et al., 1999; Qu et al., 2016; Wang et al., 2016). A consideration must also be made for natural diffusion of OCPs by atmospheric transport and deposition presented in literature (Jiang et al., 2009; Miglioranza et al., 2003; Shegunova et al., 2007; Zhang et al., 2011). For example, Jiang et al. (2009) showed Dieldrin contamination in Chinese agricultural soils ranging up to 1.4 μg kg^{-1}, while Aldrin and Dieldrin have never been used in China. Contamination by this atmospheric pathway does however seem to induce lower contamination levels compared to the legacy of local initial application. This kind of secondary distribution pattern was not confirmed by the present study and is unlikely to be the main source of contamination in agricultural areas (Gong et al., 2004; Qu et al., 2016; Wang et al., 2018). However, even if a global homogeneous distribution of Dieldrin was observed in each plot, intra-plot variability suggested a slight heterogeneity in contamination within each plot (Fig. 3) (Hilber et al., 2008). The division of the former agricultural plots before 90's could justify this intra-plot variability since these former plots have likely received different amounts of pesticides and different ploughing techniques, as reported elsewhere (Hashimoto, 2005; Mattina et al., 1999). Since the 90's, the number of farmers has dropped by 30% in the region (Department of Gironde, 2015) and the farmers unified several small plots into bigger ones.

4.1.2. Vertical distribution

The vertical distribution pattern of Dieldrin shows the majority (85%) of Dieldrin located between 0 and 40 cm depth. This result is in accordance with literature showing that Dieldrin concentration sharply declines under 30–40 cm depth (Hashimoto, 2005), which is also the case for other OCPs (Wang et al., 2006; Zhang et al., 2009). Quantifiable Dieldrin contamination has been found at 60 and 80 cm depth, mostly on the plot F. Leaching of Dieldrin through the soil by surface water is unlikely since it is nearly insoluble (Jorgenson, 2001). However, soil structure affect the vertical flow of OCPs (Novak et al., 2001), but soils must contain a large amount (>80%) of silts and clay to develop preferential flows, which is not the case in this study as the soils are mainly sandy (see Table 2). The vertical flows should therefore be the same on the 4 studied plots. Thus, concentration of Dieldrin between 60 and 80 cm depth on plot F might be linked to a higher quantity applied on the surface or related to deeper soil ploughing, especially during land consolidation, which are the main parameters influencing Dieldrin vertical distribution (Hashimoto, 2005). Further investigations on other agricultural plots should be conducted to validate or not these assumptions.

4.1.3. Dieldrin mass balance and risk implications

In order to evaluate the Dieldrin residual quantity in soil, a mass balance was conducted on plots B, C, D and F. Assuming that recommendations of 1 kg ha^{-1} y^{-1} of active substance (Gatignol and Étienne, 2010) were followed between 1950 and 1975, and no dissipation occurred, the amount of Dieldrin that might be expected to find nowadays would be about 2500 ± 500 mg m^{-2}. The apparent density of sandy soil was about 1.49 ± 0.12 g cm^{-3} (Bruand et al., 2004), thus the estimated Dieldrin mass is approximately: 21 ± 2, 4 ± 0, 22 ± 2 and 54 ± 4 mg m^{-2} for the plots B, C, D and F, respectively (calculations in supplementary materials). These calculations showed 2 or 3 orders of magnitude differing between the expected versus the remaining amount

Table 2
Percentage of grain sizes in soils and associated Dieldrin concentrations and pH of the six reference plots (mean (SE)). The silt fractions and clay were combined to obtain the values for Dieldrin and pH.

Plot		Coarse sand (2000–200 μm)	Fine sand (200–50 μm)	Coarse silt (50–20 μm)	Fine silt (20–2 μm)	Clay (<2 μm)
A	Fraction %	79.6 (0.4)	8.4 (0.2)	1.9 (0.1)	3.2 (0.1)	6.9 (0.2)
	[Dieldrin] (μg kg^{-1})	7.7	120.1		224.2	
	pH	6.6	6.3		6.2	
B	Fraction %	80.1 (0.4)	8.0 (0.6)	1.1 (0.1)	2.5 (0.2)	8.3 (0.2)
	[Dieldrin] (μg kg^{-1})	29.1	15.6		50.9	
	pH	7.7	6.8		6.7	
C	Fraction %	84.5 (1.2)	6.3 (0.5)	1.0 (0.5)	1.8 (0.2)	6.4 (0.1)
	[Dieldrin] (μg kg^{-1})	1.9	11.8		16.8	
	pH	5.5	5.0		4.8	
D	Fraction %	73.7 (3.9)	6.1 (2.2)	4.4 (2.0)	4.9 (0.4)	11.0 (0.9)
	[Dieldrin] (μg kg^{-1})	11.5	77.2		56.6	
	pH	7.0	6.7		6.5	
E	Fraction %	85.3 (0.6)	4.6 (0.2)	0.6 (0.0)	3.0 (0.2)	6.6 (0.6)
	[Dieldrin] (μg kg^{-1})	17.4	196.5		259.6	
	pH	5.8	5.4		5.4	
F	Fraction %	80.6 (0.9)	4.6 (0.5)	0.7 (0.2)	3.9 (0.2)	10.3 (0.8)
	[Dieldrin] (μg kg^{-1})	64.2	311.5		321.0	
	pH	7.2	6.8		6.8	
All plots	Fraction %	80.6 (1.1)	6.3 (0.5)	1.6 (0.5)	3.2 (0.3)	8.2 (0.5)
	[Dieldrin] (μg kg^{-1})	21.9 (8.5)	122.1 (43.1)		154.8 (48.0)	
	pH	6.6 (0.3)	6.2 (0.3)		6.1 (0.3)	

of Dieldrin. This suggests that a significant part of the amended Dieldrin was missing, which is in accordance with the Predicted Environmental Concentration in soil calculated by Tsiantas et al. (2021). Either Dieldrin was less used than previously thought, or some processes such as slight runoff, volatilisation, wind erosion, deep ploughing or biodegradation and bioextraction caused the decreased concentrations (Barriuso et al., 1996; Incorvia Mattina et al., 2000; Li et al., 2018; L. Zhang et al., 2009). Also to be considered the fact that a certain amount of Dieldrin could also be highly bound in soil structure and therefore not available with the extraction method used in the present study (Biswas et al., 2018; Jones and De Voogt, 1999). It is thus necessary to clarify these phenomena in order to predict the evolution of the contamination in the future.

Presently, the identified risk for humans from Dieldrin concentrations in soil in this area is dependent on the cucurbits consumption, as no other vegetables were above regulatory thresholds. These regulatory thresholds were calculated to limit the risk of cancer below a 10^{-5} probability, including precaution factors. However, further studies investigating more deeply the risk assessment of this contamination are needed. Indeed, these Dieldrin concentrations also induce socio-economic issues, and they might represent an environmental and/or human health risks. For the latter, as Dieldrin is considered as a non-volatile compound, this risk should be evaluated through two pathways: mainly by dust ingestion and/or vegetable consumption. It is therefore necessary to establish realistic scenarios for risk assessment, taking into account (i) dust emission factors, (ii) Dieldrin transfer from soil into the different edible parts of the vegetables species and or varieties cultivated in this area, and (iii) appropriate exposures parameters concerning the different target populations (farmer, resident, adult, child …) (Niu et al., 2014; Phillips and Moya, 2013; Tsiantas et al., 2021).

4.2. Dieldrin and SOM relationship

Because of its high Log(K_{ow}), Dieldrin has a stronger affinity for hydrophobic moieties present in the SOM. In the present study, relationship between Dieldrin concentration and SOM was only clearly distinguished considering different grain size fractions, but no linkage with bulk soil analysis (Fig. 4 and Fig.S4). This relationship was close to a Freundlich isotherm (Cornelissen et al., 2005; Huang et al., 2003; Sparks, 2003): [Dieldrin] = $a \times SOM^b$, where a and b are the partition

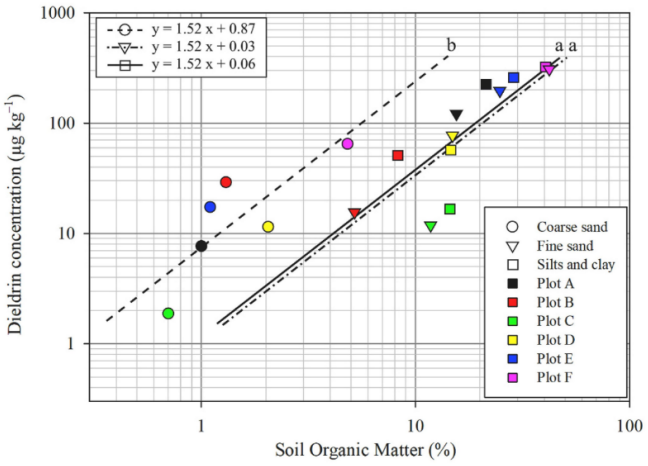


Fig. 4. Relation between Dieldrin concentrations and SOM content according to the 3 different grain sizes of the 6 reference plots. Fitted lines by linear mixed modelling (random effect = plot belonging) for the relationship between Dieldrin and SOM for each grain size are shown. Different letter indicates significant difference of intercept between lines (posthoc Tukey multiple comparisons). The relationships were analysed on a log-log scale to fit linear modelling assumptions.

coefficient and the correction factor, respectively. The ANCOVA results show that b is not significantly different from 1. However, additional data on other soils are needed to complete this observation. Besides, at similar SOM content, the concentration of extractible Dieldrin was 33 times higher for coarse sand than for other grain size fractions. As the amount of coarse sand was 6–12 times higher than the other grain size fractions (Table 2), it probably received more active substance. Moreover, as the amount of coarse sand varied significantly for each soil sample, it explains why the correlation with SOM in bulk soils is more difficult to observe. It would be interesting to investigate in future not only the quantity, but also the quality, location and composition of SOM on different grain sizes for natural contaminated soil to highlight the potential relationships between OCPs concentration or extractability, and the various forms of SOM as black carbon (Cornelissen et al., 2005; Huang et al., 2003; Nam et al., 2008; Ren et al., 2018; Schmidt and

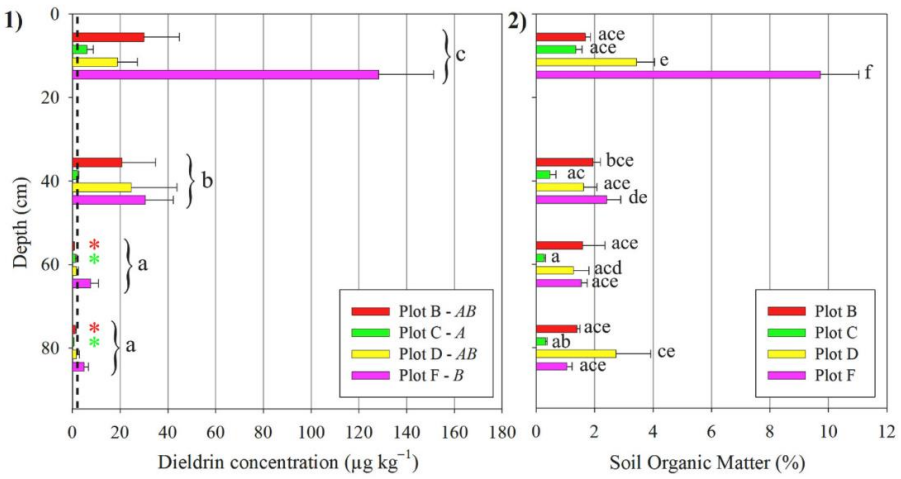


Fig. 5. Dieldrin and SOM vertical distribution patterns on plot B, C, D and F. 1) Dieldrin vertical distribution (dashed line indicates LOQ and * indicate Dieldrin concentrations below LOQ). Different letters indicate significant differences between Dieldrin values for each depth (posthoc multiple Tukey comparisons). The different plots also influenced Dieldrin concentrations as shown by capital italic letters next to plot names in the legend (posthoc multiple Tukey comparisons). The interaction between depth and plot is not significant. 2) SOM vertical distribution. Depth, plot affiliation and finally, the interaction between depth and plot being significant, different letters indicate significant difference between all combined situations (posthoc multiple Tukey comparisons).

Noack, 2000). It is important to study the dynamics of OCPs in soil for a complete understanding of residual OCPs contamination in agricultural soils.

4.3. Dieldrin and its relationship with other soil properties

No relationship between humidity rate or CEC with Dieldrin concentration has been established in the present study. Indeed, humidity cannot be a significant factor as Dieldrin is barely soluble in water: 0.186 mg L^{-1} (INRS, 2007; Jorgenson, 2001). Few studies investigated the influence of CEC on Dieldrin concentration, but the results of the present study are in accordance with Yu et al. (2013) work, in which no correlation between CEC and OCPs was found.

Concerning soil pH, the results of the present study do not show any relationship between Dieldrin contamination and pH, which is in accordance with Tan et al. (2020), in which no significant correlation was found between OCPs and pH, except for Atrazine. Moreover, Gong et al. (2004) reported that pH can have an indirect influence on pesticide retention in soils because of its effect on humic acids structures, one of the main component of SOM (Huang et al., 2003). Their work discriminated two groups of soils, with pH above and below 8. As the soil pH measured in the present study were below 8, except for 2 samples (8.1), it was impossible to observe this influence here.

4.4. Linkage between sampling strategy and OCPs characterisation in peri-urban agricultural area

Since the intermediate dimensions of a peri-urban agricultural area have been barely studied in literature, there was high demand to develop and adapt a sampling strategy suitable to the spatial characteristics of the study area. The method described here permitted to characterise the Dieldrin distribution pattern at this peri-urban scale with an average sampling density of 10 samples per km^2. This method was more appropriate than the ones used at a regional scale (10^{-2} km^{-2}), and cheaper than the sample density used for small surface studies (10^4 km^{-2}) (Hashimoto, 2005; Mattina et al., 1999; Meijer et al., 2001). Indeed, it would have been impossible to characterise both homogeneity at plot scale and heterogeneity at peri-urban scale with the previous methods, where the first one being inappropriate for the present scale because indicating soil contamination heterogeneity on 100 × 100 m^2 distant from several kilometres (Jiang et al., 2009; Qu et al., 2016; Tao et al., 2008; Yu et al., 2013), while the second one would have led to the collection and analyses of tens of thousands of soil samples. It can thus be concluded that this kind of semi-random nested sampling strategy is efficient for characterisation of soil contamination in agricultural areas of several square kilometres. Within these areas, to further characterise OCPs contamination and pilot management options, the role of historical amendments and ploughing practices have to be considered in relation with the high persistence of OCPs in the environment. In the same line of thoughts, the present study confirms that in such areas with problematic levels of contamination, primary pesticide applications appear to be more significant than secondary dispersion.

5. Conclusion

Because of the characteristics of the agricultural area, composed by several plots of about 1 ha, a semi-random nested sampling strategy was adapted from literature. This sampling strategy allowed to characterise OCPs contamination at both plot and peri-urban agricultural area scales. Therefore, future research conducted on these particular dimensions could use the sampling method developed here to optimise spatial characterisation and analyses costs.

Among 15 OCPs studied here, Dieldrin was the predominant contaminant in vegetable growing soils with concentrations ranging up to 203.9 µg kg^{-1}. This Dieldrin contamination was homogenous in each plot but heterogeneous at the scale of the peri-urban agricultural area. Although the exact amounts were unknown, the main factor influencing the Dieldrin horizontal distribution at the study area was the anthropogenic historical amendments of Dieldrin conducted on each plot in the second part of the XXth century. The characterisation of vertical distribution of Dieldrin showed that contamination concentrations decreased with depth and more than 85% of the contamination was located in shallow subsurface (0–40 cm depth).

In this study, no correlation was observed between soil Dieldrin concentration and the investigated soil parameters (humidity, grain size fractions, pH and CEC) except SOM for which Dieldrin contamination was clearly relevant at different grain size but not at bulk soil scale. This grain size discrimination allowed to observe a linear relation between Dieldrin concentration and SOM content, with a partition coefficient 33 times higher for coarse sand than fine sand, and silts and clay fractions. Because of the predominance of coarse sand fraction in the investigated soils, this highlights the major contribution of coarse grain size fraction in the extractability of Dieldrin concentrations from the soil. Because of this different contamination contribution and the variations of coarse sand repartition in soils, it prevents identification of relationships between SOM and Dieldrin contamination in bulk soil at the studied agricultural peri-urban area scale. Future research is necessary to investigate the SOM composition in different grain size fractions that could explain the difference of Dieldrin concentration/extractability observed in the present study.

Credit author statement

Félix Colin: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Resources, Data curation, Writing – original draft, Visualization. Grégory Cohen: Conceptualization, Methodology, Supervision, Resources, Writing – review & editing Draft, Supervision, Funding acquisition. Olivier Atteia: Methodology, Supervision, Writing – review & editing. Philippe Chéry: Methodology, Writing – review & editing. Florian Delerue: Formal analysis, Data curation, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors of this study are thankful to Bordeaux Metropole which financially supported this work and to the anonymous reviewers who helped to improve the quality of this article. The authors are grateful to all farmers of the agricultural peri-urban area for their involvement in this project.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118666.

References

Aichner, B., Bussian, B., Lehnik-Habrink, P., Hein, S., 2013. Levels and spatial distribution of persistent organic pollutants in the environment: a case study of German forest soils. Environ. Sci. Technol. 47, 12703–12714. https://doi.org/10.1021/es4019833.

Altschuh, J., Brüggemann, R., Santl, H., Eichinger, G., Piringer, O.G., 1999. Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: experimental determination and comparison of estimation methods. Chemosphere 39, 1871–1887. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00082-X.

Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J. C., García-Río, L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agric. Ecosyst. Environ. 123, 247–260. https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.011.

Atteia, O., Dubois, J.P., Webster, R., 1994. Geostatistical analysis of soil contamination in the Swiss Jura. Environ. Pollut. 86, 315–327. https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90172-4.

Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., Soulas, G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols. Etude Gest. des sols 3–4, 279–296.

Biswas, B., Qi, F., Biswas, J.K., Wijayawardena, A., Khan, M.A.I., Naidu, R., 2018. The fate of chemical pollutants with soil properties and processes in the climate change paradigm—a review. Soil Syst. 2, 1–20. https://doi.org/10.3390/soilsystems2030051.

Bruand, A., Duval, O., Cousin, I., 2004. Estimation des proprietes de retention en eau des sols a partir de la base de donnees SOLHYDRO : Une premiere proposition combianant le type d'horizon, sa texture et sa densite apparente. Etude Gest. des Sols 11, 323–334.

Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., Van Noort, P.C.M., 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. Environ. Sci. Technol. 39, 6881–6895. https://doi.org/10.1021/es050191b.

Department of Gironde, 2015. Validation du programme d'actions du Périmètre de protection et de mise en valeur des Espaces Agricoles et Naturels Périurbains des Jalles.

Gatignol, C., Étienne, J.-C., 2010. Rapport sur Pesticides et santé, Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.

Gavrilescu, M., 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. Eng. Life Sci. 5, 497–526. https://doi.org/10.1002/elsc.200520098.

Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C., 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. Environ. Pollut. 108, 3–14. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00197-9.

Gong, Z.M., Tao, S., Xu, F.L., Dawson, R., Liu, W.X., Cui, Y.H., Cao, J., Wang, X.J., Shen, W.R., Zhang, W.J., Qing, B.P., Sun, R., 2004. Level and distribution of DDT in surface soils from Tianjin, China. Chemosphere 54, 1247–1253. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.021.

Harner, T., Wideman, J.L., Jantunen, L.M.M., Bidleman, T.F., Parkhurst, W.J., 1999. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils. Environ. Pollut. 106, 323–332. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00110-4.

Hashimoto, Y., 2005. Dieldrin residue in the soil and cucumber from agricultural field in Tokyo. J. Pestic. Sci. 30, 397–402. https://doi.org/10.1584/jpestics.30.397.

Hervieu, F., Garcia, C., 2016. Rapport techniquesur le suivi 2016 de la contamination en Dieldrine et Chlordane de la zone maraichère des Jalles.

Hilber, I., Mäder, P., Schulin, R., Wyss, G.S., 2008. Survey of organochlorine pesticides in horticultural soils and there grown Cucurbitaceae. Chemosphere 73, 954–961. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.053.

Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. Appl. Geochem. 18, 955–972. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00205-6.

Incorvia Mattina, M.J., Iannucci-Berger, W., Dykas, L., 2000. Chlordane uptake and its translocation in food crops. J. Agric. Food Chem. 48, 1909–1915. https://doi.org/10.1021/jf990566a.

INRS, 2007. Fiche Toxicologique Dieldrine.

Jiang, Y.F., Wang, X.T., Jia, Y., Wang, F., Wu, M.H., Sheng, G.Y., Fu, J.M., 2009. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China. J. Hazard. Mater. 170, 989–997. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.082.

Jones, K.C., De Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. Environ. Pollut. 100, 209–221. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6.

Jorgenson, J.L., 2001. Aldrin and dieldrin: a review of research on their production, environmental deposition and fate, bioaccumulation, toxicology, and epidemiology in the United States. Environ. Health Perspect. 109, 113–139. https://doi.org/10.1289/ehp.01109s1113.

Krohn, C., Jin, J., Ryan, J., Fabijański, P., Franks, A.E., Tang, C., 2019. Composition of soil organic matter drives total loss of dieldrin and dichlorodiphenyltrichloroethane in high-value pastures over thirty years. Sci. Total Environ. 691, 135–145. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.497.

Li, Q., Lu, Y., Wang, P., Wang, T., zhang, Y., Suriyanarayanan, S., Liang, R., Baninla, Y., Khan, K., 2018. Distribution, source, and risk of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban and rural soils around the Yellow and Bohai Seas, China. Environ. Pollut. 239, 233–241. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.055.

Mattina, M.J.I., Iannucci-Berger, W., Dykas, L., Pardus, J., 1999. Impact of long-term weathering, mobility, and land use on chlordane residues in soil. Environ. Sci. Technol. 33, 2425–2431. https://doi.org/10.1021/es990012o.

Meijer, S.N., Halsall, C.J., Harner, T., Peters, A.J., Ockenden, W.A., Johnston, A.E., Jones, K.C., 2001. Organochlorine pesticide residues in archived UK soil. Environ. Sci. Technol. 35, 1989–1995. https://doi.org/10.1021/es0000955.

Miglioranza, K.S.B., Aizpún de Moreno, J.E., Moreno, V.J., 2003. Dynamics of organochlorine pesticides in soils from a southeastern region of Argentina. Environ. Toxicol. Chem. 22, 712–717. https://doi.org/10.1002/etc.5620220405.

Mishra, K., Sharma, R.C., Kumar, S., 2012. Contamination levels and spatial distribution of organochlorine pesticides in soils from India. Ecotoxicol. Environ. Saf. 76, 215–225. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.014.

Nam, J.J., Gustafsson, O., Kurt-Karakus, P., Breivik, K., Steinnes, E., Jones, K.C., 2008. Relationships between organic matter, black carbon and persistent organic pollutants in European background soils: implications for sources and environmental fate. Environ. Pollut. 156, 809–817. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.05.027.

Namiki, S., Otani, T., Motoki, Y., Seike, N., Iwafune, T., 2018. Differential uptake and translocation of organic chemicals by several plant species from soil. J. Pestic. Sci. 43, 96–107. https://doi.org/10.1584/jpestics.D17-088.

Namiki, S., Otani, T., Seike, N., Satoh, S., 2015. Differential uptake and translocation of β-HCH and dieldrin by several plant species from hydroponic medium. Environ. Toxicol. Chem. 34, 536–544. https://doi.org/10.1002/etc.2815.

Niu, L., Xu, Y., Xu, C., Yun, L., Liu, W., 2014. Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks. Environ. Pollut. 195, 16–23. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.08.014.

Novak, S.M., Portal, J.M., Schiavon, M., 2001. Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. Chemosphere 42, 235–244. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00089-8.

Oliver, M.A., Webster, R., 1986. Combining nested and linear sampling for determining the scale and form of spatial variation of regionalized variables. Geogr. Anal. 18, 227–242. https://doi.org/10.1111/j.1538-4632.1986.tb00095.x.

Orton, T.G., Saby, N.P.A., Arrouays, D., Jolivet, C.C., Villanneau, E.J., Marchant, B.P., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O., 2013. Spatial distribution of Lindane concentration in topsoil across France. Sci. Total Environ. 443, 338–350. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.103.

Péron, J.Y., Geoffriau, E., 2007. Characteristics and sustainable development of peri-urban vegetable production in Europe. Acta Hortic. 762, 159–170. https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2007.762.16.

Phillips, L., Moya, J., 2013. The evolution of EPA's Exposure Factors Handbook and its future as an exposure assessment resource. J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol. 23, 13–21. https://doi.org/10.1038/jes.2012.77.

Piorr, A., Zasada, I., Doernberg, A., Zoll, F., Ramme, W., 2018. Research for AGRI Committee- Urban and Peri-Urban Agirculture in the EU, European Parliament. European Parliament.

Qu, C., Albanese, S., Chen, W., Lima, A., Doherty, A.L., Piccolo, A., Arienzo, M., Qi, S., De Vivo, B., 2016. The status of organochlorine pesticide contamination in the soils of the Campanian Plain, southern Italy, and correlations with soil properties and cancer risk. Environ. Pollut. 216, 500–511. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.089.

Qu, C., Albanese, S., Li, J., Cicchella, D., Zuzolo, D., Hope, D., Cerino, P., Pizzolante, A., Doherty, A.L., Lima, A., De Vivo, B., 2019. Organochlorine pesticides in the soils

from Benevento provincial territory, southern Italy: spatial distribution, air-soil exchange, and implications for environmental health. Sci. Total Environ. 674, 159–170. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.029.

R Core Team, 2016. R: a Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. http://www.R-project.org/, 3-0051-07-0.

Ren, X., Zeng, G., Tang, L., Wang, J., Wan, J., Liu, Y., Yu, J., Yi, H., Ye, S., Deng, R., 2018. Sorption, transport and biodegradation – an insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. Sci. Total Environ. 610–611, 1154–1163. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.089.

Ribes, A., Grimalt, J.O., Torres Garcia, C.J., Cuevas, E., 2002. Temperature and organic matter dependence of the distribution of organochlorine compounds in mountain soils from the subtropical atlantic (Teide, Tenerife Island). Environ. Sci. Technol. 36, 1879–1885. https://doi.org/10.1021/es010272h.

Rodier, J., 1978. L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie (Dunod technique) (French Edition). distributed by S.M.P.F. Corp.

Saito, T., Otani, T., Seike, N., Murano, H., Okazaki, M., 2011. Suppressive effect of soil application of carbonaceous adsorbents on dieldrin uptake by cucumber fruits. Soil Sci. Plant Nutr. 57, 157–166. https://doi.org/10.1080/00380768.2010.551281.

Sánchez-Osorio, J.L., Macías-Zamora, J.V., Ramírez-Álvarez, N., Bidleman, T.F., 2017. Organochlorine pesticides in residential soils and sediments within two main agricultural areas of northwest Mexico: concentrations, enantiomer compositions and potential sources. Chemosphere 173, 275–287. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.010.

Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. Global Biogeochem. Cycles 14, 777–793. https://doi.org/10.1029/1999GB001208.

Shegunova, P., Klánová, J., Holoubek, I., 2007. Residues of organochlorinated pesticides in soils from the Czech Republic. Environ. Pollut. 146, 257–261. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.03.057.

Sparks, D.L., 2003. Sorption phenomena on soils. In: Environmental Soil Chemistry. Elsevier, pp. 133–186. https://doi.org/10.1016/b978-012656446-4/50005-0.

Tan, H., Li, Q., Zhang, H., Wu, C., Zhao, S., Deng, X., Li, Y., 2020. Pesticide residues in agricultural topsoil from the Hainan tropical riverside basin: determination, distribution, and relationships with planting patterns and surface water. Sci. Total Environ. 722, 137856 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137856.

Tao, S., Liu, W., Li, Y., Yang, Y., Zuo, Q., Li, B., Cao, J., 2008. Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China. Environ. Sci. Technol. 42, 8395–8400. https://doi.org/10.1021/es8019676.

Tsiantas, P., Tzanetou, E.N., Karasali, H., Kasiotis, K.M., 2021. A dieldrin case study: another evidence of an obsolete substance in the european soil environment. Agric. For. 11, 314 https://doi.org/10.3390/agriculture11040314.

Wang, B., Wu, C., Liu, W., Teng, Y., Luo, Y., Christie, P., Guo, D., 2016. Levels and patterns of organochlorine pesticides in agricultural soils in an area of extensive historical cotton cultivation in Henan province, China. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 6680–6689. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5864-x.

Wang, F., Jiang, X., Bian, Y. rong, Yao, F., xia Gao, H., jian Yu, G., fen Munch, J.C., Schroll, R., 2007. Organochlorine pesticides in soils under different land usage in the Taihu Lake region, China. J. Environ. Sci. 19, 584–590. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60097-7.

Wang, L., Xue, C., Zhang, Y., Li, Z., Liu, C., Pan, X., Chen, F., Liu, Y., 2018. Soil aggregate-associated distribution of DDTs and HCHs in farmland and bareland soils in the Danjiangkou Reservoir Area of China. Environ. Pollut. 243, 734–742. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.019.

Wang, X., Piao, X., Chen, J., Hu, J., Xu, F., Tao, S., 2006. Organochlorine pesticides in soil profiles from Tianjin, China. Chemosphere 64, 1514–1520. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.052.

Wenzel, K.D., Manz, M., Hubert, A., Schüürmann, G., 2002. Fate of POPs (DDX, HCHs, PCBs) in upper soil layers of pine forests. Sci. Total Environ. 286, 143–154. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00972-X.

Wong, F., Alegria, H.A., Bidleman, T.F., 2010. Organochlorine pesticides in soils of Mexico and the potential for soil-air exchange. Environ. Pollut. 158, 749–755. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.013.

Yu, H.Y., Li, F.B., Yu, W.M., Li, Y.T., Yang, G.Y., Zhou, S.G., Zhang, T. Bin, Gao, Y.X., Wan, H.F., 2013. Assessment of organochlorine pesticide contamination in relation to soil properties in the Pearl River Delta, China. Sci. Total Environ. 447, 160–168. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.070.

Zhang, A., Liu, W., Yuan, H., Zhou, S., Su, Y., Li, Y.F., 2011. Spatial distribution of hexachlorocyclohexanes in agricultural soils in Zhejiang Province, China, and correlations with elevation and temperature. Environ. Sci. Technol. 45, 6303–6308. https://doi.org/10.1021/es200488n.

Zhang, H., Luo, Y., Li, Q., 2009. Burden and depth distribution of organochlorine pesticides in the soil profiles of Yangtze River Delta Region, China: implication for sources and vertical transportation. Geoderma 153, 69–75. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.07.016.

Zhang, H.B., Luo, Y.M., Zhao, Q.G., Wong, M.H., Zhang, G.L., 2006. Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils. Chemosphere 63, 633–641. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.006.

Zhang, L., Dong, L., Shi, S., Zhou, L., Zhang, T., Huang, Y., 2009. Organochlorine pesticides contamination in surface soils from two pesticide factories in Southeast China. Chemosphere 77, 628–633. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.055.

Zhang, N., Yang, Y., Tao, S., Liu, Y., Shi, K.L., 2011. Sequestration of organochlorine pesticides in soils of distinct organic carbon content. Environ. Pollut. 159, 700–705. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.12.011.

Zhao, C., Xie, H.J., Zhang, J., Xu, J., Liang, S., 2013. Spatial distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and effect of soil characters: a case study of a pesticide producing factory. Chemosphere 90, 2381–2387. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.029.

2.3.2. Quantification des autres POC étudiés

Le Tableau 2-2 présente les concentrations moyennes et médianes de chaque pesticide étudié ainsi que la gamme de valeurs dans laquelle il est quantifié dans les sols de la zone d'étude. Leur fréquence de détection et de quantification dans les échantillons sont également fournies.

Tableau 2-2 : Données de concentration dans les sols pour tous les POC analysés

POC	Moyenne (ES) (µg kg^{-1})	Médiane (µg kg^{-1})	Gamme de valeur (µg kg^{-1})	Fréquence de détection	Fréquence de quantification
Cis-Chlordane	5,2 (0,7)	4,4	< LD à 10,5	63/99	14/99
Trans-Chlordane	4,0 (0,4)	3,2	< LD à 5,8	58/99	7/99
Trans-Nonachlore	5,5 (0,6)	5,4	< LD à 8,2	64/99	5/99
Aldrine	7,3 (0)	7,3	< LD à 7,3	25/99	1/99
Heptachlore-époxyde	5,6 (0)	5,6	< LD à 5,6	32/99	1/99
Cis-Nonachlore	/	/	< LD à <LQ	39/99	0
Hexachlorobenzène	/	/	< LD à <LQ	9/99	0
Lindane	/	/	< LD à <LQ	1/99	0
Hexachlorocyclopentadiène	/	/	< LD	0	0
Simazine	/	/			
Atrazine	/	/			
Alachlore	/	/			
Heptachlore	/	/			
Metoxychlore	/	/			

Le *cis*- et *trans*-chlordane sont les deux molécules les plus abondantes après la dieldrine, avec des concentrations moyennes de 5,2 et 4,0 µg kg^{-1} pour le *cis*- et *trans*-chlordane, respectivement. Ils sont respectivement détectés dans 63 et 58 échantillons. La quantification de ces 2 POC est possible dans 14 échantillons (1 sur la parcelle C, 4 sur la D, 3 sur la E et 6 sur la F) et 7 (1 sur la C et 2 sur la B, E et F), pour *cis*- et *trans*-chlordane, respectivement. Pour ces deux molécules, les concentrations quantifiables se retrouvent dans les échantillons de surface (0-20 cm). Parmi les 7 échantillons dont la concentration est quantifiable en *trans*-chlordane, 5 montrent des concentrations plus importantes en *cis*- qu'en *trans*-chlordane. Pour les 2 autres échantillons provenant tous les deux de la parcelles B, la concentration en *cis*-chlordane n'y est pas quantifiable.

Le *trans*-nonachlore est détecté dans 64 échantillons et quantifié dans 5 avec une concentration moyenne de 5,5 µg kg^{-1}.

L'heptachlore-époxyde est détectée dans 32 échantillons de sols et quantifiée dans 1 seul avec une concentration de 5,6 µg kg^{-1}.

L'aldrine est détectée dans 25 échantillons de sols et quantifiée dans 1 seul avec une concentration de 7,3 µg kg^{-1}.

Le lindane, l'hexachlorobenzène et *cis*-nonachlore sont détectés dans 1, 9 et 39 échantillons respectivement, mais pas de manière quantifiable

Enfin, l'hexachorocyclopentadiène, la simazine, l'atrazine, l'alachlore, l'heptachlore et le metoxychlore n'ont pas été détecté dans les échantillons de sols provenant de la zone d'étude.

Aucune relation n'a été identifiée entre les différentes concentrations en pesticides et les propriétés physico-chimiques des sols, exceptée pour la dieldrine.

2.4. Discussions

2.4.1. Les chlordanes

La contamination des sols par les POC est le plus souvent jugée comme « ancienne », c'est-à-dire datant de la période où ils étaient fortement utilisés entre 1950 et 1975 (Liu *et al.*, 2015; Qu *et al.*, 2016). Cette datation de la contamination se fait soit par rapport aux sous-produits de dégradation des composés (pour le DDT et l'aldrine par exemple) soit avec une détermination des ratios isomériques mesurés par rapport au ratio du produit initialement commercialisé (pour les HCHs et les chlordanes). Wang *et al*. (2016) ont montré que le ratio des concentrations *cis*/*trans*-chlordane est de 0,77 dans le chlordane technique, principe actif supposé être utilisé dans les produits épandus. La présence de *trans*-nonachlore et d'heptachlore-époxyde (métabolite de l'heptachlore (Murano *et al.*, 2009)) dans les sols peut attester de l'utilisation du chlordane technique puisque le *trans*-nonachlore et l'heptachlore entre dans sa composition (environ 7 % chacun) (Sovocool *et al.*, 1977).

Comme le *trans*-chlordane est plus volatil que le *cis*-chlordane (INERIS, 2011c; L. Zhang *et al.*, 2009), le ratio *cis*/*trans*-chlordane dans les sols doit être supérieur au ratio initial de 0,77 si les épandages sont anciens et que cette formulation des produits a été utilisée.

Les résultats présentés ici montrent que les concentrations en composé *cis*- sont supérieures à celles du composé *trans-,* ce qui est en accord avec le caractère plus volatil de ce dernier. La dissipation du *trans*-chlordane dans les sols est donc plus rapide que

celle du *cis*-chlordane. De plus, les ratios dans les 5 échantillons où *cis*- et *trans*-chlordane sont quantifiables sont en moyenne de 1,8. Ainsi, ces ratios supérieurs à 0,77 peuvent attester d'épandages anciens.

En revanche, deux échantillons de la parcelle B, présentent une concentration en *trans*-chlordane quantifiable mais pas en *cis*-chlordane, les ratios sont donc inférieurs au ratio initial de 0,77. Il pourrait donc s'agir (i) d'une dégradation différentielle de ces composés sur cette parcelle, (ii) de l'utilisation d'un produit initial différent ou (iii) d'épandage plus récents de chlordanes sur cette parcelle. Ces explications restent cependant des hypothèses au vu du très faible nombre de données et de l'impossibilité de trouver la formulation des produits utilisés et les quantités épandues sur les parcelles.

2.4.2. L'aldrine

Les quantités et les produits utilisés sur la zone d'étude ne sont pas connus mais l'aldrine était aussi employée comme insecticides dans l'agriculture (Jorgenson, 2001). Or, l'aldrine se dégrade naturellement dans les sols en dieldrine par époxydation (INERIS, 2011b). De plus, elle présente une constante de Henry et une pression de vapeur saturante 10 fois supérieures à celles de la dieldrine (INERIS, 2011a, 2011b; Ritter *et al*., 1996) impliquant une capacité de volatilisation plus importante que la dieldrine. Des estimations montrent qu'une perte de 50 % de l'aldrine est observé 15 semaines après l'application dans les sols (INERIS, 2011b). Ainsi, l'aldrine potentiellement appliquée sur la zone d'étude a pu (i) se métaboliser en dieldrine au cours du temps, soit (ii) se volatiliser, ce qui peut justifier des plus grandes quantités de dieldrine analysés dans les sols.

Considérant ce nombre restreint de données sur ces autres molécules et leurs très faibles concentrations dans les sols, seule la dieldrine fera l'objets d'investigations dans le reste du manuscrit.

2.5. Conclusions

La dieldrine est le POC majoritairement identifié dans les sols de la zone d'étude avec un taux de détection de 90 % dans les sols échantillonnés et des concentrations allant de la LD à 204 µg kg^{-1}.

La méthode d'échantillonnage semi-aléatoire employée a permis de mettre en évidence que la distribution de la contamination en dieldrine en surface (0-20 cm), est homogène l'échelle des parcelles mais hétérogène sur l'ensemble de la zone d'étude. Ceci est identifié comme un héritage des épandages passés, en lien avec les itinéraires techniques propres à chaque parcelle.

La répartition verticale de la dieldrine montre que cette molécule se situe majoritairement (85 %) dans les horizons superficiels (0-40 cm de profondeur) montrant sa faible mobilité dans les sols. Toutefois, des concentrations quantifiables ont été identifiées jusqu'à 80 cm sur certaines parcelles, probablement dû au labourage profond des parcelles en question ou à des quantités épandues plus importantes.

Parmi les paramètres physico-chimiques des sols étudiés, seule la teneur en MON montre une relation avec la concentration en dieldrine dans le sol. Cette relation n'est pas évidente à l'échelle du sol global peut-être à cause des épandages différentiels entre les parcelles mais aussi probablement dû à la composition de la MON. Cependant, une relation log-log linéaire entre ces deux facteurs s'établie lorsque des différenciations granulométriques sont réalisées. À taux de MON équivalent, les sables grossiers présentent des concentrations en dieldrine 33 fois plus importante que les fractions fines. Il serait donc intéressant de poursuivre des investigations en comparant la qualité et la composition de la MON sur les différentes fractions granulométriques.

Dans l'optique de mettre en place des traitements de remédiation, l'ensemble des résultats obtenus montrent que ces traitements devront être adaptés pour chaque parcelle en fonction de leur degré et profils de contamination. Ces traitements pourraient être appliqués sur certaines profondeur et/ou fractions granulométriques afin d'optimiser la remédiation et impacter le moins possible les qualités agronomiques des sols. Ceci sera principalement fonction des seuils de décontamination à atteindre pour permettre des cultures de Cucurbitacées présentant des teneurs en contaminants inférieures aux LMR en vigueur.

À retenir

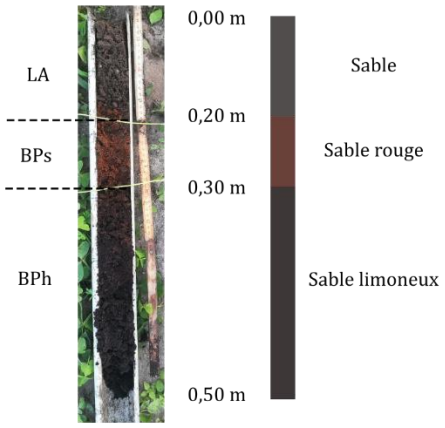
- Les protocoles de quantification et d'analyses des POC dans les sols ont été présentés.
- Le système d'échantillonnage semi-aléatoire développé est adapté à la caractérisation d'une zone de quelques km^2.
- La dieldrine est le POC majoritairement détecté dans les sols de la zone d'étude, avec des concentrations allant jusqu'à 204 $\mu g\ kg^{-1}$.
- La distribution de la dieldrine est hétérogène à l'échelle de la zone d'étude et homogène à l'échelle parcellaire.
- Cette distribution est liée aux épandages passés, aux itinéraires techniques propres à chaque parcelle, à la teneur en MON des sols et probablement sa composition.
- La majorité (85%) de la contamination en dieldrine se situe entre 0 et 40 cm de profondeur.
- À taux de MON équivalent, les sables grossiers présentent une concentration en dieldrine 33 fois plus importante que les fractions fines.

Annexes

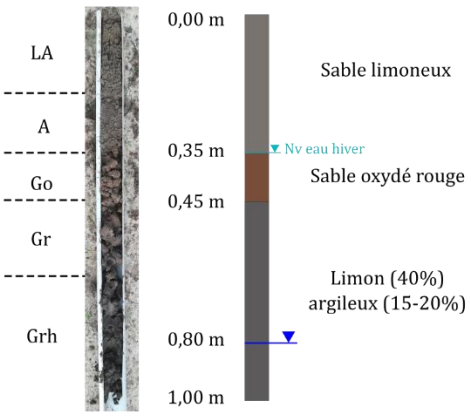
ANNEXE 2-1 : Caractérisation pédologique de la zone

La Figure S1 présente la caractérisation des 17 profils pédologiques réalisés au cours de ces travaux de thèse.

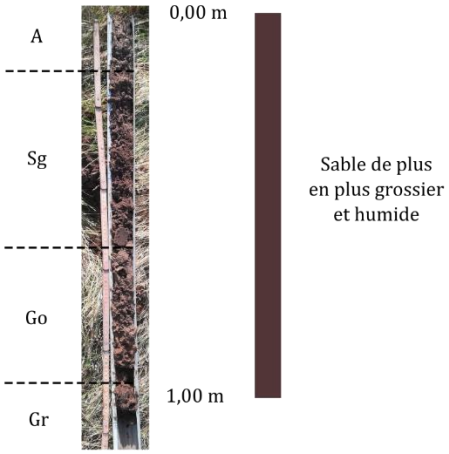
Parcelle A : Podzosol ocrique



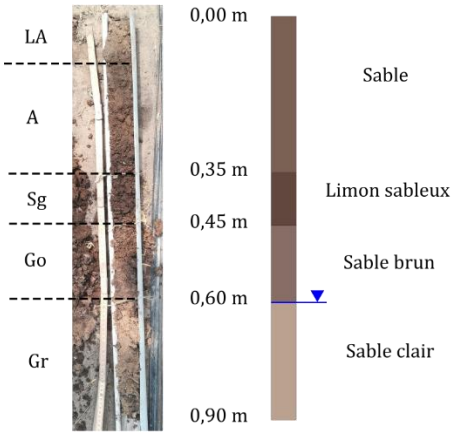
Parcelle B : Réductisol sableux histique en profondeur



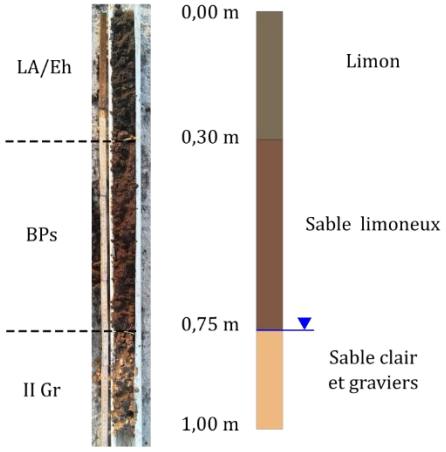
Parcelle C : Rédoxisol sableux réductique en profondeur



Parcelle D : Rédoxisol (ou Brunisol) sableux réductique en profondeur



Parcelle E : Podzosol ocrique sur gley profond gravleux



Parcelle F : Podzosol humique sur gley profond

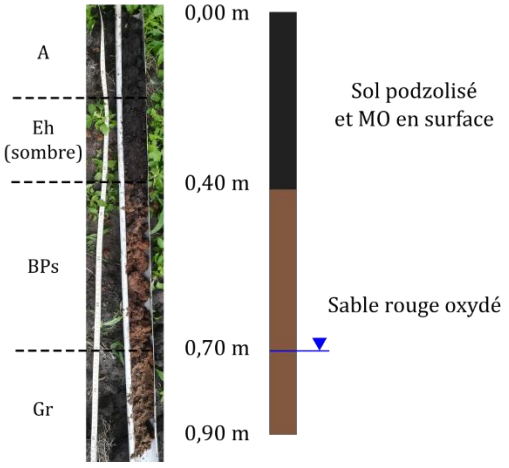
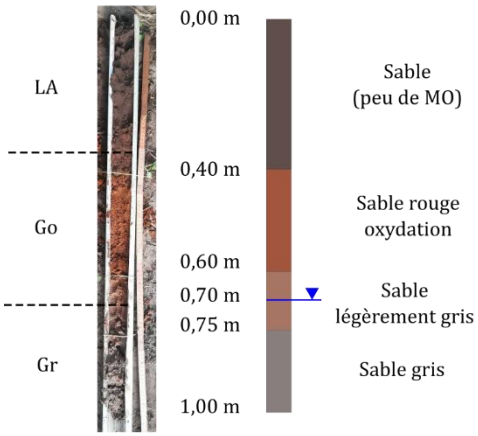
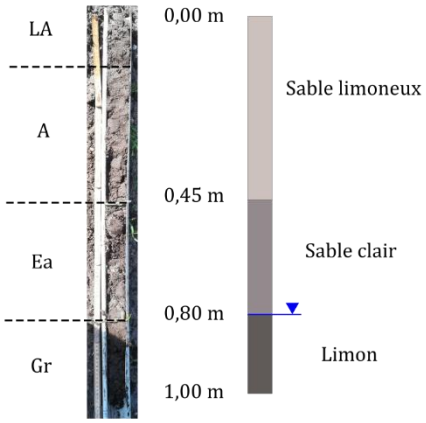


Figure S1 : Profils pédologiques (1/3)

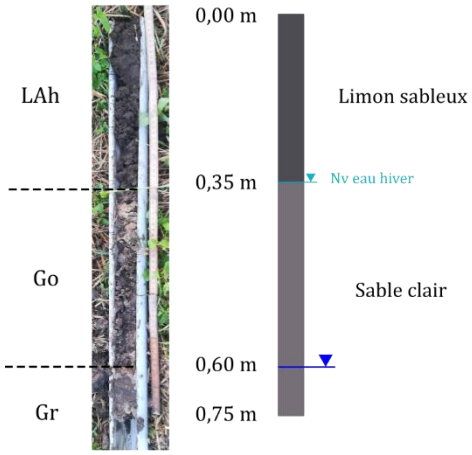
Parcelle A202 : Podzosol ocrique sur réductisol sableux



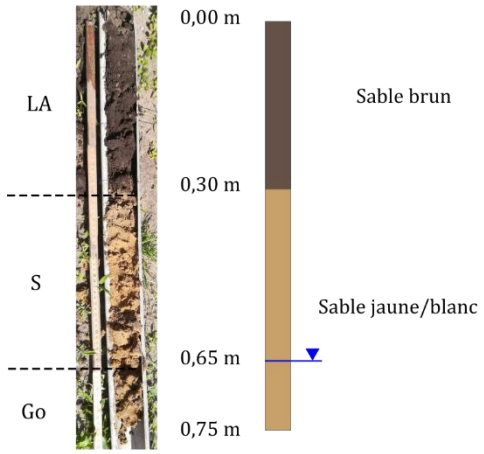
Parcelle A911 : Luvisol sableux réductique en profondeur



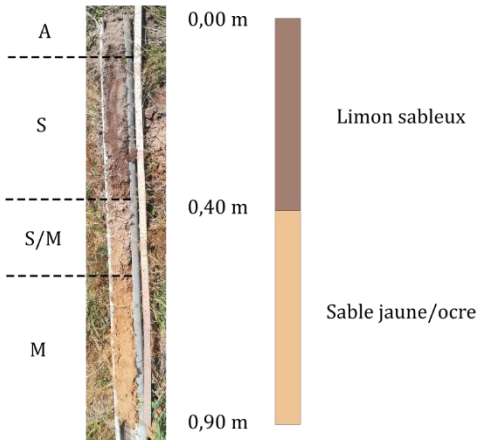
Parcelle B202 : Réductisol sableux humique



Parcelle B911 : Brunisol sableux rédoxique en profondeur



Parcelle C202 : Brunisol dystrique sableux ou Podzosol ocrique



Parcelle C911 : Brunisol sableux sur réductisol profond

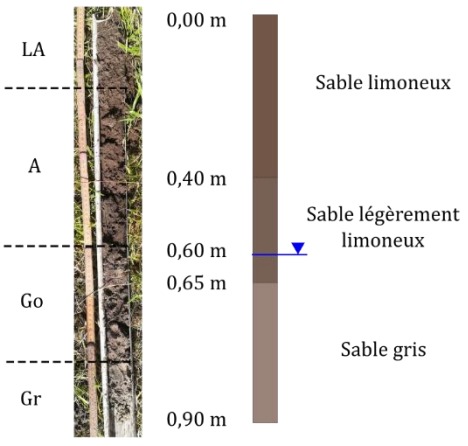
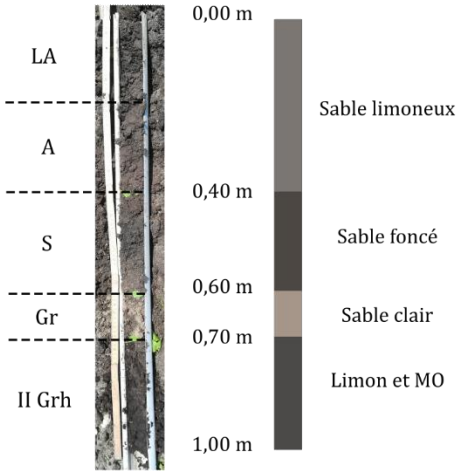
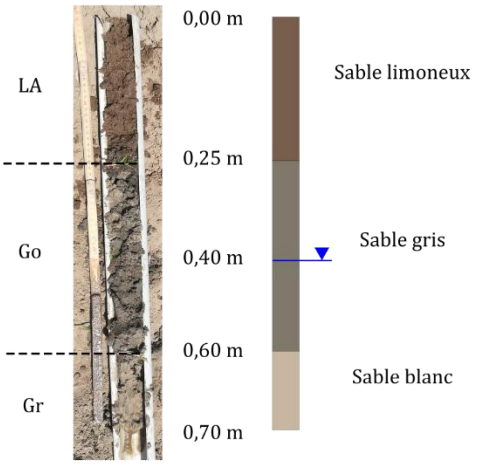


Figure S1 : Profils pédologiques (2/3)

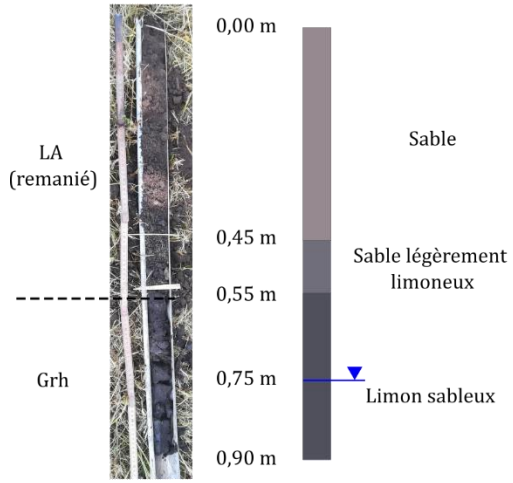
Parcelle D202 : Brunisol sableux réductique sur histosol en profondeur



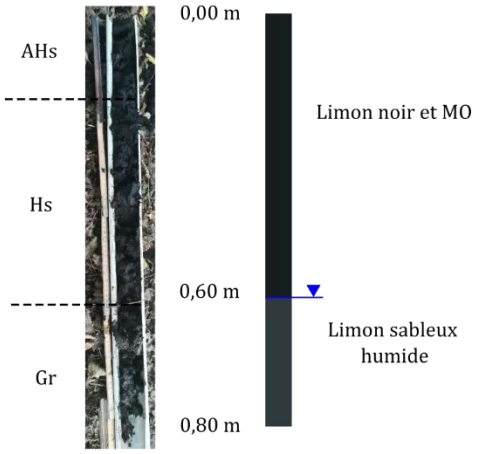
Parcelle D911 : Réductisol sableux



Parcelle E911 : Anthroposol sur histosol profond



Parcelle F202 : Histosol limoneux sur gley profond



Parcelle F911 : Calcosol rédoxique en profondeur

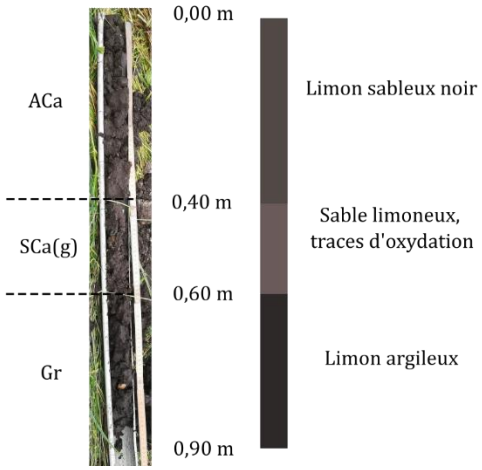


Figure S1 : Profils pédologiques (3/3)

La Figure S2 présente une carte de la répartition des profils sur la zone d'étude, regroupés selon leur catégorisation.

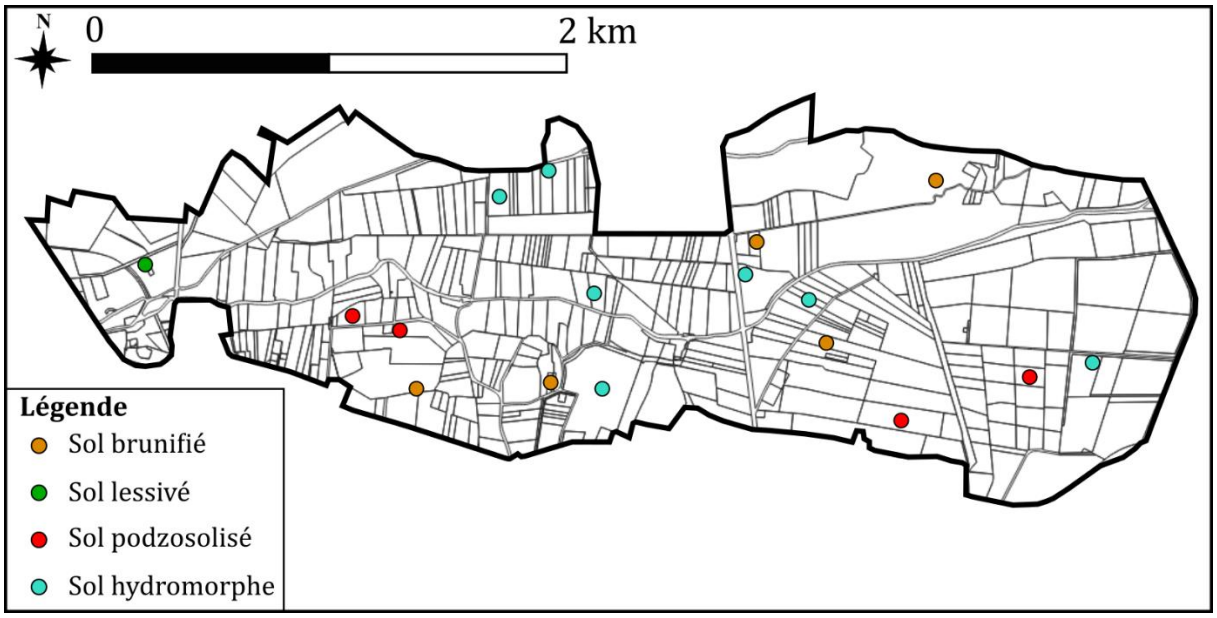


Figure S2 : Carte de répartition des sondages réalisés sur la zone d'étude

D'après la note explicative de la carte géologique au 1/50 000ème de Bordeaux, les sols au sein du PEANP sont plus sableux vers l'Ouest et plus limoneux vers l'Est. À l'Ouest, les sols sont en domaine majoritairement podzolisé, c'est-à-dire, des sols sableux acides (pH < 4,5) ayant subis du lessivage. Une partie de la vallée maraichère des Jalles se trouve dans des alluvions légères et des tourbes. Ces tourbes se forment lors des remontées de nappes superficielles, dans les zones les plus basses. Un schéma synthétique de la pédologie de la zone d'étude est proche alentours et présenté sur la Figure S3.

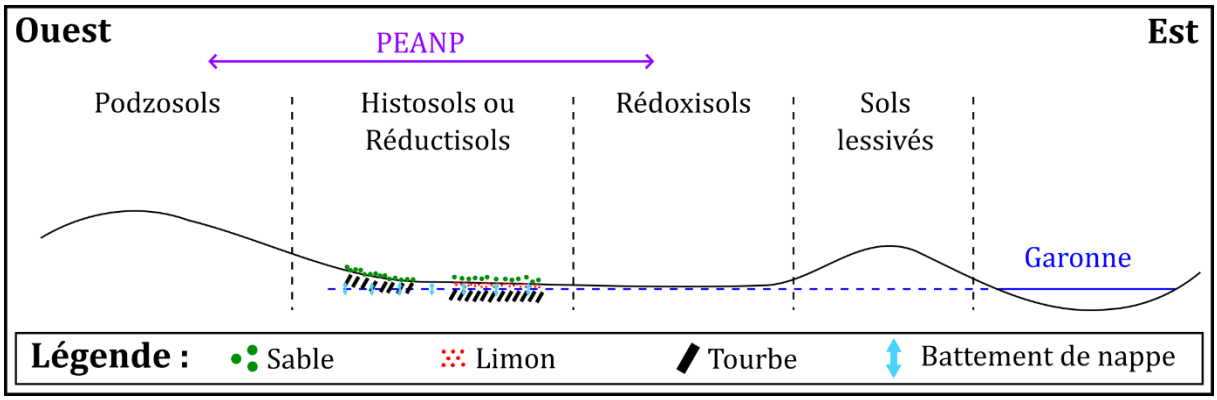


Figure S3 : Schéma de synthèse de la pédologie étendue autour de la zone d'étude

ANNEXE 2-2 : Détermination du temps de séchage des échantillons de sol

Afin de déterminer le temps de séchage nécessaire pour éliminer au maximum l'eau résiduelle dans les échantillons de sol, neuf échantillons de sol chauffés à 30°C pendant 28 h et leur teneur en eau est mesuré après 3, 20 et 28 h de séchage. Les résultats montrent qu'il faut attendre au moins 20 h pour que l'eau résiduelle soit évaporée (Figure S4). Pour des raisons de standardisation du protocole, le temps de séchage de 24 h est retenu.

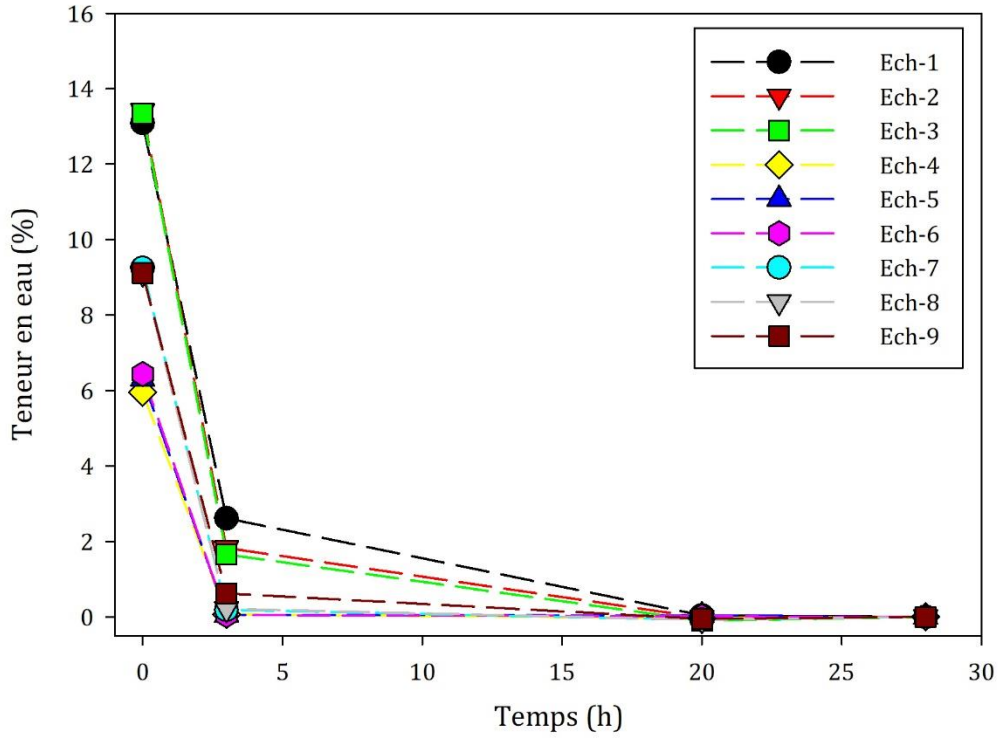


Figure S4 : Teneur eau des échantillons de sol en fonction du temps de séchage à 30 °C.

ANNEXE 2-3 : Choix du solvant d'extraction

Dans le cadre de précédents travaux réalisés au sein du laboratoire, 3 solvants ont été testés pour extraire les POC du sol : l'acétone, l'hexane et le dichlorométhane (DCM) (Villeneuve, 2017).

L'acétone est le solvant qui extrait la quantité la plus importante de POC du sol par rapport aux 2 autres (Villeneuve, 2017). Cependant, l'acétone est un solvant polaire, il est donc à exclure pour lors des extractions liquide-liquide sur la matrice fraîche (fruits de Cucurbitacées) car sa miscibilité à l'eau rend impossible l'obtention d'une phase organiques pure nécessaire à l'analyse en GC-MS.

L'hexane et le DCM sont en revanche apolaires, donc non miscibles à l'eau. Ils peuvent ainsi être utilisés pour les 3 types de matrices (sol sec, végétaux séchés et fruits frais). Le DCM est toutefois plus dense (1,33) que l'eau, ce qui complique sa récupération après l'extraction liquide-liquide puisque la phase aqueuse flotte au-dessus du DCM. Le DCM est donc écarté car peu pratique. Enfin, l'hexane moins dense (0,65) que l'eau est plus facilement récupérable lors des extraction liquide-liquide puisqu'il surnage. Cependant, c'est un alcane composé d'une chaine d'atome de carbone paire et d'après l'INRS, la toxicité des alcanes de chaine impaire est moindre. Ainsi, le choix s'est porté sur l'heptane, un solvant composé d'une chaine carbonée impaire présentant une densité de 0,684 et moins toxique que l'hexane puisque sa Valeur Maximale d'Exposition (VME) est de 400 ppm contre 20 ppm pour l'hexane (INRS, 2019, 2008).

ANNEXE 2-4 : Détermination du temps d'extraction

Deux sols différents sont extraits avec l'heptane pendant différents temps. Pour le sol 1 présentant une concentration faible en dieldrine, la stabilisation de la concentration est très rapide (3 h). En revanche, pour le sol 2 il est nécessaire d'attendre plus longtemps (au moins 20 h) pour voir cette stabilisation malgré un ressaut à 72 h (Figure S5). Pour des raisons de standardisation du protocole, le temps d'extraction de 72 h est retenu.

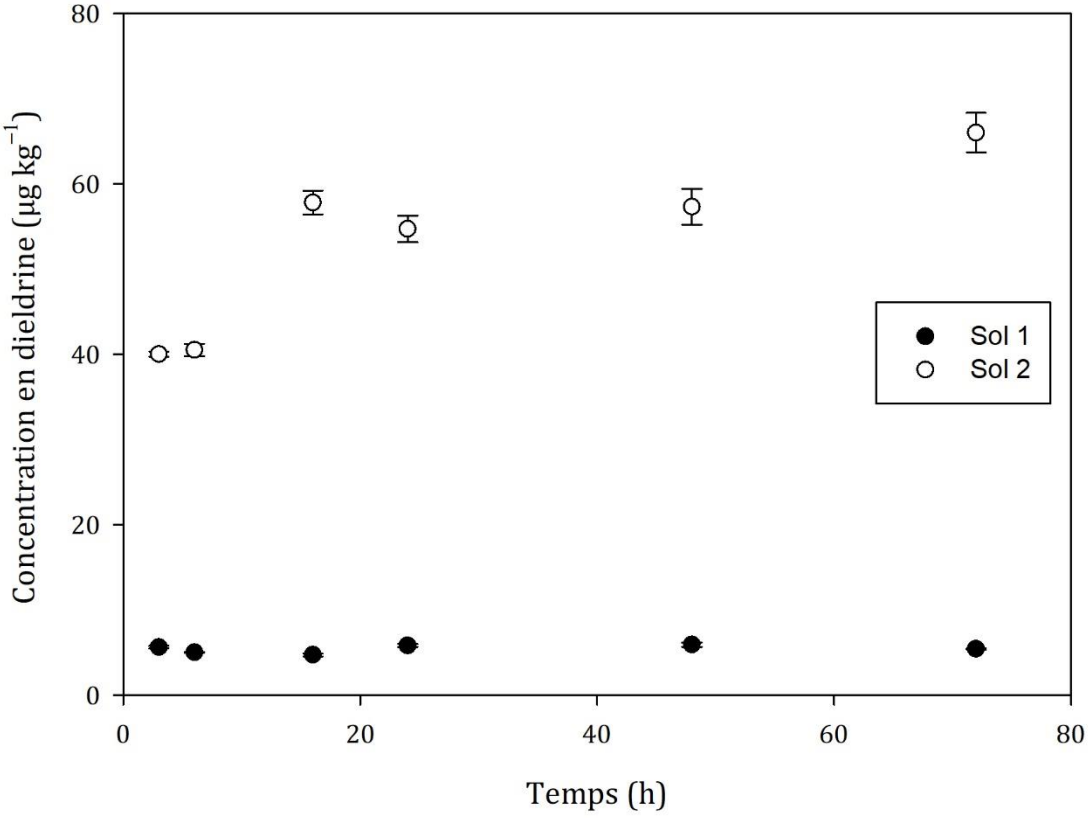


Figure S5 : Concentration en dieldrine dans le sol en fonction du temps d'extraction. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types analytiques, inférieurs à 5 % pour le sol 2.

ANNEXE 2-5 : Paramètres de validation de la méthode analytique

La Figure S6 présente les paramètres évaluées pour valider la méthode analytique employée durant ces travaux de thèse.

Identification des composés			Répétabilité		Sensibilité		Linéarité
Molécule (EPA505)	Numéro du pic	Masse ionique (**quantificateur** et qualificateurs)	Temps de rétention		LD (µg L^{-1}) S/N = 3/1	LQ (µg L^{-1}) S/N = 10/1	Coefficient de détermination (R^2)
			Moyen (min)	Ecart-type (min)			10-500 µg L^{-1} - n=6 * : 20-500 µg L^{-1} - n=5
Hexachlorocyclopentadiène	1	**237** ; 95 ; 272	8,663	0,002	**5,0**	**20,0**	0,9983*
Hexachlorobenzène	2	**284** ; 142 ; 249	13,261	0,002	**0,5**	**1,0**	0,9979
Simazine	3	**201** ; 186 ; 173	13,479	0,001	**5,0**	**15,0**	0,9966*
Atrazine	4	**200** ; 173 ; 215	13,581	0,001	**0,5**	**2,0**	0,9962
Lindane	5	**219** ; 181 ; 109	13,810	0,002	**1,0**	**5,0**	0,9996
Alachlore	6	**160** ; 45 ; 188	15,272	0,002	**2,0**	**5,0**	0,9921
Heptachlore	7	**100** ; 272 ; 276	15,279	0,002	**2,0**	**5,0**	0,9901
Aldrine	8	**263** ; 66 ; 293	15,978	0,002	**0,5**	**2,0**	0,9997
Heptachlore-époxyde	9	**353** ; 81 ; 263	16,766	0,002	**1,0**	**2,0**	0,9987
Trans-Chlordane	10	**373** ; 237 ; 272	17,215	0,002	**0,5**	**1,0**	0,9997
Cis-Chlordane	11	**373** ; 237 ; 377	17,506	0,002	**0,5**	**1,0**	0,9995
Trans-Nonachlore	12	**409** ; 237 ; 413	17,597	0,002	**0,1**	**0,5**	0,9997
Dieldrine	13	**263** ; 79 ; 108	17,950	0,002	**1,0**	**5,0**	0,9998
Endrine (Non analysé)	14	**281** ; 81 ; 263	18,380	NA	**NA**	**NA**	NA
Cis-Nonachlore	15	**409** ; 237 ; 263	18,774	0,002	**0,5**	**2,0**	0,9984
Métoxychlore	16	**227** ; 196 ; 212	20,416	0,002	**2,0**	**5,0**	0,9820

Figure S6 : Paramètres de la procédure analytique

ANNEXE 2-6 : Séquence d'analyse

La séquence débute par 2 blancs d'heptane afin de vérifier la ligne de base et nettoyer la colonne de chromatographie. Puis une première gamme étalon (gamme étalon 1) est analysée (dans le sens croissant des concentrations), suivie d'un nouveau blanc pour nettoyer la colonne des traces d'étalons restant (Figure S7, Ligne 1). Ensuite, la séquence est découpée en séries de 3 échantillons analysés chacun en triplicat et séparés par des blancs (Figure S7, Lignes 2 à 8). À la fin de chaque série (toutes les 13 analyses) un doublet d'étalons de contrôles (50 et 100 µg L^{-1}) est analysé pour s'assurer de la fiabilité de la méthode analytique au cours de la séquence (Figure S7, Lignes 2 à 7). Enfin, une deuxième gamme étalon (gamme étalon 2) est analysée (dans le sens croissant des concentrations) afin de comparer la dérive analytique au cours de la séquence. La séquence se termine par 2 blancs.

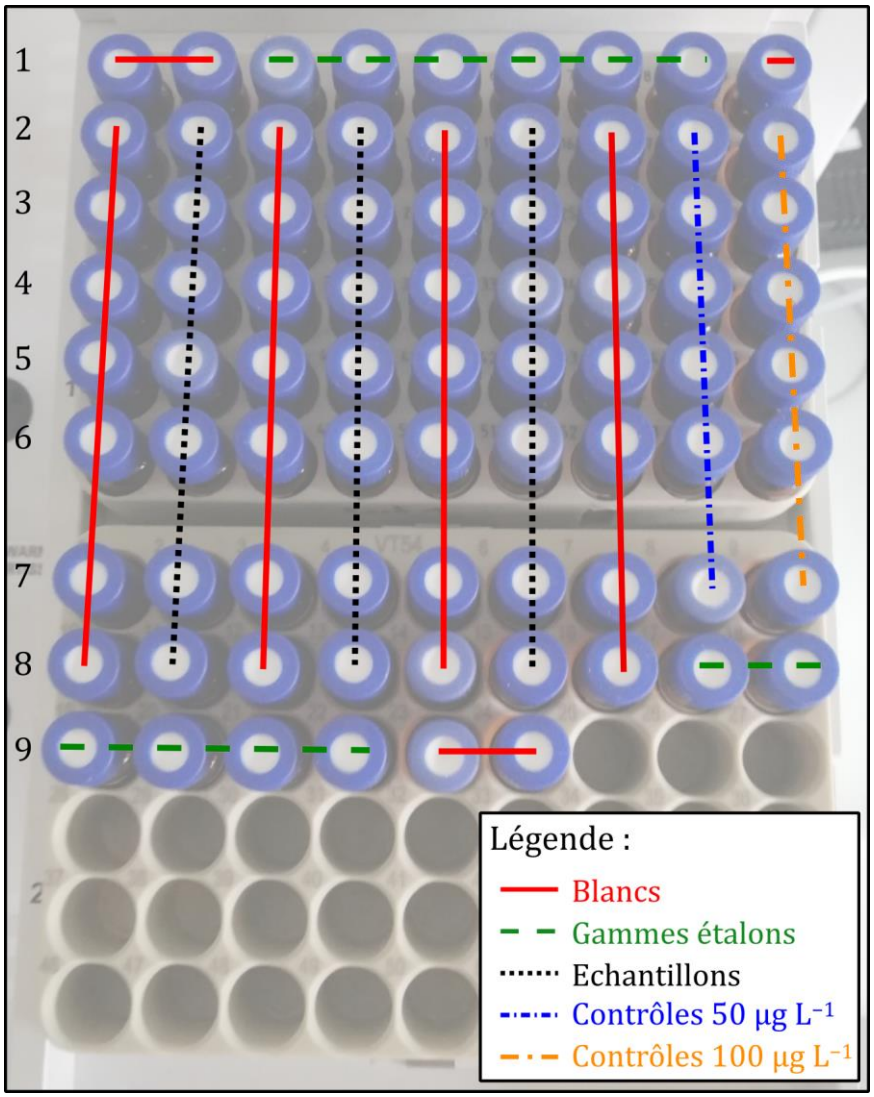


Figure S7 : Séquence analytique type

Chapitre 3.

Décontamination des sols agricoles par traitements physico-chimiques

3.1. Introduction

Le chapitre précédent à mis en évidence une contamination en dieldrine omniprésente dans les sols agricoles de la zone d'étude. Ces sols accueillent des cultures maraichères et cette contamination en dieldrine impacte certains végétaux destinés à la consommation humaine (Murano *et al*., 2010b; Namiki *et al*., 2015; Otani *et al*., 2007). Il est donc nécessaire de mettre en place des essais de remédiation des sols par des techniques physico-chimiques afin de trouver des solutions pour réduire les risques de contamination des végétaux et des consommateurs.

La remédiation des sols par des processus physico-chimiques consiste à diminuer la concentration en contaminants dans les sols ou d'en réduire la disponibilité. Les mécanismes reposent notamment sur : l'immobilisation, la séparation ou encore la destruction des contaminants (Castelo-Grande *et al*., 2010; Morillo et Villaverde, 2017). Dans le cas de sols agricoles, la contamination est plus souvent diffuse (épandage) et demande souvent un traitement différent de celle des sols présentant une contamination ponctuelle (déversement accidentel de produit) (Morillo et Villaverde, 2017). De plus, les propriétés agronomiques des sols agricoles (leurs qualités) doivent être maintenues, et les technologies utilisées pour la remédiation des sols ne sont pas toutes applicables à ce type de sol.

La qualité du sol désigne des attributs et des fonctionnalités du sol. Il s'agit d'un outil qui intègre différents indicateurs de l'état du sol afin d'évaluer sa capacité à faire « ce que l'on attend de lui » (Patzel *et al*., 2000), c'est-à-dire accueillir une culture maraichère dans ce cas d'étude. Dans la littérature, les deux indicateurs chimiques les plus fréquemment étudiés pour juger de la qualité des sols sont le pH et la teneur en MON (Bünemann *et al*., 2018). Dans une moindre mesure, d'autres indicateurs chimiques comme la capacité d'échange cationique (CEC) et son taux de saturation sont également étudiés. Ils peuvent être complétés de paramètres physiques (capacité de rétention de l'eau et texture, par exemple) et biologiques (respiration du sol et masse microbienne, par exemple) (Bünemann *et al*., 2018).

Dans ces travaux de thèse, 4 techniques de remédiation physico-chimiques sont sélectionnées et testées sur des sols agricoles présentant une contamination historique en dieldrine. La sélection de ces techniques d'assainissement est basée sur 2 critères (i) une efficacité d'au moins 50 % de diminution de la concentration en contaminant dans les sols et (ii) un impact supposé faible sur les propriétés agronomiques des sols. Nous avons

donc retenu : la dégradation au fer zéro valent (ZVI pour *Zero Valent Iron*), l'immobilisation par charbons actifs (CAs), le traitement thermique à basse température (VLTTT pour *Very Low-Temperature Thermal Treatment*) et l'extraction au CO_2 supercritique (SFE pour *Supercritical Fluid Extraction*).

Puisque certaines de ces techniques sont encore en développement à l'échelle du laboratoire, elles sont généralement testées sur des sols artificiellement contaminés par divers contaminant organiques (Al-Marzouqi *et al.*, 2019, 2007; Bielská *et al.*, 2013; Falciglia *et al.*, 2011a). Bien que ce type d'expérimentation soit un outil efficace pour tester différents paramètres des processus de remédiation, les échantillons dopés en contaminant ne réagissent pas de la même manière que ceux présentant une contamination ancienne (Anitescu et Tavlarides, 2006; Bielská *et al.*, 2013; Ling et Liao, 1996; Saldaña *et al.*, 2005). En effet, il est établi que le comportement des composés organiques fraîchement appliqués sur le sol est différent de celui d'une contamination historique en raison de l'effet de vieillissement (Alexander, 2000; Duan *et al.*, 2015; Jones et De Voogt, 1999; Ncibi *et al.*, 2007; Pignatello et Nason, 2020) qui engendre des liaisons plus fortes des POC aux particules de sol telles que les composants de la MON (Benner, 2015; Gonçalves *et al.*, 2006), rendant le traitement de ces contaminations plus complexe.

La dégradation à l'aide du ZVI seul ou combiné à d'autres réactifs comme l'acide acétique (AA), le sulfate d'aluminium (SA), ou un tensioactif, est utilisée pour divers POC (Cao *et al.*, 2013; Comfort *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2006; Ševců *et al.*, 2017; Shea *et al.*, 2004; Wu *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2010). Cette technique est basée sur la déchloration des POC grâce au pouvoir réducteur du ZVI (Boussahel *et al.*, 2007). Une quantité de ZVI de 5 % (m/m) s'avère optimale pour la remédiation des sols (Boparai *et al.*, 2008; Comfort *et al.*, 2001; Satapanajaru *et al.*, 2003). Cependant, dans ces études, les tests sont principalement réalisés en solutions et non directement dans le sol. Dans les quelques études traitant des sols directement, les concentrations en POC sont élevées (> 1 mg kg^{-1}) dues à des déversements accidentels de produits et montrent des efficacités de 70 à 90 % (Comfort *et al.*, 2001; Dahmer *et al.*, 2017; Shea *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2010). Ainsi, la dégradation au ZVI seul et avec d'autres réactifs doit être testée directement sur les sols agricoles historiquement contaminés afin de valider la capacité à dégrader la dieldrine.

L'immobilisation par CA permet réduire la biodisponibilité des contaminants grâce aux propriétés physico-chimiques des CA (surface spécifique, teneur en carbone organique, structure des pores) qui leur confèrent une forte capacité de sorption

(Khorram *et al.*, 2016). Dans la littérature, les études sont souvent menées en comparant la capacité de bioaccumulation de plantes cultivées sur un sol avec ou sans amendement (Denyes *et al.*, 2016, 2013), avec des efficacités relatives (20 à 90 %) dépendantes de la composition des CA (Saito *et al.*, 2011). La quantité de CA optimale pour la remédiation des sols se situe autour de 3 % (m/m) (Ali *et al.*, 2019b; Denyes *et al.*, 2012; Rakowska *et al.*, 2012). En effet, une proportion trop faible n'a pas d'impact sur la biodisponibilité de la contamination alors qu'une proportion trop élevée conduit à un déséquilibre chimique et à une réduction de la biomasse des vers de terre (Denyes *et al.*, 2012) qui est un indicateur biologique de qualité du sol. Il est donc nécessaire de tester cette technique sur un sol agricole historiquement contaminé en dieldrine pour valider la capacité d'immobilisation des CA.

Les traitements thermiques ont pour but de désorber, volatiliser ou dégrader les contaminants du sol en augmentant la température (Vidonish *et al.*, 2016). Cependant, les températures supérieures à 200 °C conduisent à une altération des propriétés agronomiques du sol telles que la teneur en MON, le pH, la texture et la CEC (Ding *et al.*, 2019; O'Brien *et al.*, 2018, 2016). Afin de minimiser l'impact des traitements sur les qualités agronomiques des sols, des tests avec des températures inférieures à 100 °C sont menés dans le cadre de ce travail de thèse.

Le SFE au CO_2 est principalement testé sur des sols dopés en divers contaminants organiques (Al-Marzouqi *et al.*, 2007; Meskar *et al.*, 2019, 2018) afin d'optimiser les conditions expérimentales (Anitescu et Tavlarides, 2006; Benner, 2015; Gonçalves *et al.*, 2006). Ces conditions (pressions, températures et temps de séjour du CO_2) ont une influence sur la capacité d'extraction du CO_2 (Alonso *et al.*, 2002; Meskar *et al.*, 2019, 2018) selon le type de sol ou le contaminant, c'est pourquoi il est nécessaire de tester divers paramètres lors du SFE au CO_2 sur des sols historiquement contaminés en dieldrine pour valider son efficacité.

L'objectif de ce chapitre est donc de caractériser l'efficacité de ces 4 techniques de remédiation physico-chimiques appliquées sur des sols agricoles anciennement contaminés par la dieldrine. Les cinétiques de diminution des concentrations en dieldrine dans le sol et les coûts financiers des techniques sont ensuite évalués et comparés afin de déterminer quelles techniques seraient les plus avantageuses. Enfin, l'impact des différentes techniques sur les qualités agronomiques des sols est évalué.

3.2. Matériels et méthodes

Cette section détaille (i) la caractérisation du sol utilisé pour les tests de remédiation, (ii) les modèles cinétiques de diminution de la concentration en dieldrine dans le sol, (iii) les protocoles mis en place pour les essais de remédiation et (iv) le calcul des coûts financiers, afin de comparer les techniques entre elles.

3.2.1. Prélèvement du sol initial

Pour l'ensemble des expériences de remédiation, le sol agricole provenant de la parcelle F (parcelle la plus contaminée en dieldrine) est utilisé. Un prélèvement de 60 kg de sol a été effectué au centre de la parcelle, sur une surface d'environ 4 m² et sur une profondeur d'environ 20 cm (cet horizon présentant les concentrations en dieldrine les plus importantes). Après homogénéisation, le prélèvement est réparti en sous-échantillons dans des bouteilles en verre de 1 L (Schott, Duran, France) (Figure 3.1).

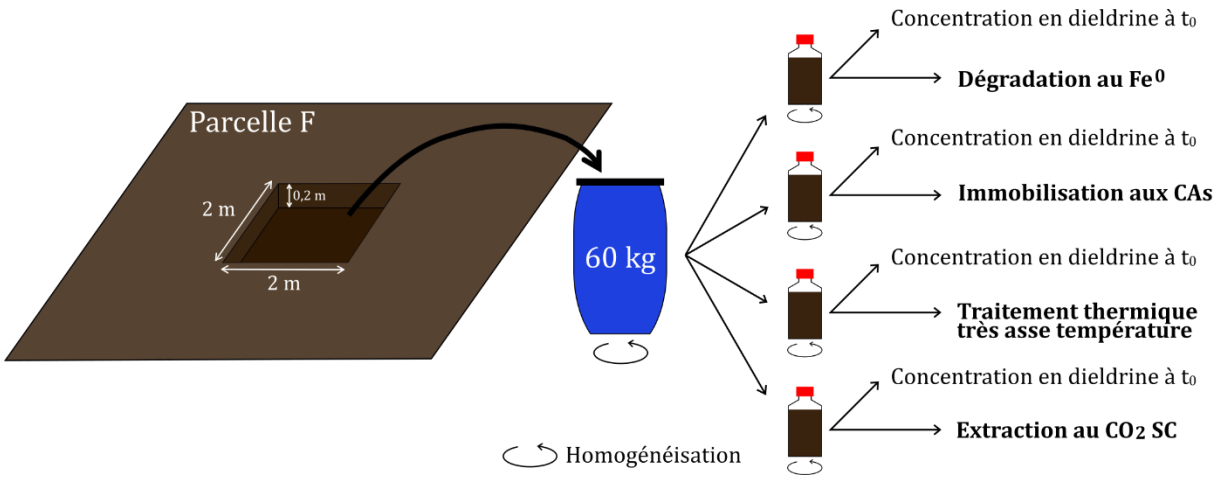


Figure 3.1 : Échantillons de sol utilisés pour les expériences de décontamination

3.2.2. Efficacité des traitements et modèles cinétiques

Les différents sous-échantillons sont une nouvelle fois homogénéisés avant de réaliser les essais. La concentration en dieldrine de chaque sous-échantillon est analysée en triplicat afin d'obtenir la valeur initiale à t_0 ($[Dieldrine]_0$).

Pour chaque technique de remédiation testée, l'efficacité du traitement est présentée sous forme d'un ratio (R_t) entre la concentration en dieldrine après traitement ($[Dieldrine]_t$) et la concentration initiale. Les analyses des concentrations en dieldrine menées avant et après traitement suivent le protocole d'extraction et de quantification présenté dans le chapitre 2.

Pour caractériser les cinétiques de diminution des concentrations en POC dans les sols, les modèles employés sont généralement du premier ordre (Alonso *et al.*, 2002;

Falciglia *et al.*, 2011a; La Mori *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011). Dans cette étude, le modèle employé est adapté de Northcott et Jones (2001) pour rendre compte des seuils maximaux atteints pour chacune des techniques (éq.3.1) :

$$R_t = (1 - R_\infty) \times e^{-kt} + R_\infty \qquad (3.1)$$

Avec, R_t le rapport des concentrations en dieldrine dans le sol initial et au temps t (R_t = [Dieldrine]$_t$/[Dieldrine]$_0$, sans dimension), R_∞ le rapport entre la concentration résiduelle de dieldrine dans le sol après traitement et la concentration initiale (R_∞ = [Dieldrine]$_\infty$/[Dieldrine]$_0$, sans dimension), k est la constante cinétique du premier ordre (h^{-1}) et t le temps (h).

Les modèles sont optimisés à l'aide du solveur *Excel* (GRG non linéaire) et comparés au modèle nul selon l'efficacité de modélisation (ME) définie par Mayer et Butler (1993) (éq.3.2) :

$$ME = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \qquad (3.2)$$

Avec, $\bar{y}$ la moyenne de la variable observée, $\hat{y}_i$ la variable prédite (issue du modèle) et y_i la variable observée. Les ME vont de 0 (le modèle choisi n'est pas meilleur que le modèle nul $\bar{y}$) à 1 (relation parfaite entre les données et le modèle).

3.2.3. Dégradation au fer zéro valent (ZVI)

Environ 20 g de sol sont introduits dans des flacons en verre de 50 mL (Schott, Duran, France) et mis en contact avec l'un des trois traitements :

- ZVI (99 %, poudre < 212 µm, Arcos Organics, Royaume-Uni) à 5 % (m/m) (série **ZVI**) ;
- ZVI (5 %) avec du sulfate d'aluminium (SA) ($Al_2(SO_4)_3$, > 94 %, Déshydraté, Fisher Scientific, France) à 2 % (m/m) (série **ZVI-SA**) ;
- ZVI (5 %) avec de l'acide acétique (AA) (100 %, NORMAPUR®, VWR Chemicals, États-Unis) à 0,5 % (v/m) (série **ZVI-AA**).

Le contenu de chaque flacon est homogénéisé puis les flacons sont fermés hermétiquement et stockés à 22°C à l'abri de la lumière pendant des temps d'incubation de 10, 20, 30 et 70 jours.

Pour l'ensemble des séries, les expériences sont menées en triplicat. Après chaque temps d'incubation, le contenu entier (sol + traitement) de chaque flacon suit le protocole de quantification des pesticides.

3.2.4. Immobilisation par charbons actifs (CA)

Sélection des CA

Pour les expériences d'immobilisation, 3 CA différents sont utilisés (Figure 3.2) : DARCO® un CA à base de tourbe (20-40 mesh, Sigma-Aldrich, États-Unis), ORBO™ à base de noix de coco (20-40 mesh, Sigma-Aldrich, États-Unis), et un charbon actif en granule (GAC) également à base noix de coco (PRIMA KLIMA, Hydroparadise, France). DARCO et ORBO proviennent de matières premières distinctes et leur procédé d'activation diffère (Delannoy *et al*., 2018) tandis que GAC présente une granulométrie plus grossière mais aucune donnée sur son processus d'activation n'est connue.

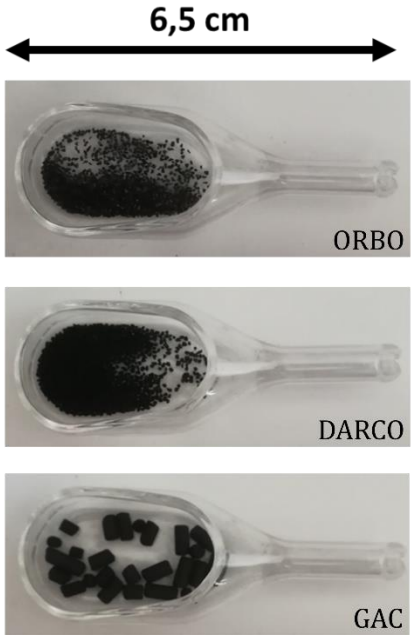


Figure 3.2 : Types de CA utilisés pour la technique d'immobilisation

Analyses de surface spécifique des CA

La surface spécifique de chacun des CA est déterminée par la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET). Les mesures sont effectuées sur la base d'une volumétrie d'adsorption-désorption d'azote ultra-pur (> 99,9995 %) à une température de N_2 liquide de −196 °C et enregistrées sur un ASAP2020 (Micrometrics®, États-Unis), appareil équipé de capteurs de pression dans la gamme 0-133 kPa. Après dégazage, l'échantillon est chauffé à 80 °C pendant 1 h, suivi d'une augmentation de 10 °C min^{-1} jusqu'à 200 °C pendant 6 h sous un vide résiduel de 0,01 Pa. Ensuite, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (c'est-à-dire le volume d'azote adsorbé à −196 °C en fonction de la

pression relative P/P_0, où P est la pression d'équilibre du gaz adsorbant à cette température et P_0 est la pression de saturation de la vapeur) sont réalisés en utilisant une méthode « pas à pas » dans l'intervalle des pressions relatives.

Capacité de sorption de la dieldrine sur les CA

Afin de vérifier que les CA sélectionnés sont capables d'adsorber la dieldrine, des tests sont réalisés dans une solution d'heptane contaminé en dieldrine. Pour ce faire, un échantillon d'environ 60 g de sol est introduit dans un flacon en verre de 250 mL (Schott, Duran, France) et extrait avec 50 mL d'heptane selon le protocole d'extraction présenté dans le chapitre 2. Après 72 h d'agitation, l'heptane est récupéré et centrifugé. Un aliquot de 1 mL d'heptane est analysé pour obtenir la concentration en dieldrine dans l'heptane à t = 0. Le volume restant est réparti en 6 fractions égales dans des flacons en verre de 50 mL (Schott, Duran, France) dans lesquels sont ensuite introduit 3 % (m/v) de CA. Puis, une nouvelle agitation à 250 rpm est réalisée pendant 0,5 ; 4 ; 7,5 ; 24 ; 48 et 72 h Après chaque temps d'agitation, l'heptane et le CA sont séparés par centrifugation, puis la quantification de la dieldrine dans le solvant est menée (Figure 3.3). Cette expérience est réalisée pour chacun des 3 CA et les séries sont nommées **ORBO-solvant**, **DARCO-solvant** et **GAC-solvant**.

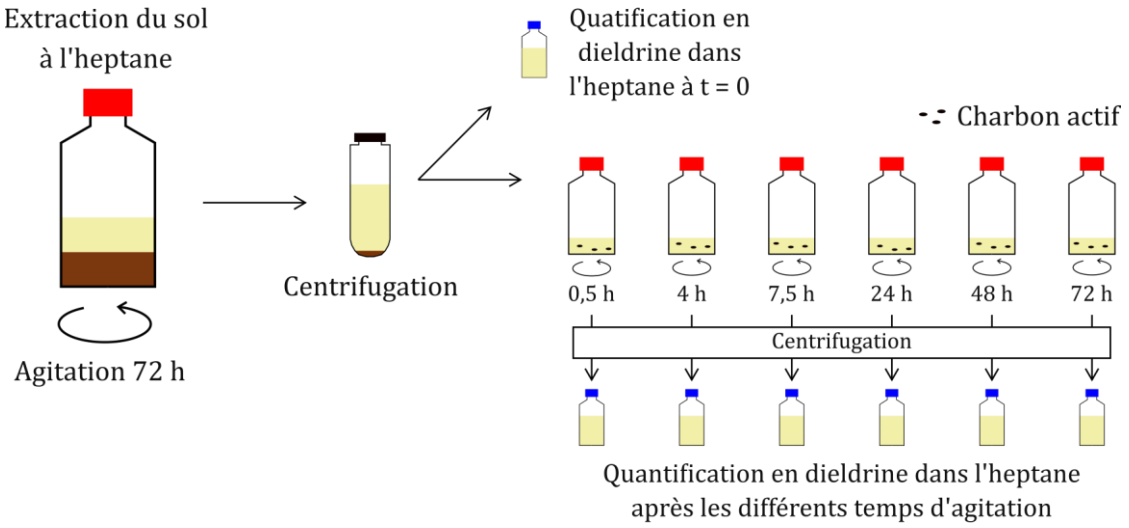


Figure 3.3 : Protocole de sorption de la dieldrine sur les CA dans une solution d'heptane

Expériences de remédiation

Environ 20 g de sol sont introduits dans des flacons en verre de 50 mL et mis en contact avec les différents CA à 3 % (m/m), proportion idéale d'après la bibliographie. Le mélange est homogénéisé puis les flacons sont fermés hermétiquement et stockés à 22°C à l'abri de la lumière pendant des temps d'incubation de 10, 20, 30 et 70 jours.

Pour l'ensemble des séries (**DARCO**, **ORBO** et **GAC**), les expériences sont menées en triplicats. Après chaque temps d'incubation, le contenu entier (sol + CA) de chaque flacon suit le protocole de quantification des pesticides. Pour la série **GAC**, les CA sous forme de granules sont facilement repérables, il a donc été décidé de les retirés après le traitement (**GAC-R**) dans 1 des 3 flacons avant de suivre le protocole d'extraction, pour les temps d'incubation 10, 20 et 30 j.

3.2.5. Traitement thermique à basse température (VLTTT)

Environ 20 g de sol brut sont placés dans des barquettes en aluminium et chauffés à 90 °C pendant 6 ; 24 ; 48 et 96 h dans une étuve (UF55plus, Memmert, Allemagne) sans renouvellement d'air. Cette expérience représente la série d'expériences **VLTTT-1** (Tableau 3-1).

Afin de connaitre l'influence de la température et du renouvellement de la phase gazeuse sur l'efficacité du traitement, une seconde série **VLTTT-2** est menée dans l'étuve avec ventilation. Dans cette série, des échantillons de 20 g de sol brut sont chauffés à 50, 70 et 90 °C pendant 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 16 ; 24 et 96 h avec un flux d'air dans l'étuve d'environ 6 m^3 h^{-1} (50 L renouvelés 123 fois par heure).

Etant donné qu'il a été montré un effet de la granulométrie sur la sorption de la dieldrine, une troisième série, **VLTTT-3**, s'intéresse à la décontamination des 3 fractions granulométriques du sol présentées dans le chapitre 2 : sables grossiers, sables fins et argiles & limons. Dans cette série, des échantillons de 20 g de chacune des 3 fractions (obtenue par tamisage) sont chauffées à 50, 70 et 90 °C dans l'étuve ventilée pendant 1 ; 4 ; 7 et 48 h.

Pour les séries **VLTTT-1**, **VLTTT-2 et VLTTT-3** les expériences sont menées en triplicat. Une fois le chauffage terminé, les échantillons de sol sont mis à reposer pour revenir à température ambiante puis ils suivent le protocole de quantification des pesticides.

Tableau 3-1 : Traitements thermiques des sols

Nom de la série	**VLTTT-1**	**VLTTT-2**	**VLTTT-3**	**VLTTT-4**
Température (°C)	90	50 / 70 / 90	50 / 70 / 90	90
Temps d'incubation (h)	6 à 96	0,5 à 96	1 à 48	336
Granulométrie (mm)	Sol brut	Sol brut	Sable grossier Sable fin Argile & limon	Sol brut
Masse de sol (g)	20	20	20	10 000
Ventilation étuve ($m^3\ h^{-1}$)	0	6	6	13

Enfin, une dernière série **VLTTT-4** est menée pour valider l'efficacité du traitement lors d'un changement d'échelle (volume de sol plus conséquent : 40 kg) mais aussi tester la durabilité du traitement, c'est-à-dire connaître l'évolution dans le temps de la concentration dans le sol après traitement.

Ainsi, 4 lots de 10 kg de sol contaminé (parcelle F) sont traités par VLTTT à 90 °C avec renouvellement de la phase gazeuse pendant 14 jours (336 h). Les 10 kg de sol sont placés dans un contenant en inox cylindrique (diamètre de 27,5 cm, hauteur de 25 cm) puis dans une étuve (différente de celle utilisée pour les 3 précédentes séries) qui a été équipée d'un système d'aspiration (Figure 3.4). En raison de la forte capacité d'aspiration du dispositif (760 $m^3\ h^{-1}$), l'aspiration est programmée pour renouveler l'air de l'étuve pendant 1 min toutes les heures, soit environ 13 $m^3\ h^{-1}$. Ceci permet de ne pas abaisser la température dans l'étuve lors de l'extraction d'air. De plus, au vu de la profondeur du contenant, seule la surface du sol est au contact de l'air, c'est pourquoi le sol est homogénéisé quotidiennement pendant les 14 jours de traitement.

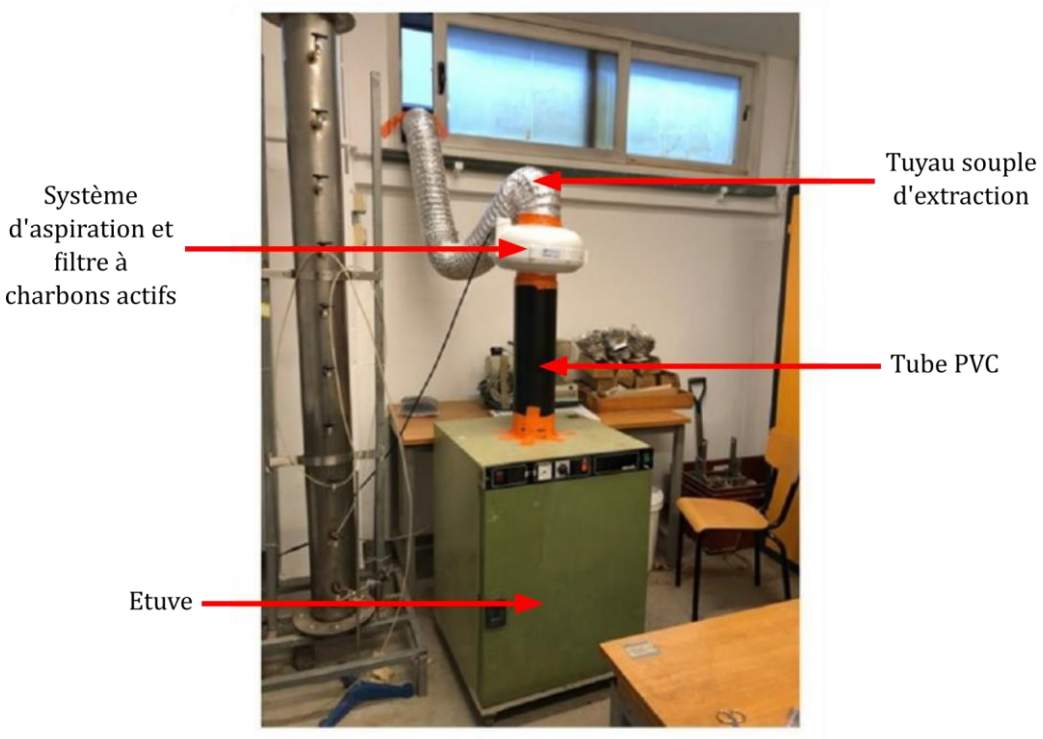


*Figure 3.4 : Dispositif expérimental utilisé pour la série **VLTTT-4***

Après traitement, 3 échantillons de 20 g de sol sont prélevés dans chaque lot afin d'analyser la concentration en dieldrine finale. Afin de connaitre la durabilité du traitement, les 4 lots sont stockés séparément pendant 4 mois dans des fûts en plastique fermés hermétiquement. À l'issue de ce temps de repos, 3 prélèvements de 20 g sont à nouveau effectués dans chacun des 4 lots afin de mesurer la concentration en dieldrine.

Ces 40 kg de sol serviront également pour une expérience de culture de Cucurbitacées, qui sera détaillée dans le chapitre suivant (Chapitre 4).

3.2.6. Extraction au CO_2 supercritique (SFE)

Expériences de remédiation

Plusieurs conditions d'expérimentation ont été testés, les échantillons sont donc répartis en plusieurs séries afin de mesurer spécifiquement l'influence de chaque paramètre. L'ensemble des séries est résumé dans le Tableau 3-2.

Pour les 4 premières séries, environ 120 g de sol sont placés dans le réacteur à haute pression de 300 mL pour être extraits par le CO_2 supercritique. Les détails concernant ce dispositif sont fournis dans l'étude de Cario *et al.* (2022) et en **ANNEXE 3-1**.

Dans une première série, **CO_2-1**, le sol est extrait à une pression de 200 bar pendant 7 h en réacteur fermé. Trois températures (37 ; 43 et 50°C) sont testées afin de

voir l'influence de ce paramètre sur l'efficacité du traitement. En effet, la température joue sur la densité de CO_2, ce qui peut impacter sa capacité de solubilisation de la dieldrine.

Une seconde série, **CO_2-2**, est menée en extrayant le sol à 50°C pendant 1,75 à 7 h en réacteur fermé mais à deux pressions différentes (200 et 250 bar) pour également faire varier la densité du CO_2.

Ces 2 premières séries permettent de fixer les conditions de pressions et de températures optimales (200 bar et 50 °C) qui seront conservées dans les expériences suivantes.

Pour la série **CO_2-3**, le sol est extrait avec un flux continu de CO_2 (800 ml h^{-1}) à 200 bar et 50 °C pendant 1 ; 2,25 et 4 h, afin de connaitre l'influence d'un balayage continu du milieu poreux.

Une quatrième série, **CO_2-4**, est menée à 200 bar et 50 °C pendant 2 h en flux continu, mais en bridant le débit de la pompe à 50 et 70 % de sa capacité maximale, soit 400 et 240 mL h^{-1}. Ces expériences sont menées pour connaitre le rôle du temps de séjour du CO_2 dans le réacteur.

La dernière série, **CO_2-5**, consiste à recréer les conditions d'expérimentation de la série **CO_2-3**, lors d'un changement d'échelle, avec un réacteur plus volumineux de 2300 mL et le traitement d'une masse de sol de 1927 g. À l'inverse du précédent dispositif utilisé, l'injection du CO_2 se fait par le bas du réacteur et la sortie se situe en tête de colonne, contraignant le CO_2 à traverser l'ensemble de l'échantillon de sol. Les détails concernant ce dispositif expérimental sont présentés en **ANNEXE 3-1**.

Tableau 3-2 : Traitements des sols par SFE au CO_2

Nom de la série	**CO_2-1**	**CO_2-2**	**CO_2-3**	**CO_2-4**	**CO_2-5**
Température (°C)	37 / 43 / 50	50	50	50	50
Pression (bar)	200	200 / 250	200	200	200
Débit pompe (mL h^{-1})	0	0	800	240 / 400	720
Temps max (h)	7	1,75 à 7	1 à 4	2	4
Régime	Fermé	Fermé	Continu	Continu	Continu
Volume du réacteur (mL)	300	300	300	300	2300

Pour l'ensemble des séries, les tests n'ont été réalisés qu'en un seul réplicat en raison du temps nécessaire pour la mise en place des manipulations.

Concentrations en dieldrine dans le CO_2

Des estimations de la concentration moyenne en dieldrine dans le CO_2 sont obtenues par deux équations. La première équation (3.3) présente le calcul pour les expériences en flux continu :

$$[Dieldrine]_{CO_2} = \frac{[Dieldrine]_0 - [Dieldrine]_t}{Q \times \rho_{CO_2} \times t} \times m_{sol} \qquad (3.3)$$

Avec, $[Dieldrine]_{CO_2}$ la concentration en dieldrine dans le CO_2 (µg g^{-1}), $[Dieldrine]_0$ la concentration en dieldrine dans le sol initial (µg g^{-1}), $[Dieldrine]_t$ la concentration en dieldrine dans le sol après traitement (µg g^{-1}), Q le débit volumique de la pompe (mL h^{-1}), ρ_{CO_2} la masse volumique du CO_2 en sortie de pompe (0-5°C) (1010,6 g mL^{-1}, d'après la NIST), t le temps de le traitement (h) et enfin m_{sol} la masse de sol extraite (g).

La deuxième équation (3.4) présente le calcul de la concentration en dieldrine dans le CO_2 pour les expériences en réacteur fermé :

$$[Dieldrine]_{CO_2} = \frac{[Dieldrine]_0 - [Dieldrine]_t}{\left(V_R - \frac{m_{sol}}{\rho_{sol}}\right) \times \rho_{CO_2}} \times m_{sol} \qquad (3.4)$$

Avec, V_R le volume du réacteur (mL) et ρ_{sol} la masse volumique du solide (2,6 g mL^{-1}, mesures réalisées au pycnomètre).

Calcul du temps de séjour du CO_2

Pour les expériences en réacteur fermé, le temps de séjour du CO_2 dans le réacteur correspond au temps de manipulation. En effet, lorsque les conditions de pression et température sont atteintes dans le réacteur, les vannes sont fermées, emprisonnant le CO_2 dans le réacteur pendant toute la durée de l'expérience.

Pour les expériences en flux continu le calcul du temps de séjour se fait en fonction du débit de la pompe, selon l'équation (3.5) :

$$Temps\ de\ séjour = \left(V_R - \frac{m_{sol}}{\rho_{sol}}\right) \times \frac{\rho_{CO_{2(T,P)}}}{\rho_{CO_2}} \times \frac{1}{Q} \qquad (3.5)$$

Avec, V_R le volume du réacteur (mL), m_{sol} la masse de sol extraite (g), ρ_{sol} la masse volumique du solide (2,6 g mL^{-1}), $\rho_{CO_{2(T,P)}}$ la masse volumique du CO_2 (g mL^{-1}) aux

conditions de pression et température de l'expérience, ρ_{CO_2} la masse volumique du CO_2 en sortie de pompe (0-5°C) (g mL^{-1}) et Q le débit de la pompe (mL h^{-1}).

3.2.7. Impact des traitements sur certains paramètres agronomiques du sol

La vérification de la qualité du sol après la dégradation au ZVI et l'immobilisation par CA n'a pas été menée car ces deux techniques ne présentent pas une efficacité de remédiation suffisante (< 40 %).

En revanche, pour le VLTTT les deux principaux paramètres chimiques de qualité du sol (pH et teneur en MON) sont analysés après les traitements à 90 °C pendant 14 jours (**VLTTT-4**), en suivant les protocoles détaillés dans le chapitre 2. De plus, la fertilité du sol après VLTTT sera vérifiée dans le chapitre suivant en réalisant une culture de Cucurbitacées sur les 40 kg de sol décontaminé.

Pour le SFE au CO_2, les deux principaux indicateurs chimiques de qualité du sol sont également analysés après 4 h de traitement en flux continu à 200 bar et 50°C (**CO_2-3**). Les quantités de sol traitées par ce processus sont très faibles empêchant de réaliser une culture de Cucurbitacées après traitement. Aussi, deux autres paramètres chimiques des sols supplémentaires sont analysés après traitement : la CEC et son taux de saturation.

3.2.8. Détermination des coûts financiers

Des estimations des coûts financiers des techniques de remédiation sont menées pour une masse de sol d'une tonne, en considérant le prix des réactifs et le coût énergétique (**ANNEXE 3-2**), selon l'équation (3.6) :

$$Coût = P_{Reactif} + P_{Energie} \qquad (3.6)$$

Avec, $P_{Reactif}$ le prix des différents réactifs utilisés et $P_{Energie}$ le coût énergétique, principalement la consommation électrique.

Le premier terme $P_{Reactif}$ est défini par l'équation (3.7) :

$$P_{Reactif} = m \times \sum_i (P_i \times x_i) \qquad (3.7)$$

Avec, m la masse d'une tonne de sol contaminé considérée, P_i le prix des réactifs (€ kg^{-1}) et x_i le pourcentage massique de chaque réactif utilisé.

Le deuxième terme $P_{Energie}$ représente les coûts énergétiques pour le chauffage et le maintien de la température définie dans le système tout au long des expériences et se définit par l'équation (3.8) :

$$P_{Energie} = (Energie_1 + Energie_2) \times P_{Electricité} \qquad (3.8)$$

Avec, $Energie_1$ l'énergie nécessaire pour chauffer le sol à une température donnée, $Energie_2$ l'énergie pour maintenir cette température dans le système (comme les systèmes ne sont pas parfaitement isolés les pertes de chaleur sont prises en compte) et enfin $P_{Electricité}$ le prix de l'électricité (€ kWh^{-1})

Les deux termes $Energie_1$ et $Energie_2$ sont calculés d'après l'équation (3.9) décrite par Schön (2015) :

$$Energie = C \times \left(T_f - T_i\right) \times m \qquad (3.9)$$

Avec, C la capacité thermique (J $°C^{-1}$ kg^{-1}) du sol ou du fluide vecteur, T_i et T_f sont, respectivement, la température initiale et finale de l'expérience (°C) et m est la masse (kg) de sol à chauffer ($Energie_1$) ou la masse (kg) de fluide utilisée pour maintenir la température du système ($Energie_2$). Les valeurs utilisées sont fournies en **ANNEXE 3-2**.

Le coût des techniques de dégradation au ZVI et d'immobilisation par CA ne sont calculés qu'avec le facteur $P_{Reactif}$ puisqu'aucune énergie électrique n'est fournie au système ($P_{Energie}$ = 0). Le coût pour VLTTT est estimé avec le facteur $P_{Energie}$ uniquement car l'air utilisé pour chauffer est gratuit. En revanche, pour le SFE au CO_2 l'estimation du coût prend en compte l'achat de CO_2. Toutefois, ce coût d'achat du CO_2 est négligeable puisque dans les procédés industriels le CO_2 est recyclé Zhou *et al*. (2004).

Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, nous avons utilisé (i) un taux de conversion de 1 $ = 0,88 € et (ii) une densité apparente du sol de 1,49 tonne m^{-3} (Bruand *et al*., 2004) pour convertir le coût volumique (€ m^{-3}) de la littérature en coût massique (€ $tonne^{-1}$).

Enfin, puisque nous traitons de sols agricoles, il est plus simple pour les exploitants de parler de coûts à l'hectare. Ainsi, le coût massique est converti en un coût surfacique (€ ha^{-1}) pour le traitement des horizons entre 0 et 40 cm de profondeur, puisque le chapitre précédent a montré que 85 % de la contamination se situe dans ces horizons. À cette profondeur de 40 cm, le traitement d'une surface de 1 ha équivaut au traitement de 5960 tonnes de sol.

3.3. Résultats et discussions

La détermination des concentrations initiales en dieldrine dans les sous-échantillons de sol montre que malgré les étapes d'homogénéisation, celles-ci fluctuent et une hétérogénéité globale de la concentration de 15 % a été retenue (**ANNEXE 3-3**). Ainsi, les ratios de concentration (éq.3.1) se trouvant dans l'intervalle [0,85 ; 1,15] sont considérés comme non différents du ratio initial, faisant donc partie de l'hétérogénéité globale du sol. Cet intervalle est modélisé sur les figures par un hachuré gris.

3.3.1. Dégradation au ZVI

La Figure 3.5 présente les résultats des séries **ZVI**, **ZVI-AA** et **ZVI-SA**. Pour les traitements ZVI et ZVI-AA, les ratios sont compris dans l'intervalle [0,85 ; 1,15], signifiant que ces deux traitements n'ont pas d'effet sur la concentration disponible en dieldrine dans le sol, même après 70 j.

En ce qui concerne le traitement ZVI-SA, la concentration en dieldrine diminue avec le temps et présente une efficacité maximale de 40 % après 70 j. Cette diminution de concentration est modélisée par une cinétique d'ordre 1 qui est classiquement utilisée pour la dégradation des composés organiques par ZVI en solution aqueuse (Boparai *et al.*, 2008; Boussahel *et al.*, 2007; Cao *et al.*, 2013; Satapanajaru *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2011). Le modèle utilisé conduit à une constante cinétique k de $9{,}3\times10^{-4}$ h^{-1} et à une valeur de ME de 60,3 %.

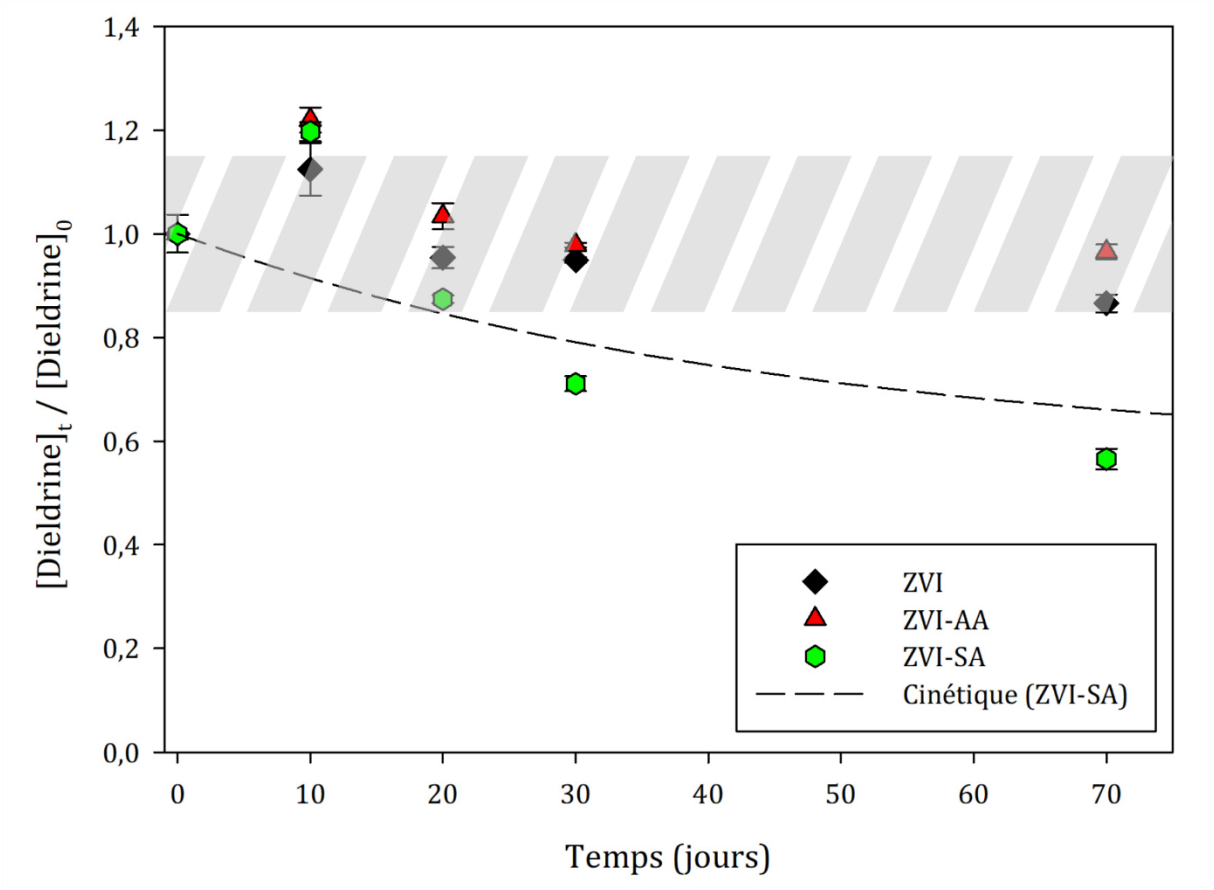


Figure 3.5 : Ratios de concentration en dieldrine lors de la dégradation au ZVI, ZVI-AA et ZVI-SA en fonction du temps. Les barres d'erreurs corresepondent aux erreurs standard (N = 3).ZVI : fer zéro valent, AA : acide acétique et SA : sulfate d'aluminium. Le hachuré gris correspond à l'hétérogénéité du sol initial.

Les résultats de l'étude montrent que la dégradation au ZVI seul ou avec additifs est très limitée. Les expériences menées ici ont été réalisées dans des flacons en verre de 50 mL fermés hermétiquement pas un bouchon. Cependant, l'échantillon de sol ainsi que le traitement ne représentaient que la moitié du contenant, laissant donc une quantité d'air non négligeable dans le flacon. Les conditions n'étaient donc pas anaérobies et la formation d'oxyde de fer sur les parois des flacons l'attestait. Ainsi, les conditions d'oxydo-réduction non contrôlées dans ces expérimentations ont pu provoquer l'inefficacité de la méthode de remédiation. En effet, il a été montré que la présence d'O_2 diminue la dégradation de la dieldrine par le disulfure de fer (FeS_2) en solution aqueuse (Hara, 2011).

Dans la littérature, des incertitudes subsistent quant à l'effet de déchloration des POC par le ZVI, avec des études contradictoires. En effet, Comfort *et al.* (2001) et Shea *et al.* (2004) observent une diminution de la concentration en métolachlore de 70 et 98 % dans le sol après 90 j, avec des traitements au ZVI, ZVI+AA ou ZVI+SA tandis que Dahmer *et al.* (2017) montrent que l'application *in-situ* de DARAMEND® (produit commercial composé de 40-50 % de ZVI et 50-60 % de matière organique) à 2 % (m/m) n'a aucun effet sur les concentrations en dieldrine et en DDT. Des observations similaires sont

rapportées par Ševců *et al*. (2017) qui indiquent que le ZVI est inefficace pour traiter les PCB dans le sol.

Ces différences entre les études peuvent s'expliquer par plusieurs facteurs. D'une part, la concentration initiale du contaminant pourrait avoir un impact sur l'efficacité de la technique. En effet, dans l'étude de Comfort *et al*. (2001), réalisée sur un sol naturel, la concentration de métolachlore est très élevée (1700 mg kg^{-1}) et due à un déversement accidentel de produit, ce qui peut rendre le contaminant plus disponible pour le traitement par ZVI par rapport à notre étude où les concentrations en dieldrine sont plus faibles (≈ 0,1 mg kg^{-1}). De plus, ils présentent des diminutions de concentrations du métolachlore très élevées (75-95 %) après 90 jours de traitement. Cependant, même avec une telle efficacité, les concentrations restent 400 à 5000 fois plus élevées que la concentration initiale en dieldrine trouvée dans notre étude. Au regard de ces résultats, la dégradation au ZVI pourrait potentiellement être envisagée pour les sites hautement contaminés présentant une disponibilité des contaminants plus importante.

D'autre part, les conditions d'applications du traitement peuvent impacter l'efficacité. En effet, dans notre étude, aucune agitation n'a pas été réalisée pendant les 70 j d'expérimentation afin de conserver les conditions réelles d'applications sur le terrain, mais cela limite très certainement le contact entre le sol et les ZVI. Une meilleure incorporation des réactifs dans les sols par des mélanges réguliers avec des outils mécaniques ou l'ajout d'un agent de désorption pourraient augmenter l'efficacité de cette technique (Wu *et al*., 2017).

Les propriétés physico-chimiques des contaminants pourraient également expliquer ces différences d'efficacité entre les études. En effet, l'accessibilité aux atomes de chlore dépend de la configuration de la molécule. Yang *et al*. (2010) ont montré que α-HCH, γ-HCH et δ-HCH ne sont pas dégradées par le ZVI après 40 j de traitement contrairement au β-HCH, ce qui pourrait s'expliquer par l'encombrement stérique des molécules. Toutefois, la configuration spatiale de la molécule de dieldrine ne semble pas limitante avec certains atomes de chlore accessibles, l'encombrement stérique ne devrait pas rentrer en compte pour la dieldrine.

Malgré une faible efficacité de ZVI-SA dans notre étude, il faudrait s'assurer que si la dieldrine a été dégradée, les sous-produits formés ne sont pas plus toxiques que la dieldrine elle-même. En effet, dans l'étude de Yang *et al*. (2010), la concentration en DDD augmente puisque cette molécule est formée par la dégradation du DDT et du DDE. Le

DDD est plus toxique que les deux molécules mères (Cao *et al.*, 2013), signifiant que la technique de remédiation au ZVI est peu adaptée pour diminuer la toxicité des sols contaminés en DDT. La détermination et la quantification des sous-produits seraient deux choses à prendre en compte. De la même façon, le devenir du fer et du sulfate d'aluminium dans le sol devrait également être étudiés avant l'application sur les sols agricoles.

Ainsi, le traitement des sols agricoles par dégradation au ZVI avec ou sans additifs réalisé dans les conditions d'expérimentation présentés ici ne semble pas être une technique de remédiation adaptée aux sols agricoles contaminés en dieldrine.

3.3.2. Immobilisation par CA

Surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques des CA sont présentées dans le Tableau 3-3. DARCO est le CA qui présente la plus faible surface spécifique avec 555 $m^2\ g^{-1}$ suivi d'ORBO avec 892 $m^2\ g^{-1}$ (respectivement, 794 et 1126 $m^2\ g^{-1}$ d'après Delannoy *et al.* (2018)) et enfin GAC avec 1096 $m^2\ g^{-1}$. Les différences de 20 à 30 % entre ces résultats et ceux de la littérature peuvent s'expliquer par des protocoles et des appareils de mesures employés différents.

Tableau 3-3 : Surfaces spécifiques des CA et leur taille de mailles. [a] données issues de Delannoy et al. (2018).

CA	Surface spécifique ($m^2\ g^{-1}$)		Taille de mesh	Granulométrie (µm)
DARCO	555 ± 10	794 ± 15[a]	20-40	≈ 750-375
ORBO	892 ± 25	1126 ± 12[a]	20-40	≈ 750-375
GAC	1096 ± 26	NA	4-6	≈ 4800-3300

Le GAC (sous forme de granule) présente une surface spécifique plus importante que les 2 autres CA qui ont pourtant une granulométrie plus fine. Les processus de fabrication de GAC ne sont pas connus, mais les procédés d'activation sont sûrement à l'origine de ces différences de surface spécifique.

Sorption en présence de solvant

La Figure 3.6 présente les résultats des séries **ORBO-solvant**, **DARCO-solvant** et **GAC-solvant.** La concentration en dieldrine dans le solvant diminue très rapidement après l'ajout des différents CA. Pour DARCO, la concentration en dieldrine se stabilise après 4 h et montre une diminution de la concentration dans l'heptane de 70 %. Pour

ORBO, le même phénomène est observé avec une diminution de 80 %, dès 4 h. Pour GAC, la diminution est plus progressive et il faut attendre 24 h pour que la diminution de concentration en dieldrine soit de 80 %.

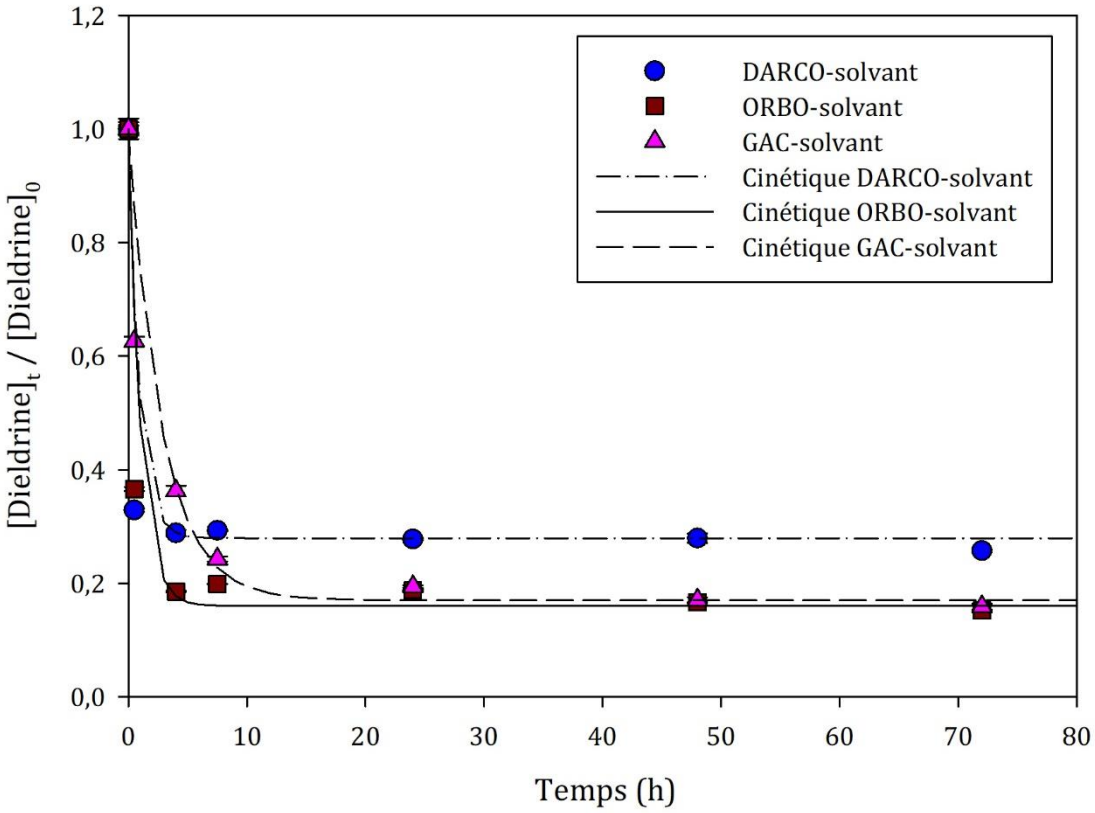


Figure 3.6 : Ratios de concentrations en dieldrine dans l'heptane après l'ajout de CA (DARCO, ORBO et GAC) en fonction du temps et cinétique associée. Les barres d'erreur (non visibles) correspondent aux écarts-types analytiques (< 5 %)

La sorption de la dieldrine sur les CA est modélisée par des cinétiques d'ordre 1 avec des constantes k associées de 0,36 ; 0,97 et 1,08 h^{-1} pour GAC, ORBO et DARCO, respectivement. Les valeurs plus importantes des constantes pour ORBO et DARCO peuvent s'expliquer par le fait que ces deux CA soient sous forme de poudre ce qui favorise la diffusion de la dieldrine (solubilisée dans l'heptane) par rapport aux granules de GAC. Cependant, les capacités de sorption d'ORBO et de GAC sont légèrement plus importantes que celle de DARCO puisque la concentration en dieldrine diminue de 80 % pour les 2 premiers CA et de 70 % pour DARCO. Cette légère différence peut s'expliquer par la surface spécifique de DARCO qui est 1,6 à 2 fois plus faible que celle d'ORBO et de GAC, respectivement. Il y aurait ainsi davantage de sites de fixation pour la dieldrine dans ORBO et GAC par rapport à DARCO.

Ces résultats montrent que lorsque de l'heptane contaminé est mis en contact avec des CA, la concentration en dieldrine en solution diminue prouvant une sorption de la dieldrine sur les CA.

Remédiation des sols

La Figure 3.7 présente les résultats des séries **ORBO**, **DARCO**, **GAC** et **GAC-R.** Le traitement avec DARCO est inefficace pour réduire la concentration en dieldrine disponible dans le sol quel que soit le temps d'incubation. L'ajout d'ORBO montre une diminution de la concentration en dieldrine disponible, qui est maximale (40 %) après 70 j et suit une cinétique d'ordre 1 avec une constante associée k de 0,003 h^{-1} (ME = 99,6 %). Le traitement au GAC présente la même tendance qu'ORBO mais avec une constante cinétique k de 0,006 h^{-1} (ME = 97,4 %) et une diminution plus importante (70 %) de la concentration en dieldrine après 70 j d'incubation. Le traitement par GAC-R ne conduit en revanche a aucune réduction de concentrations en dieldrine dans le sol.

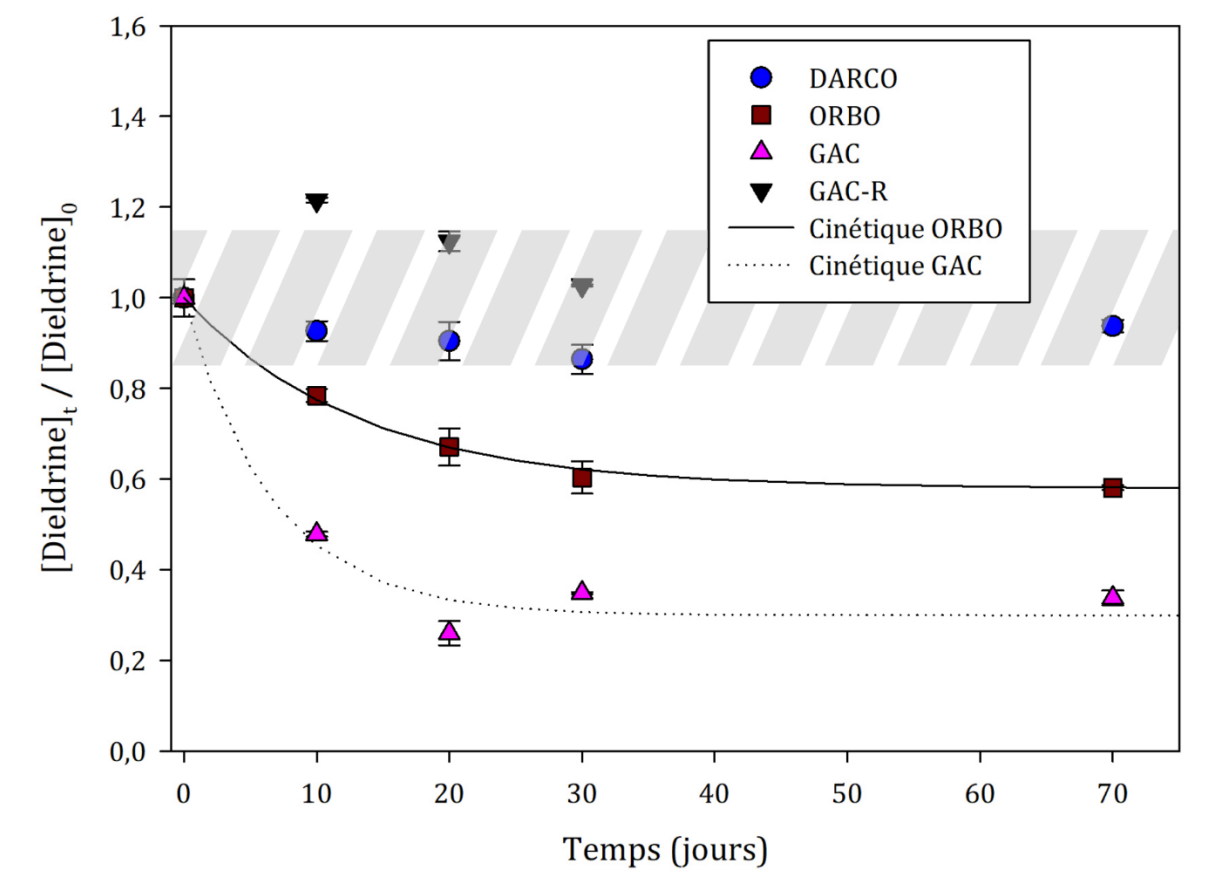


*Figure 3.7 : Ratios de concentrations en dieldrine lors de l'immobilisation par CA (série **DARCO**, **ORBO**, **GAC** et **GAC-R**) en fonction du temps. Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs standards (N = 3). Le hachuré gris correspond à l'hétérogénéité du sol initial.*

Nos résultats sont en accord avec ce que montraient Ali *et al.* (2019a) sur la réduction de la disponibilité de la dieldrine (25 à 55 %) dans les sols directement avec l'ajout de biochars. D'autres études en revanche ne montraient aucune efficacité de la réduction de concentration en dieldrine disponible avec l'ajout de biochar (Krohn *et al.*, 2022). Toutefois, les biochars n'ont pas subi de procédés d'activation ce qui leur conférant une surface spécifique plus faible que les CA. De plus, il est probable que la provenance de

la matière première pyrolisée ait un impact sur la capacité de sorption (Saito *et al*., 2011). Néanmoins, dans toutes nos expériences, l'ensemble du contenu du flacon d'incubation (sol + CA) est broyé puis extrait suivant le protocole d'extraction. Ainsi, lors des 72 h d'extraction l'heptane est en contact avec le sol et le CA. Lors de cette étape la dieldrine se désorbe du sol pour passer en phase liquide dans l'heptane, la sorption sur les CA est alors possible. Cette hypothèse est vérifiée avec la condition GAC-R, puisque lorsque les GAC sont retirés du sol avant le protocole d'extraction aucune différence avec le sol initial n'est observée. Ainsi, les précédentes diminutions de concentration en dieldrine dans le sol pour les séries **ORBO** et **GAC** semblent être le résultat d'un effet conjoint des CA et de l'heptane. Ce phénomène peut également être à l'origine des résultats d'Ali *et al*. (2019a), puisque leur protocole n'explique pas si les biochars sont conservés ou non dans le sol lors des extractions.

Il semble y avoir un effet du temps d'incubation du sol avec les CA (Figure 3.7), puisque la diminution de concentration en dieldrine dans le sol suit une cinétique d'ordre 1 pour ORBO et GAC. Cet effet du temps ne devrait pas exister puisque les résultats de la Figure 3.6 montrent que lorsque la dieldrine est en solution, les CA sont saturés très rapidement (< 7 h). L'effet de diminution temporel de la concentration en dieldrine par les CA n'est pas clair et ne peut pas être attribué au seul amendement des sols par des CA.

Ces résultats indiquent qu'un solvant, jouant le rôle d'agent de désorption et de vecteur de transfert entre sol et les CA est nécessaire pour observer l'efficacité de cette technique (Figure 3.8). Si nos résultats sont généraux, et qu'il n'y a pas de vraie sorption de dieldrine par les CA sans solvant, la diminution de la contamination des végétaux lorsque ceux-ci sont cultivés en présence de CA dans le sol (Ali *et al*., 2019b; Denyes *et al*., 2012; Saito *et al*., 2011) pourrait s'expliquer par le fait que les exsudats racinaires, jouent le rôle de désorbant, et la fixation de la contamination se fait préférentiellement sur les CA au lieu d'être absorbée par les plantes. Ceci signifie que l'utilisation de CA comme technique de remédiation serait limitée par la proximité entre les racines et les sorbants (Lehmann *et al*., 2015).

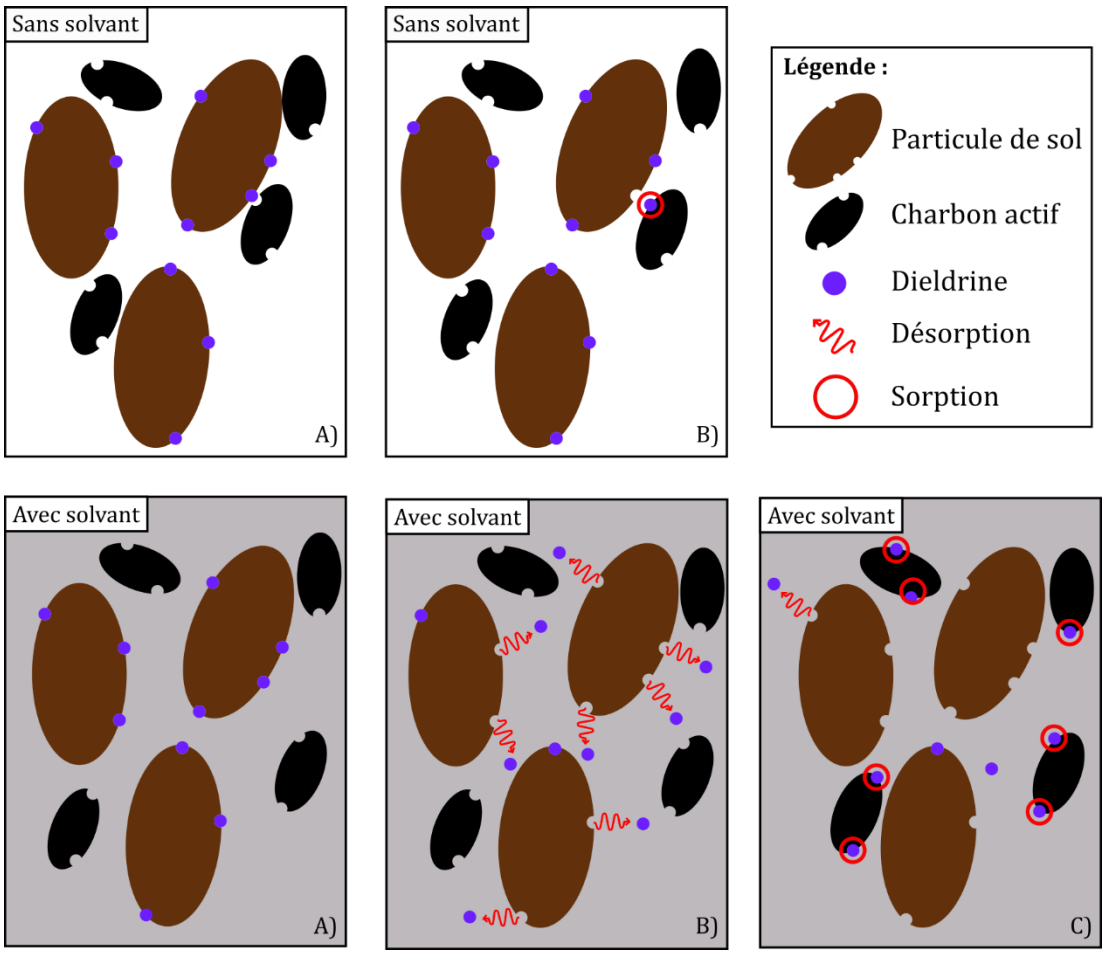


Figure 3.8 : Schéma conceptuel de l'immobilisation par CA avec ou sans solvant de désorption, les étape A), B) et C) représentent l'évolution dans le temps

Finalement, cette technique de décontamination utilisant de simples amendements de sols avec des CA ne semble pas pertinente pour diminuer les concentrations en dieldrine dans les sols puisqu'aucune efficacité n'est démontrée sans l'ajout d'un solvant. Cependant, ces résultats ne préjugent pas d'une utilisation en présence de plantes afin de diminuer les concentrations dans ces dernières par un effet conjoint des exsudats racinaires comme désorbant et des CA comme sorbant au lieu d'une absorption par les racines.

3.3.3. Traitement thermique à basse température

Sol brut

La Figure 3.9 présente les résultats des séries **VLTTT-1** et **VLTTT-2**. Le chauffage du sol brut à 90 °C dans un système fermé entraine une augmentation de la disponibilité de la dieldrine dans le sol. En effet, la concentration en dieldrine mesurée augmente avec le temps de traitement, jusqu'à atteindre 50 % d'augmentation après 96 h. Le modèle cinétique d'ordre 1 associé présente une constante k de $5{,}2\times10^{-2}$ h^{-1} (ME = 99,6 %). Ainsi, on peut supposer que lorsque le sol est chauffé à 90°C la structure de la MON est impactée,

libérant potentiellement une quantité supplémentaire de la dieldrine auparavant non extractible par l'heptane (solvant d'extraction) car plus fortement sorber à la MON.

En revanche, les résultats de la série **VLTTT-2**, montrent que lorsque le sol est chauffé à 90 °C avec renouvellement de la phase gazeuse, la concentration en dieldrine diminue avec le temps pour atteindre une baisse de 85 % en 24 h. Le modèle cinétique d'ordre 1 présente une constante k de $2{,}5\times10^{-1}$ h^{-1} (ME = 91,6 %). Ceci montre que le renouvellement d'air impacte fortement l'efficacité du traitement thermique et suggère que la dieldrine se volatilise et est extraite par le renouvellement de la phase gazeuse de l'étuve. De plus, la cinétique de désorption (**VLTTT-1**) présente une constante k cinq fois plus faible que celle de volatilisation/extraction (**VLTTT-2** à 90 °C) dans la phase gazeuse.

Selon Wang *et al*. (2021) il y a 2 étapes pour l'élimination des contaminants par désorption thermique : (i) la volatilisation des contaminants depuis la surface des particules du sol et (ii) la diffusion et la migration dans la porosité du sol et à la surface des particules. D'après nos résultats, l'étape (i) de désorption de la dieldrine serait plus limitante que l'extraction vers la phase gazeuse.

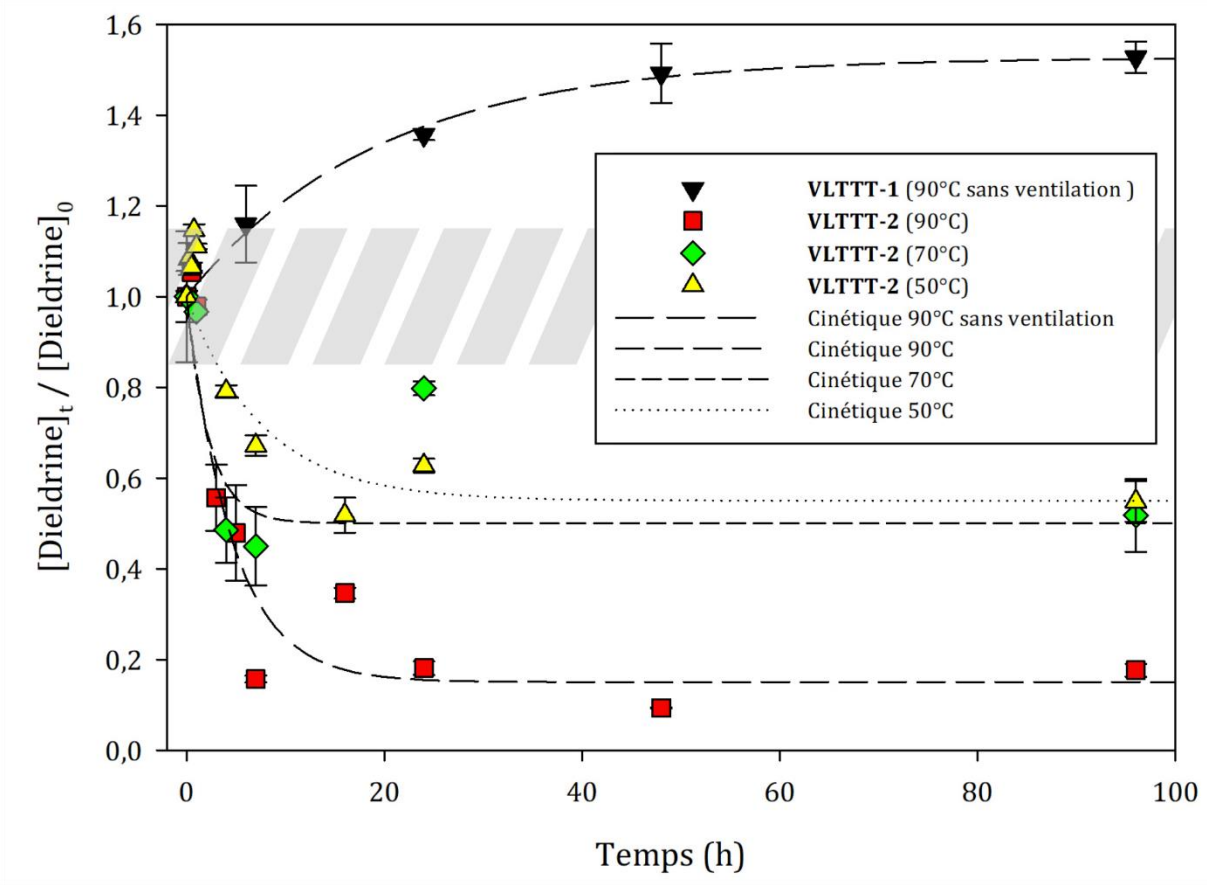


*Figure 3.9 : Ratios de concentration en dieldrine pour les séries **VLTTT-1** et **VLTTT-2** en fonction du temps. Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs standard (N = 3). Le hachuré gris correspond à l'hétérogénéité du sol initial.*

Les autres résultats de la série **VLTTT-2** présentent des efficacité plus faibles avec les températures de 50 et 70 °C. Lorsque le sol est chauffé à 50 °C avec renouvellement de la phase gazeuse, la concentration en dieldrine diminue puis se stabilise à 45 % d'abattement après 40 h. La constante cinétique *k* associée à cette température est de $1{,}3\times10^{-1}$ h^{-1} (ME = 82,9 %). À 70 °C, la diminution de la concentration en dieldrine est plus rapide avec une constante *k* de $3{,}8\times10^{-1}$ h^{-1} et une stabilisation de l'efficacité de 55 % après 20 h (ME = 50,8 %). Cette faible ME est due à la valeur après 24 h de traitement qui semble très élevée par rapport à la tendance générale. Ainsi, la désorption thermique et la volatilisation de la dieldrine sont contrôlées thermodynamiquement et la température joue en rôle crucial dans l'efficacité et la cinétique du VLTTT.

Ces diminutions de concentration en dieldrine sont modélisées par des cinétiques de premier ordre, ce qui a déjà été observé par Falciglia *et al*. (2011), travaillant sur un sol artificiellement contaminé en hydrocarbures et pour des températures de traitement comprises entre 100 et 300 °C. Gao *et al*. (2013) ont également décrit des cinétiques d'ordre 1 sur des sols historiquement contaminés par le DDT avec des constantes *k* de $8{,}0\times10^{-1}$ et $1{,}8\times10^{1}$ h^{-1} à 225 et 500 °C, respectivement. Les constantes *k* plus importantes, par rapport à notre étude, sont probablement liées (i) aux températures de traitement plus élevées qui accélère le processus de désorption/volatilisation et (ii) aux propriétés physico-chimiques des contaminants.

En outre, la concentration initiale des contaminants peut également avoir une influence de 10 à 20 % (Risoul *et al*., 2002) sur l'efficacité de la désorption thermique (TD) : à une température donnée une concentration plus faible dans le sol entraîne une efficacité plus faible. (Zhao *et al*., 2019) expliquent (i) que lorsque la concentration initiale en contaminant est élevée, une plus grande quantité de contaminants est directement exposée à la surface des particules de sol et peut donc être plus facilement éliminée et (ii) qu'à une concentration initiale faible (comme pour une contamination historique), les contaminants sont fortement adsorbés sur des sites à haute énergie et sont plus difficiles à désorber des particules de sol. Dans le cas présent, la faible concentration de dieldrine (≈ 100 $\mu g\ kg^{-1}$) pourrait limiter l'efficacité de la méthode et les 15 % de dieldrine restants après traitement sont sûrement adsorbés plus fortement aux particules du sol et n'ont donc pas été affectés par le VLTTT.

En outre, le flux de gaz vecteur affecte la TD en augmentant la volatilisation net la migration des contaminants des particules de sol (Risoul *et al*., 2002; Wang *et al*., 2021)

et les résultats de Falciglia *et al*. (2011b) ont montré qu'il existe un flux optimal d'hélium, comme gaz vecteur, pour diminuer la concentration du diesel dans le sol. Dans le cas présent, le flux d'air a été estimé globalement dans l'étuve (6 m^3 h^{-1}) mais les volumes d'air exacts traversant les sols dans les barquettes en aluminium n'ont pas été quantifiés. Toutefois, des tests avec des flux d'air davantage contrôlés pourraient permettre d'optimiser le processus de VLTTT.

Des mécanismes de dégradation des contaminants dus à de fortes augmentations de température peuvent exister (Ding *et al*., 2019; Kuppusamy *et al*., 2017b; Vidonish *et al*., 2016). Cependant, les taux de dégradation des contaminants observés avec la TD conventionnelle entre 100 et 600 °C sont faibles (Zhao *et al*., 2019). Ainsi, dans notre cas d'étude, il est très peu probable que la dieldrine se soit dégradée aux températures testées (< 100 °C).

Ainsi, la désorption thermique et la volatilisation de la dieldrine s'effectue dès 50°C et s'accentue avec l'augmentation de la température à 70 puis 90°C. Ces températures sont bien inférieures à celles présentées dans la bibliographie qui indiquait que les POP n'étaient pas atteints par TD avant 200°C (O'Brien *et al*., 2018). Le chauffage du sol à 90°C a donc apporté une solution pour diminuer de 85 % la concentration en dieldrine disponible dans les sols anciennement contaminés. Les expériences ont toutefois été menées sur des volumes très faibles et une validation sur des échantillons plus volumineux sont nécessaires pour confirmer ces tendances.

Fractions granulométriques

La Figure 3.10 présente les résultats de la série **VLTTT-3** concernant le traitement à 90 °C des 3 fractions granulométriques (sables grossiers, sables fins et argile & limons). Les résultats peu concluants pour les autres températures testées (50 et 70 °C) sont présentés en **ANNEXE 3-4**.

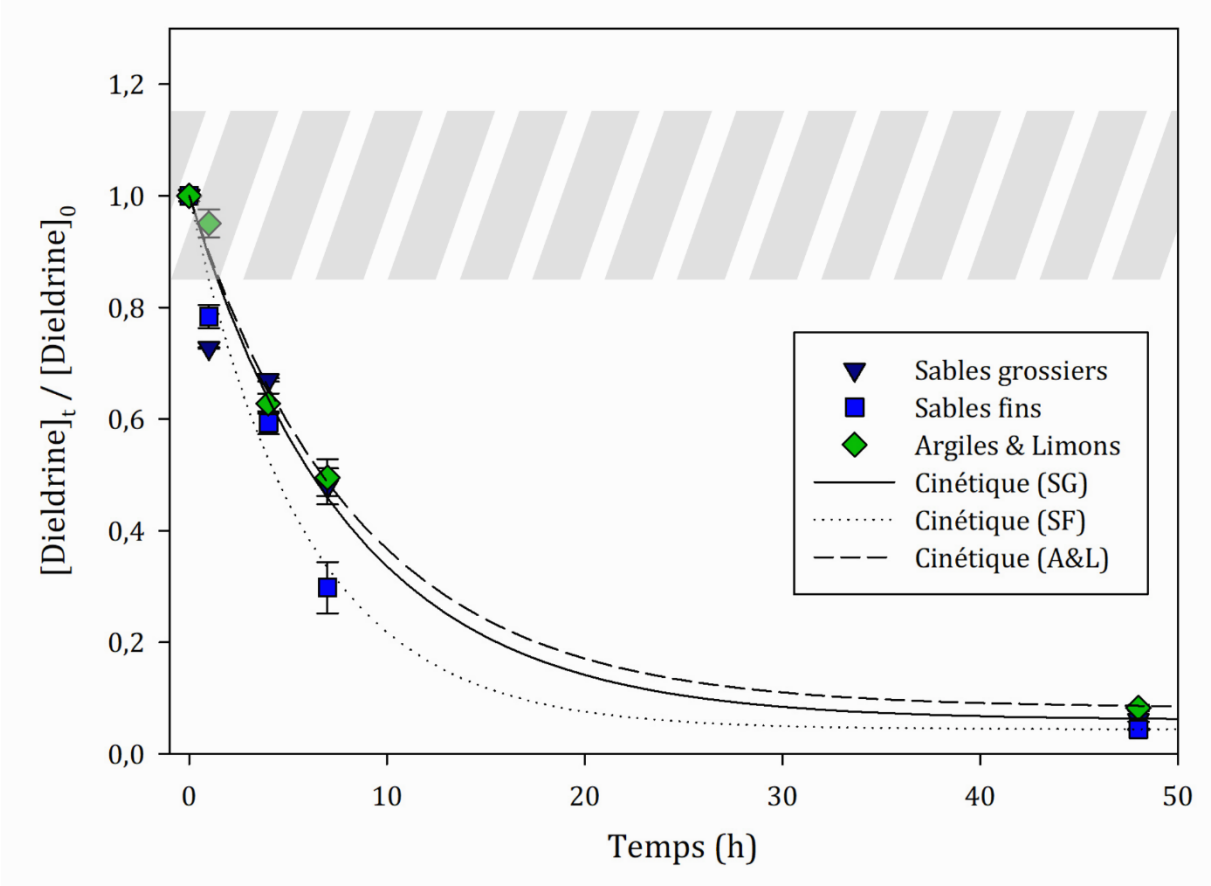


*Figure 3.10 : Ratios de concentration en dieldrine pour la série **VLTTT-3**. Les barres d'erreur correspondent aux erreurs standards (N = 3). SG : sables grossiers, SF : sables fins et A&L : argiles & limons. Le hachuré gris correspond à l'hétérogénéité du sol initial.*

Le traitement à 90 °C sur les 3 fractions granulométriques montre une diminution de la concentration en dieldrine qui est maximale après 48 h avec des diminutions comprises entre 92 et 96 %. Les modèles cinétiques d'ordre 1 présentent des constantes k de $1{,}2\times10^{-1}$; $1{,}7\times10^{-1}$ et $1{,}2\times10^{-1}$ h^{-1} avec des ME associées de 99,4 ; 98,4 et 94,2 % pour les argiles & limons, les sables fins et les sables grossiers, respectivement. Ainsi, la vitesse de décontamination des argiles & limons et des sables grossiers est identique alors que celle des sables fins est légèrement plus rapide.

Le bilan massique de la dieldrine sur chaque fraction granulométrique montre que sur le sol initial et après n'importe quel temps de traitement, les sables grossiers contribuent toujours pour 45 ± 2 % de la contamination, les sables fins pour 11 ± 1 % et les argiles & limons pour 44 ± 1 %. Cela signifie que chaque fraction granulométrique est décontaminée de manière identique par le VLTTT. Ainsi, on peut supposer que dans le sol brut, le VLTTT impacte de manière similaire les 3 fractions granulométriques.

Influence d'un changement d'échelle et durabilité de la remédiation

La Figure 3.11 présente les résultats de la série **VLTTT-4**, montrant que le chauffage des lots de 10 kg de sol à 90 °C pendant 14 jours a abaissé en moyenne de 75 % la concentration en dieldrine lorsque l'analyse est réalisée juste après le traitement. Ceci confirme que le VLTTT fonctionne sur un volume de sol traité plus important et que malgré des conditions d'expérimentation légèrement différentes par rapport à **VLTTT-2,** les taux d'abattement entre ces deux expériences sont relativement similaires.

Cependant, lorsque les mesures de concentration en dieldrine sont réitérées sur les mêmes échantillons de sol 4 mois après le traitement, la concentration en dieldrine dans le sol est revenu au niveau de l'hétérogénéité globale (Figure 3.11). Ceci suggère une remobilisation d'une quantité de dieldrine jusqu'alors non-extractible selon le protocole d'extraction utilisé. Des résultats assez similaires ont été observés avec une autre technique de remédiation des sols (immobilisation par CA) par Saito *et al*. (2011). Ils ont montré que la concentration en dieldrine dans des concombres (*Cucumis sativus*), cultivés sur un sol traité par amendements de CA, avait diminuée de 85 % à l'année n, mais qu'à l'année n+2 le taux d'abattement n'était plus que de 60-70 %. Ils donnaient deux hypothèses à ce phénomène, (i) les CA se sont saturés au cours du temps avec les composés de la MON ou des exsudats racinaires et (ii) les CA ont été dispersés sur la parcelle par le labourage diminuant leur efficacité. Une troisième hypothèse peut être avancée avec une désorption des molécules de dieldrine sorbées sur les CA au cours du temps, à l'image du phénomène de remobilisation observé ici.

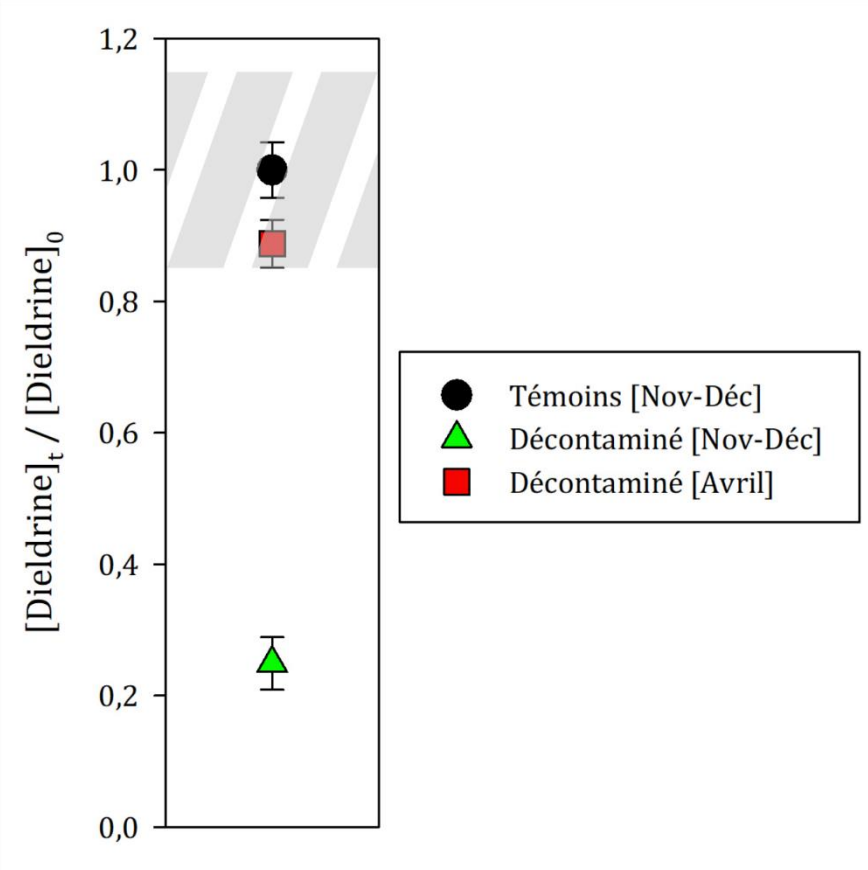


*Figure 3.11 : Ratio de concentration en dieldrine pour la série **VLTTT-4.** Les barres d'erreur correspondent aux erreurs standards (N = 3).*

Dans l'optique d'une remédiation efficace mais surtout durable des sols agricoles, de futures recherches devraient s'attarder sur un traitement du sol au VLTTT à 90 °C avec plusieurs cycles de traitement/repos fin de s'assurer que la contamination disponible au temps *t* et celle qui se remobilise ensuite soient éliminer.

3.3.4. Extraction au CO_2 supercritique

Conditions de pression et température

Les Tableau 3-4 et Tableau 3-5 présentent le taux d'abattement dans le sol ainsi que les concentrations en dieldrine calculées dans le CO_2 pour la série **CO_2-1** et **CO_2-2**.

Les résultats de la série **CO_2-1** montrent que les taux d'abattement sont similaires, compris entre 43 et 52 % en fonction des 3 températures testées. Le taux légèrement plus faible à 43 °C est sûrement dû aux hétérogénéités de concentration en dieldrine dans le sol initial. Toutefois, ces expériences ont été réalisées en un seul réplicat ce qui rend difficile une interprétation de ces légères variations (Tableau 3-4).

*Tableau 3-4 : Résultats de la série **CO_2-1***

Température (°C)	Taux d'abattement (%)	[Dieldrine]CO_2 (µg g^{-1})
37	52	0,019
43	43	0,017
50	52	0,020

Les résultats de la série **CO_2-2,** concernant les 2 pressions testées, montrent que le taux d'abattement augmente avec le temps de traitement, passant de 38 à 52 % (200 bar) et de 3 à 31 % (250 bar). L'efficacité de diminution de la concentration en dieldrine dans le sol est 1,7 fois plus faible à une pression de 250 bar qu'à une pression de 200 bar, après 7 h de traitement. Il est plus difficile de comparer les taux d'abattement pour les autres temps de traitement puisque la période d'exposition/extraction est différente mais globalement, l'efficacité est 2 à 15 fois plus faible avec le traitement à 250 bar (Tableau 3-5).

*Tableau 3-5 : Résultats de la série **CO_2-2***

Pression (bar)	Temps (h)	Taux d'abattement (%)	[Dieldrine]CO_2 (µg g^{-1})
200	2,5	39	0,016
	5	46	0,019
	7	52	0,020
250	1,75	3	0,001
	3,5	19	0,007
	7	31	0,011

Nos résultats de taux d'abattement sur un sol historiquement contaminé en dieldrine sont en accord avec ceux de plusieurs études travaillant sur sols artificiellement contaminés. En effet, des études montrent des diminutions de 70 à 99 % de la contamination en hydrocarbures du sol après quelques heures (entre 1 et 15 h) de traitement (Al-Marzouqi *et al.*, 2007; Meskar *et al.*, 2019, 2018).

Dans la littérature, les conditions de pression et température sont les principaux paramètres influençant l'efficacité de cette technique (Alonso *et al*., 2002; Ling et Liao, 1996; Saldaña *et al*., 2005). D'une part, Al-Marzouqi *et al*. (2007) ont montré que l'augmentation de la pression (en condition isotherme) améliore la capacité d'extraction des contaminants car la densité et le pouvoir de solvatation du CO_2 augmente. D'autre part, Meskar *et al*. (2019) ont montré qu'il existe un optimum des conditions de pression et de température pour atteindre un taux d'extraction maximal des hydrocarbures.

A l'inverse, nos résultats montrent que dans la gamme de températures testée, ce paramètre n'a pas d'influence sur le traitement SFE contrairement à ce que montraient Meskar *et al*. (2018). Toutefois, ils ont réalisé leurs tests entre 30 et 120 °C, il alors est plus probable d'observer de potentielles variations d'efficacité avec ces écarts de températures plus importants. La température pourrait donc avoir un effet sur la remédiation de la dieldrine par SFE mais d'autres expériences, avec des écarts de températures plus importants seraient à envisager afin de voir si des densités de CO_2 plus ou moins importantes ont un réel impact sur les taux d'abattement.

De plus, nos résultats montrent qu'à 50 °C et une pression de 250 bar la technique de SFE au CO_2 est moins efficace par rapport à une pression de 200 bar. L'augmentation de la densité du CO_2 passant de 784 kg m^{-3} (200 bar) à 834 kg m^{-3} (250 bar) diminuerait l'efficacité du traitement, ce qui est contraire à ce que Al-Marzouqi *et al*. (2007) indiquaient : plus la densité du CO_2 est importante plus sa capacité d'extraction l'est aussi. Cependant, ils précisent que la viscosité du CO_2 a aussi son importance sur la capacité du fluide à pénétrer dans la matrice. Ainsi, il peut s'agir ici d'un optimum de pression et de température pour l'extraction de la dieldrine, comme le décrivait Meskar *et al*. (2018) pour les hydrocarbures.

Les résultats de ces deux séries ont permis de fixer la valeur de la pression et de la température pour les expériences suivantes à savoir 200 bar et 50 °C, puisque ces conditions semblent optimales pour diminuer la concentration en dieldrine dans le sol.

Extraction en flux continu

La Figure 3.12 présente les résultats de la série **CO_2-3**. Les ratios de concentration en dieldrine en fonction du temps diminuent très rapidement. En 1 h, la diminution de concentration en dieldrine est de 50 % et elle atteint 86 % après 4 h de traitement en suivant un modèle cinétique d'ordre 1 avec une constante associée k de $8{,}1\times10^{-1}$ h^{-1}. (ME = 99,2 %). Cette cinétique de premier ordre a été observée par Alonso *et al*. (2002)

avec une constante *k* comprise entre $3{,}8\times10^{0}$ et $2{,}2\times10^{1}$ h^{-1}, pour des expériences menées à 260 bar, 40 °C pour un sol contaminé par du gasoil. Ces valeurs plus élevées des constantes *k* pourraient être expliquées par les propriétés des hydrocarbures différentes de celle de la dieldrine, comme la pression de vapeur saturante (Saldaña *et al.*, 2005). Nos résultats sont également en accord avec la littérature montrant une forte efficacité (> 70 %) de cette technique pour éliminer le composé organique du sol (Al-Marzouqi *et al.*, 2019; Meskar *et al.*, 2019).

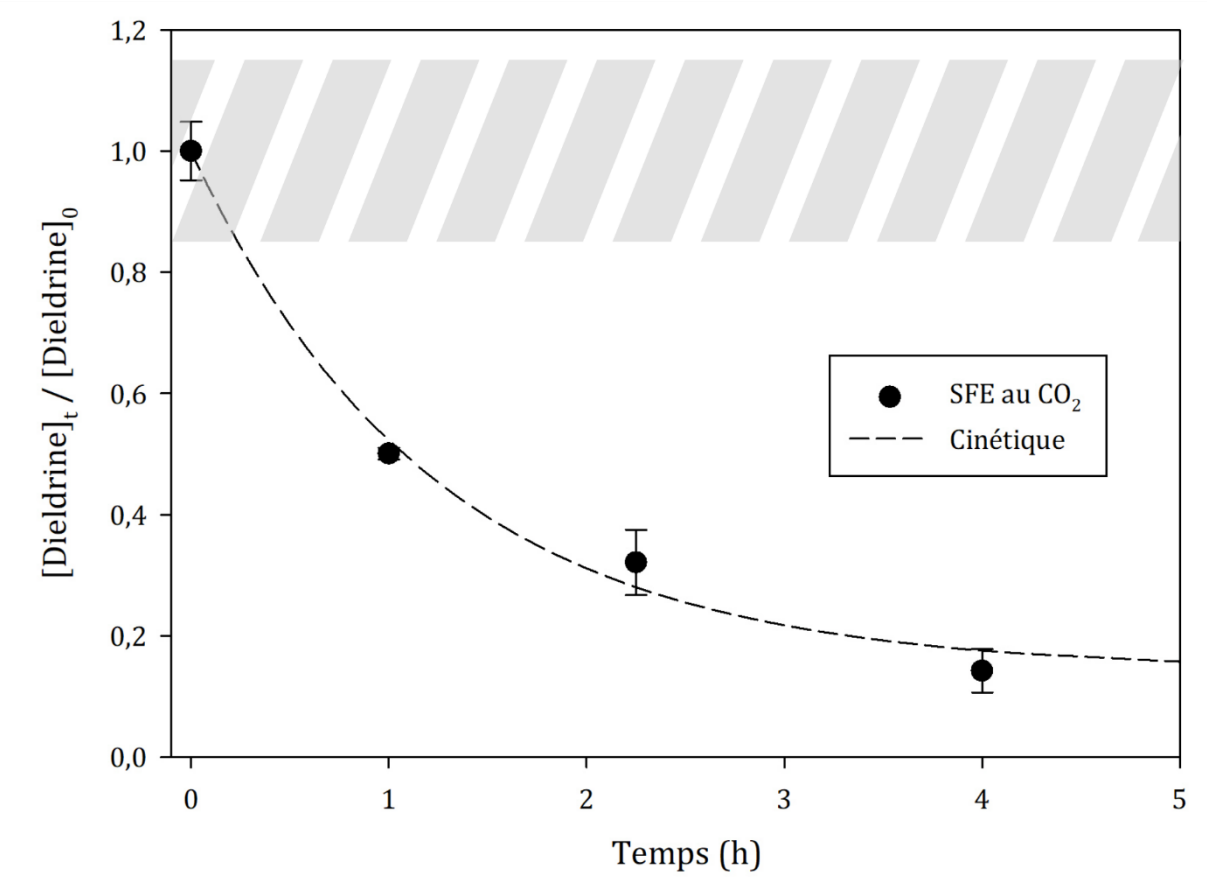


Figure 3.12 : Ratios de concentrations en dieldrine en fonction du temps pour la série ***CO_2-3****. Les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types analytiques.*

La diminution de la concentration de dieldrine observée dans le sol est probablement due à la solubilisation de la dieldrine du sol dans le CO_2, car aucune dégradation de la dieldrine ne se produit avec le SFE (Khan, 1995). L'extraction des contaminants organiques des matrices solides a été résumée en 4 étapes : (i) désorption du contaminant des particules du sol, (ii) diffusion du CO_2 à travers le solide, (iii) solubilisation des contaminants dans le CO_2 et (iv) transport du contaminant solubilisé vers la sortie du système (Al-Marzouqi *et al.*, 2007). Dans notre étude, étant donné qu'il s'agit d'une contamination historique, la dieldrine est sûrement plus fortement séquestrée dans la matrice du sol (Benner, 2015) et l'étape (i) pourrait être l'étape

limitante qui contrôle majoritairement l'efficacité du SFE. À l'inverse, l'efficacité et la cinétique de cette technique sur des échantillons dopés ou fortement contaminés devraient être régis principalement par l'étape (iii) et la solubilité du contaminant dans le CO_2 (Hawthorne *et al*., 1995). Enfin, l'étape (ii) pourrait également avoir un impact, car le flux de CO_2 (800 mL h^{-1}) utilisé ici pourrait être ajusté pour modifier le temps de séjour du CO_2 dans le réacteur et favoriser le lessivage de tout l'échantillon de sol. Même si Al-Marzouqi *et al*. (2019) ne montraient pas d'effet significatif du débit de CO_2 sur des sols contaminés en hydrocarbures, les résultats de la série **CO_2-2** ont montré que le temps de traitement en réacteur fermé et donc le temps de séjour a un impact sur l'efficacité de la technique.

Influence du temps de séjour du CO_2

La série **CO_2-4** a permis d'extraire en flux continu le sol avec une réduction du débit de CO_2 afin d'augmenter le temps de séjour du CO_2 dans le réacteur. Les concentrations en dieldrine calculées et le temps de séjour associé pour les séries **CO_2-1**, **CO_2-3** et **CO_2-4** sont présentés sur la Figure 3.13. Les concentrations en dieldrine calculées dans le CO_2 suivent une cinétique d'ordre 1 avec une constante k de $7{,}7\times10^{1}$ h^{-1} (ME = 98 %).

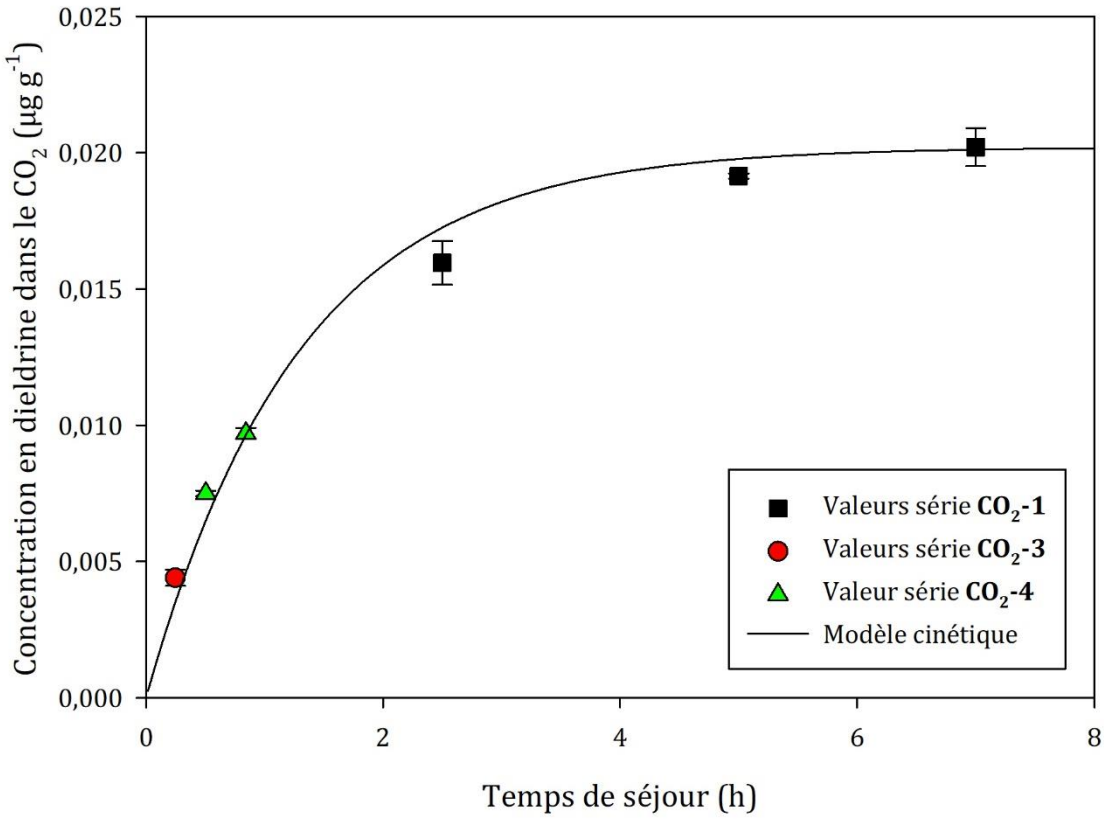


Figure 3.13 : Concentration en dieldrine calculée dans le CO_2 en fonction du temps de séjour du CO_2 dans le réacteur (les barres d'erreur correspondent aux écart-types analytiques)

Ces résultats confirment que le temps de séjour du CO_2 dans le réacteur est un facteur important comme démontré par Alonso *et al*. (2002) car il permettrait d'optimiser le processus. En effet, si la dieldrine se solubilise bel et bien dans le CO_2, alors l'augmentation du temps de séjour favorise la solubilisation d'une plus grande quantité de dieldrine pour une même quantité de CO_2 utilisée.

Les résultats de la série **CO_2-1** montrent que les concentrations en dieldrine calculées dans le CO_2 sont comprises entre 0,016 et 0,020 µg g^{-1}, soit entre 13 et 16 µg L^{-1} de CO_2. Ces concentrations sont extrêmement faibles, puisqu'en comparaison la dieldrine est jugée quasiment insoluble dans l'eau avec une concentration maximale de 186 µg L^{-1} (INERIS, 2011a). Ces faibles concentrations théoriques obtenues par calculs peuvent s'expliquer par la très faible quantité de dieldrine dans les sols, il faudrait toutefois quantifier la dieldrine dans le CO_2 en sortie de système pour vérifier que la dieldrine se solubilise effectivement dans le CO_2.

Toutefois, d'après Zhou *et al*. (1997) pour une contaminations ancienne, l'efficacité du SFE semble être principalement lié à un transfert de masse ou à des processus de diffusion. Par conséquent, la solubilité du contaminant dans le fluide supercritique ne semble pas être un paramètre important pour une meilleure efficacité d'extraction. Ils ajoutaient qu'en utilisant une extraction statique suivie d'une extraction dynamique, plus de 80 % de la contamination historique en atrazine ont été extraits du sol en 25 à 30 minutes. Ceci suggère que dans notre cas d'étude, il serait possible d'envisager des extractions en réacteur fermé suivies de renouvellements du CO_2 sur plusieurs cycles afin d'améliorer davantage l'efficacité du processus.

Le processus SFE dépend de facteurs spécifiques aux caractéristiques de la matrice solide tels que la taille des particules, leur forme, leur surface, leur humidité et leur porosité (Anitescu et Tavlarides, 2006; Ling et Liao, 1996; Sunarso et Ismadji, 2009), mais également aux conditions d'expérimentation tels que la vitesse de chauffage, le recyclage du CO_2 ou encore la configuration du réacteur (Al-Marzouqi *et al*., 2007; Anitescu et Tavlarides, 2006; Cocero *et al*., 2000; Saldaña *et al*., 2005). Autant de paramètres qui pourraient être ajustés afin d'optimiser davantage le processus.

Influence de la configuration du réacteur

Les résultats de la série **CO_2-5** sont présentés dans le Tableau 3-6 et comparés à l'expérience de 4 h de la série **CO_2-3.** La masse de sol utilisée est 16 fois plus importante que dans l'expérience de la série **CO_2-3**, pour une consommation en CO_2 équivalente. Le

taux d'abattement est certes plus faible (69 contre 86 %) mais la solubilité de la dieldrine calculée dans le CO_2 est 10 fois plus importante avec ce réacteur de 2,3 L, mais également 1,6 fois plus importante que lors de l'expérience en réacteur fermé de 7 h dans la série **CO_2-1** (Tableau 3-4). Cette meilleure solubilité pourrait s'expliquer par le temps de séjour 6 fois plus long dans la configuration de la série **CO_2-5** que dans **CO_2-3** mais aussi par la configuration du dispositif avec l'injection du CO_2 par le bas du réacteur qui balaye davantage le milieu poreux.

*Tableau 3-6 : Résultats de la série **CO_2-5***

Série	**CO_2-3**	**CO_2-5**
Volume du réacteur (mL)	300	2300
Masse sol traité (g)	117	1927
Masse CO_2 (g)	3234	2911
Taux d'abattement (%)	86	69
[Dieldrine]CO_2 (µg g^{-1})	0,003	0,033
Temps séjour (min)	15	90

Cette expérience confirme que cette technique de décontamination fonctionne lors d'un changement d'échelle. Toutefois, ces résultats montrent que le procédé peut encore être amélioré avec une configuration différente du réacteur. En effet, le flux vertical ascendant de CO_2 balayant le milieu poreux permet un lessivage certainement plus efficace de l'échantillon de sol, favorisant la diminution de la concentration en dieldrine dans le sol.

Le SFE au CO_2 permet de diminuer la concentration en dieldrine de 85 % en 4 h de traitement en flux continu à 200 bar et 50 °C. Même si les expériences n'ont été menées qu'en un seul réplicat, les diverses séries montrent que les tendances se confirment. Cette technique nécessite encore des optimisations pour être applicables à l'échelle pilote mais les résultats sont prometteurs pour la remédiation de sol contaminé par la dieldrine.

3.3.5. Impact des traitements sur les propriétés chimiques du sol

Le Tableau 3-7 présente les principaux indicateurs chimiques de la qualité des sols avant et après traitement au VLTTT à 90 °C pendant 14 jours et SFE au CO_2 pendant 4 h à 200 bar et 50°C.

Le VLTTT n'a pas d'impact sur le pH et la teneur en MON du sol puisque ces valeurs ne sont pas différentes du sol témoin. Ces deux paramètres ne sont donc pas dégradés par le VLTTT. Ces résultats sont prometteurs pour une potentielle utilisation de cette technique à grande échelle pour des sols agricoles. Le chapitre suivant fournira des données supplémentaires sur la capacité du sol décontaminé par VLTTT à accueillir une culture de Cucurbitacées

Le SFE au CO_2 ne modifie pas non plus la teneur en MON du sol, mais une légère baisse de pH (0,4 unité) est à noter, probablement due à une dissolution du CO_2 dans l'eau résiduelle du sol. Concernant la CEC et son taux de saturation, ces deux paramètres ne sont pas modifiés par le traitement.

Tableau 3-7 : Propriétés chimiques des sols avant et après traitement (NA : non analysé)

Série	MON (%)	pH	CEC (meq%)	Taux de saturation (%)
VLTTT-4				
Témoin	8,6 ± 0,1	5,8 ± 0,1	NA	NA
Après traitement	9,1 ± 0,3	5,9 ± 0,1	NA	NA
CO_2-3 (4h)				
Témoin	11,6	6,8	24,5	104,3
Après traitement	11,4	6,4	24,9	119,8

Ces deux techniques de remédiation des sols sont donc respectueuses des principales propriétés chimiques du sol. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui indique qu'à faible température (< 100 °C) le pH et la teneur en MON des sols ne sont pas impactés (García-Corona *et al.*, 2004; O'Brien *et al.*, 2018). D'autres paramètres physiques, comme la texture des sols, pourraient être suivis mais d'après Saldaña *et al.* (2005) la texture du sol n'est pas modifiée par le SFE au CO_2. Toutefois, l'effet de ces

traitements sur des paramètres biologiques comme la diversité et la quantité des communautés microbiennes et sur la mésofaune devrait aussi être évaluée dans l'éventualité d'un traitement à grande échelle.

3.3.6. Analyses des coûts financiers

Dans cette section, les coûts financiers des techniques sont présentés. Concernant la dégradation, seul ZVI-SA est prise en compte puisque les autres traitements ne sont pas efficaces. De même, cette analyse n'a pas été menée pour les CA puisque cette technique n'a pas montré d'efficacité.

Pour les autres techniques, les coûts ont été calculés avec le temps le plus court pour atteindre l'efficacité maximale de chaque technique, c'est-à-dire une fois que la diminution de la concentration en dieldrine est stabilisée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-8.

Tableau 3-8 : Coûts des traitements pour une tonne de sol et à l'hectare.

Traitement	Coût par tonne	Coût par hectare
ZVI-SA	191 €	1100 k€
VLTTT (50°C)	1 €	7 k€
VLTTT (70°C)	2 €	12 k€
VLTTT (90°C)	3 €	18 k€
SFE CO_2	68 €	405 k€

Pour la ZVI-SA le coût est estimé à 191 € par tonne de sol après 70 jours de traitement. Par conséquent, le traitement d'un hectare sur les 40 premiers centimètres coûte 1,1 M€ pour réduire la concentration en dieldrine de 40 %. Ce prix est beaucoup trop élevé pour les exploitants. En comparaison, Comfort *et al.* (2001) et Guan *et al.* (2015) ont estimé le coût de la dégradation avec le ZVI à 5 % (m/m) pour 1 tonne de sol entre 30 et 500 € en fonction des prix du ZVI et des autres réactifs. Ces différences sont principalement dues aux coûts des réactifs achetés auprès de divers fournisseurs. Ainsi, la dégradation du ZVI, sur la base de ses coûts et de sa faible efficacité, ne semble pas être une méthode rentable au problème de la contamination historique des sols par la dieldrine.

Les coûts de la VLTTT sont calculés à 1, 2 et 3 € par tonne de sol pour un traitement de 24 h aux températures de 50, 70 et 90 °C, respectivement. Cela implique des coûts de

traitement pour 1 ha de 7, 12 et 18 k€. Dans la littérature, le coût de la TD (> 100 °C) est estimé entre 53 et 224 € par tonne de sol, selon la technologie utilisée pour le chauffage et le contaminant ciblé (Anitescu et Tavlarides, 2006; Ding *et al*., 2019). Contrairement à notre cas d'étude, en plus du coût électrique, d'autres paramètres sont pris en compte comme les coûts des équipements et la main d'œuvre. Par exemple, Truex *et al*. (2009) ont estimé que le coût électrique ne représentait que 8 % du coût total de la TD, ce qui augmenterait les coûts totaux à environ 12 et 38 € par tonne dans notre étude. Le coût à l'hectare passerait donc entre 70 et 200 k€ pour réduire de 85 % la contamination en dieldrine des sols agricoles.

Le coût énergétique pour le SFE au CO_2 est estimé à 68 € par tonne, ce qui implique un coût de traitement à l'hectare de 405 k€, ce qui est très cher pour les agriculteurs. Dans la littérature, Saldaña *et al*. (2005) donnent un coût du SFE au CO_2 entre 140 et 300 € par tonne de sol et Zhou *et al*. (2004) estiment le coût de la remédiation des PCB dans le sol et les sédiments entre 70 et 90 € par tonne comme dans la présente étude. Cette technique aussi efficace (85 %) que le VLTTT à 90 °C est au moins deux fois plus coûteuse selon les paramètres pris en compte. Cependant, les calculs sont réalisés en prenant en compte des données non optimisées d'extraction à l'échelle du laboratoire. L'ensemble du cycle thermodynamique doit être optimisé afin de minimiser la consommation d'énergie pour le chauffage et le refroidissement du CO_2 mais également lors de la pressurisation et dépressurisation.

Ainsi, il faut être prudent sur les prix calculés dans notre étude, car le changement d'échelle et l'utilisation d'équipement de taille industrielle peuvent modifier de manière significative les coûts de chaque technique. Les coûts des techniques présentées devront être recalculés lors de futurs tests sur des expériences à l'échelle pilote et terrain.

3.3.7. Valorisation des travaux

Certains des résultats présentés ont fait l'objet d'une publication scientifique soumise au journal *Chemosphere*, l'article est fourni en **ANNEXE 3-5**.

2ème publication : *Comparison of the effectiveness, kinetics and costs of three remediation techniques for agricultural soils historically contaminated with Dieldrin, using laboratory scale experiments*

Auteurs : Félix COLIN, Grégory J.V. COHEN, Guillaume AUBERT, Cyril AYMONIER et Olivier ATTEIA

Publication soumise dans le journal *Chemosphere,* le 24/06/22

3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, 4 techniques physico-chimiques de remédiation des sols ont été testées sur un sol historiquement contaminé par la dieldrine, afin de déterminer leur efficacité, leur cinétique et leur coût financier. Parmi ces 4 techniques, la dégradation au ZVI à 5 % (m/m) et l'immobilisation par CA à 3 % (m/m) sont inefficaces pour diminuer la concentration en dieldrine dans le sol. Seul le traitement ZVI-SA présente une légère diminution (< 40 %) de la concentration en dieldrine après 70 jours d'incubation. La littérature a pu montrer dans certains cas de meilleures efficacités du traitement au ZVI, mais sur d'autres POC à des concentrations plus élevées. Soulignons ici que nos expériences sur l'effet d'un traitement avec CA doit être analysé avec beaucoup de précaution si l'extraction au solvant est effectuée en présence des CA.

Les deux autres techniques : VLTTT et SFE au CO_2 ont quant à elles démontré une capacité à diminuer la concentration en dieldrine dans le sol de l'ordre de 85 %. Les cinétiques de diminution de la concentration en dieldrine montrent que le VLTTT est plus lent que le SFE au CO_2 mais l'efficacité maximale de 85 % est tout de même obtenue en moins de 24 h pour ces deux techniques.

Les coûts des techniques pour le traitement d'une tonne de sol ont été estimés à 191 € pour ZVI-SA, 3 € pour VLTTT à 90 °C et 68 € pour le SFE au CO_2. Le VLTTT est donc la technique la plus rentable pour réhabiliter les sols agricoles contaminés par la dieldrine. Il apparaît aussi, au vu de ces différences que dans le contexte agricole où le prix à l'hectare est primordial, une recherche plus approfondie concernant le ZVI n'a pas trop d'avenir. Toutefois, ces coûts sont à prendre avec précautions car des optimisations des processus et les changements d'échelle de traitement impacteront le prix final.

Enfin, le VLTTT et le SFE au CO_2 n'ont montré aucun changement notable des propriétés chimiques des sols : pH et teneur en MON, ce qui est un atout majeur pour l'utilisation de ces techniques pour des sols agricoles. Cependant, la remobilisation dans le sol d'une fraction de la dieldrine a été observé 4 mois le traitement par VLTTT. Des essais de culture de Cucurbitacées sur ce sol décontaminé pour vérifier la biodisponibilité de la dieldrine remobilisée seront nécessaires, tout comme des tests sur des sols présentant des taux de contamination différents sont à investiguer pour comprendre dans quelles mesures ces végétaux s'imprègnent de cette contamination.

À retenir

- L'immobilisation par CAs et la dégradation au ZVI ne présentent pas une efficacité suffisante pour le traitement des sols anciennement contaminés par la dieldrine.
- Le VLTTT et le SFE au CO_2 diminuent la concentration en dieldrine des sols de 85% en moins de 24 h, validant l'efficacité de ces techniques pour des sols anciennement contaminés.
- Les tests de durabilité de la remédiation ont montré qu'une fraction de la dieldrin se remobilise dans les sols 4 mois après la fin du traitment.
- Le VLTTT est une solution moins couteuse que le SFE au CO_2 mais des optimisations des processus sont à prévoir pour réduire les coûts de ces techniques.
- Ces deux techniques n'impactent pas les propriétés chimiques des sols, ce qui est d'une importance capitale pour la remédiation de sols agricoles.

Annexes

ANNEXE 3-1 : Dispositifs expérimentaux pour SFE au CO_2

Les expérimentations par SFE au CO_2 ont été réalisées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). La Figure S8 présente le schéma du dispositif expérimental utilisé.

Pour chaque expérience, environ 120 g de sol sont introduits dans un réacteur de 300 mL en acier inoxydable à haute pression (Top Industrie, France). Le réacteur est fermé hermétiquement avec le couvercle et un joint en viton® (remplacé à chaque expérience). Le CO_2 (CO_2 4.8, Messer, Suisse) sort de la bouteille à une pression de 60 bar. Il passe par une étape de refroidissement (entre 0 et 5 °C) afin de le faire monter en pression (200 bar) à l'aide de la pompe haute pression (MiltonRoy, USA). Le CO_2 passe ensuite par une bobine de préchauffage, réglée à la température souhaitée avant d'être injecté dans le réacteur (par le dessus). Le réacteur est lui aussi équipé d'un système de bague de chauffage en céramique pour maintenir la température constante durant l'extraction. Le CO_2 est ensuite évacué en tête de réacteur et passe à travers le régulateur de pression qui permet une dépressurisation rapide de 5 bar min^{-1}. Afin de minimiser la contamination de l'air en sortie, le CO_2 traverse un filtre de charbons actifs. Le temps d'expérience est mesuré à partir du moment où les conditions de pression et de température sont atteintes dans le réacteur et jusqu'au début de la dépressurisation. L'échantillon de sol est récupéré et stocké dans un flacon en verre de 250 mL (Schott, Duran, France).

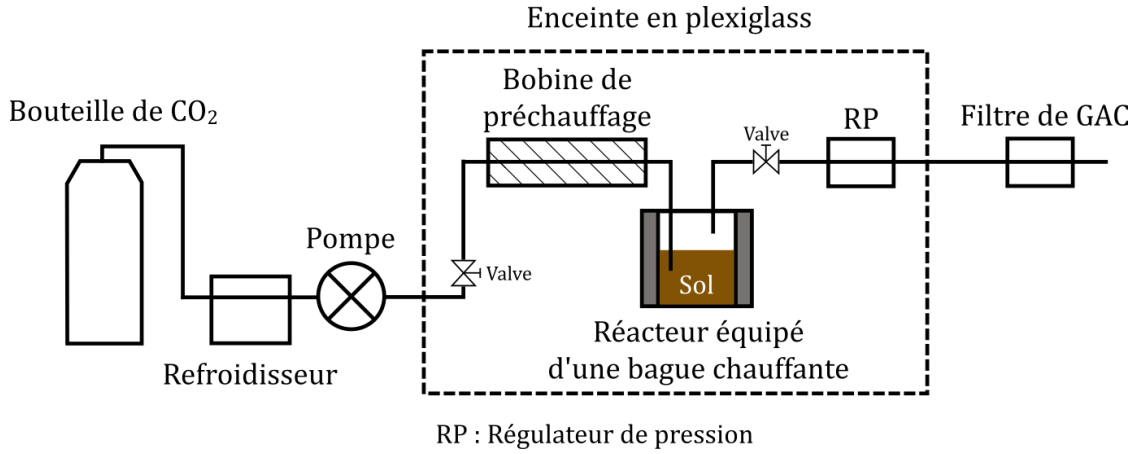


Figure S8 : Schéma du dispositif de SFE pour le réacteur de 300 mL

La Figure S9 présente le schéma du dispositif expérimental par SFE au CO_2 pour le réacteur de 2300 mL. Les éléments du dispositif sont les mêmes que pour l'autre réacteur à la différence de l'injection qui se fait par le dessous du réacteur.

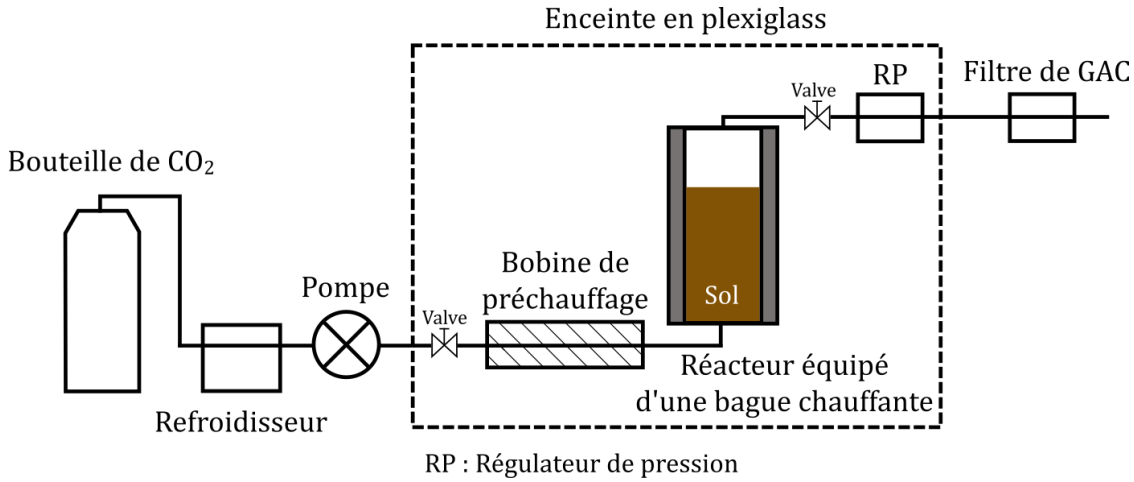


Figure S9 : Schéma du dispositif de SFE pour le réacteur de 2300 mL

ANNEXE 3-2 : Prix des réactifs et valeurs de références

La Figure S10 présente les prix des réactifs utilisés au moment des calculs en 2021.

Figure S10 : Prix des différents réactifs

Traitement	Réactif	Prix au kg (€)
ZVI-SA	ZVI	0,6
	SA	8,0
VLTTT	Air	/
SFE au CO_2	CO_2	9,5
Electricité	kilowattheure	0,18

La Figure S11 présente les valeurs de capacité thermique utilisées.

Figure S11 : Valeurs de références utilisées. [a] : Wang et al. (2019), [b] : Schön (2015) [c] : Green and Southard (2019)

Capacité thermique	Matrice	Valeur	Unité
	Sol	730[a]	J °C^{-1} kg^{-1}
	Air	1005[b]	J °C^{-1} kg^{-1}
	CO_2	842[c]	J °C^{-1} kg^{-1}

ANNEXE 3-3 : Hétérogénéité de concentration en dieldrine du sol initial

Lors des différentes expérimentations, 52 échantillons (N) de sol ont été analysés pour caractériser la concentration en dieldrine initiale (Figure S12), avec une moyenne ($\bar{X}$) de 112,3 µg kg^{-1}, une médiane de 109,8 µg kg^{-1}, un écart-type (σ) de 30,9 µg kg^{-1} et l'erreur standard (ES) de 4,3 µg kg^{-1}. L'intervalle de confiance de la moyenne à 99 % est calculé et donne : 112,3 ± 12,9 µg kg^{-1}, représentant 11 % d'erreur sur la moyenne. Afin de s'assurer que les valeurs sont significativement différentes de cette moyenne, une erreur de 15 % est retenue, soit pour des ratios l'intervalle [0,85 ; 1,15].

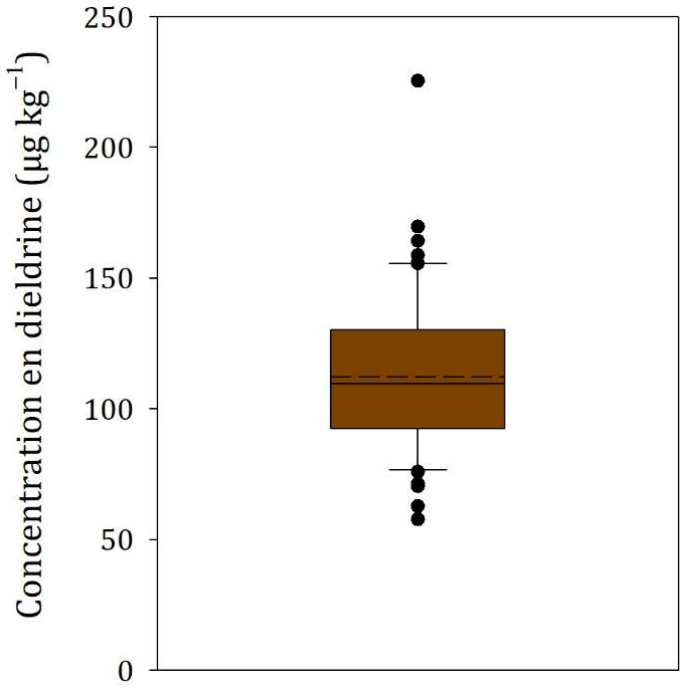


Figure S12 : Boxplot des valeurs des concentrations en dieldrine initiales dans le sol (la ligne en pointillé indique la moyenne, celle en trait plein la médiane)

ANNEXE 3-4 : traitement fraction granulométrique à 50 et 70 °C

La Figure S13 présente les résultats du VLTTT à 70°C sur les différentes fractions granulométriques. Les deux fractions grossières ne sont pas impactées par le traitement alors pour les argiles & limons la disponibilité de la dieldrine semble légèrement augmentée avec le traitement. Ces résultats sont contradictoires avec ceux concernant le traitement du sol brut (série **VLTTT-2**). Ces éléments contradictoires peuvent être dus à une différence dans le protocole de chauffage puisque pour ces expériences, une plus grande quantité d'échantillons de sol ont été chauffés en même temps dans l'étuve. Le positionnement des échantillons sur plusieurs étages pourrait expliquer cette baisse d'efficacité, tout comme les plus grandes incertitudes sur les mesures.

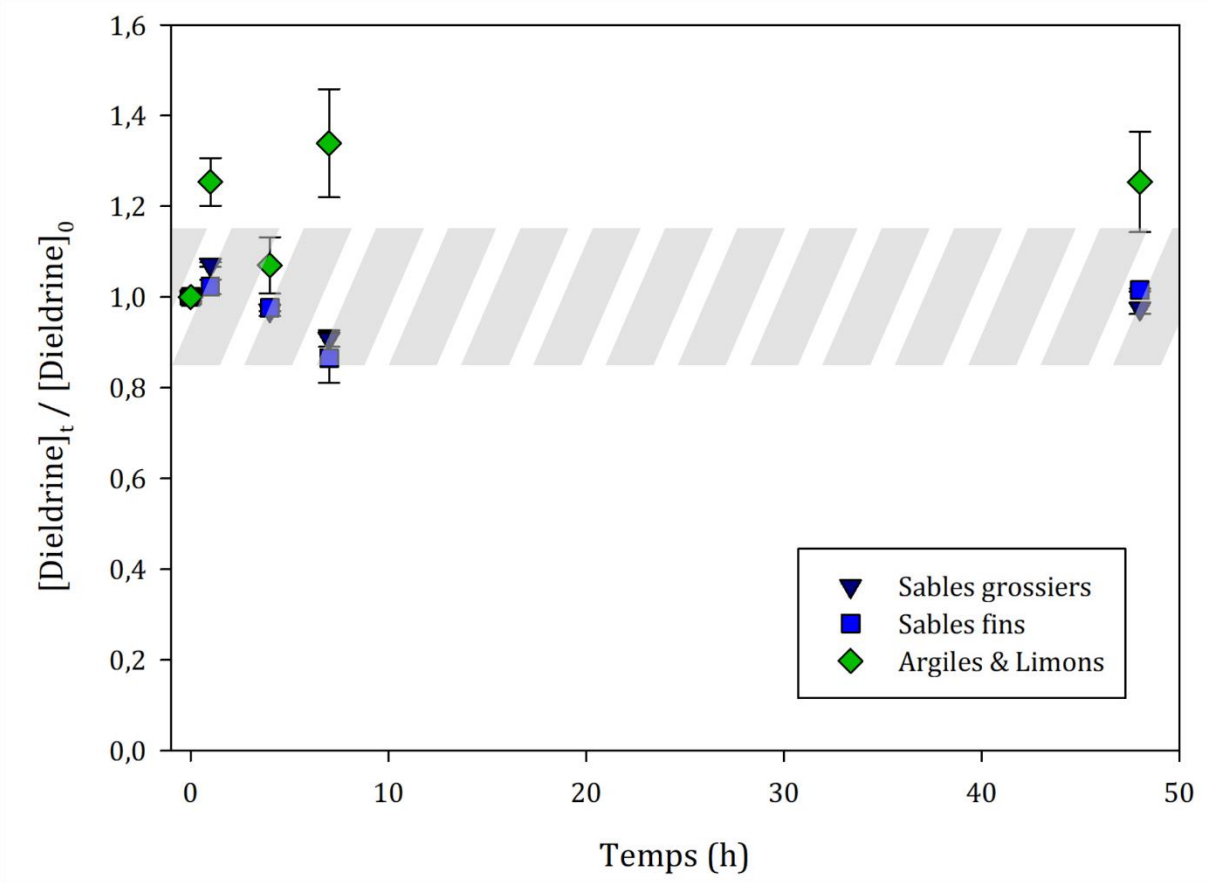


Figure S13 : VLTTT des sables grossiers, sables fins et argiles & limons à 70°C

Pour le traitement à 50 °C, une légère baisse de concentration est observée pour les deux fractions grossières après 4 et 7 h de traitement (Figure S14). Cependant, cette baisse n'est pas validée au cours de l'expérience puisqu'après 48 h de traitement, la concentration en dieldrine est revenu à l'état initiale. Tout comme pour l'expérience précédente à 70 °C, la disposition et le nombre d'échantillon traité en même temps a pu influencer l'efficacité de la technique.

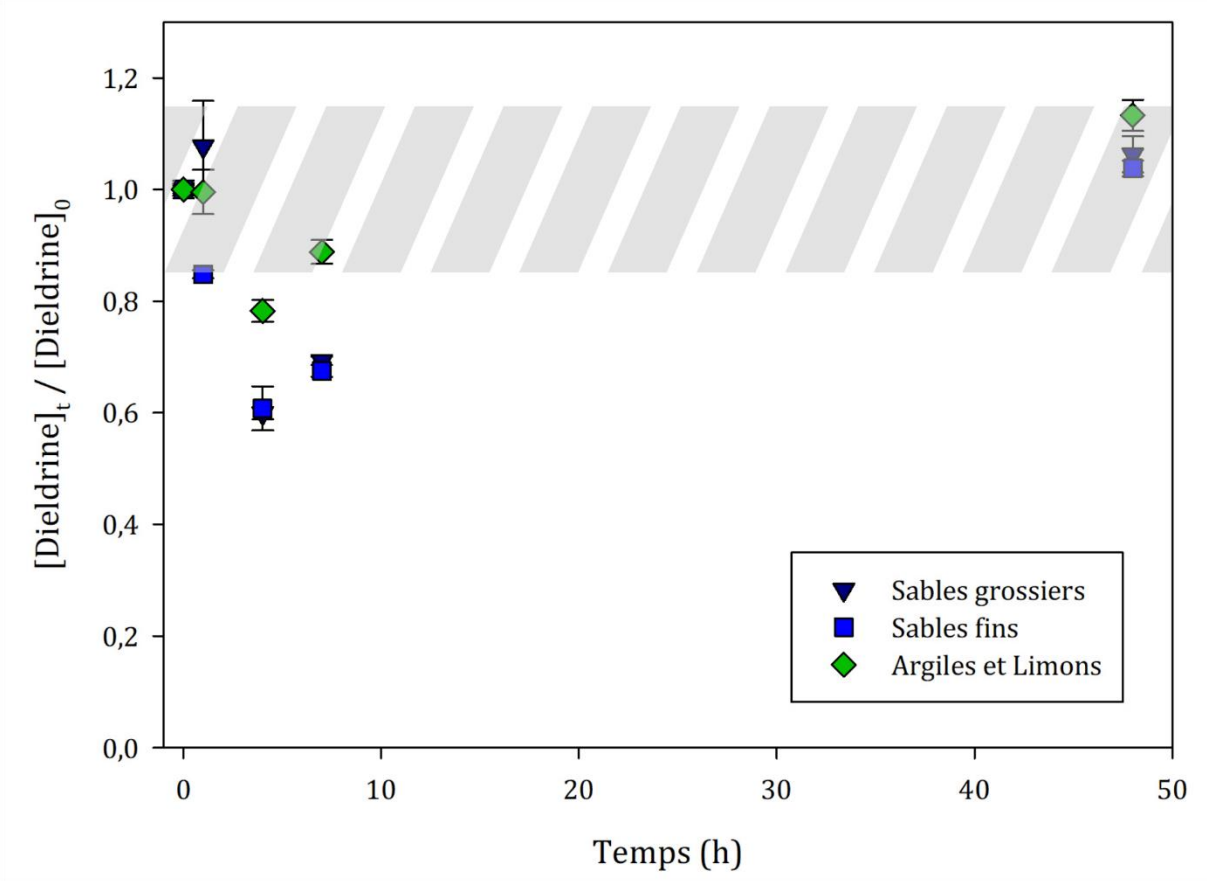


Figure S14 : VLTTT des sables grossiers, sables fins et argiles & limons à 50°C

ANNEXE 3-5 : Article soumis au journal Chemosphere

Comparison of the effectiveness, kinetics and costs of three remediation techniques for agricultural soils historically contaminated with Dieldrin, using laboratory scale experiments

Félix Colin[1, 2, *], Grégory J. V. Cohen[1], Guillaume Aubert[3], Cyril Aymonier[3] and Olivier Atteia[1]

[1]: Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, EPOC, UMR 5805, F-33600 Pessac, France
[2]: Bordeaux Métropole, Esplanade Charles de Gaulle, 33000 Bordeaux, France
[3]: Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France
[*]: Corresponding author, e-mail address: felix.colin@bordeaux-inp.fr (Félix COLIN)

Abstract

Organochlorine Pesticides (OCPs), as Dieldrin, are still present in agricultural soil continuing to be sources of contamination for growing crops. Soil remediation techniques using physicochemical processes are numerous in literature, but too few studies dealt with historically contaminated soils. Decontamination tests of a soil formerly contaminated with Dieldrin (100 µg kg^{-1}) were conducted with three technics: (i) degradation by Zero-Valent Iron (ZVI) with or without additional reagents, (ii) Very Low-Temperature Thermal Treatment (VLTTT) and (iii) Supercritical Fluid Extraction (SFE) with CO_2 to validate their effectiveness, compare their kinetics of the decrease of the Dieldrin concentration and estimate their costs. Each technique was implemented on soil samples during 0 to 70 days for the first technique and between 0 and 96 h for the two latter. Degradation showed efficiency up to 40% after 70 days, while SFE CO_2 and VLTTT showed a decrease of 85% of the initial Dieldrin concentration in the soil after only 4 and 24 h, respectively. First-order kinetic models have been associated for each remediation techniques with kinetic constant k ranging from 9.3×10^{-4} to 8.1×10^{-1} h^{-1} and quickness of these techniques could be classified as: ZVI < VLTTT < SFE. The cost of each technique has been estimated for one ton of soil, calculating the price of each reagent and the energy required. VLTTT and SFE appear to be the two most cost-effective techniques tested for decontaminating soils formerly contaminated with Dieldrin. Some suggestions for improving the processes and reducing costs are given, but future research is needed to validate these optimisations, to identify scaling-up issues and also to ensure that the soil agronomic properties of the soil are not altered.

Keywords: Aged Dieldrin contamination, Soil Remediation, Thermal Treatment, ZVI degradation, SFE CO_2

Highlights:

- Degradation with ZVI is ineffective to reduce Dieldrin concentration in soil
- VLTTT at 90°C reduce the concentration of Dieldrin in the soil by 85% within 24 h
- SFE with CO_2 reduce the concentration of Dieldrin in the soil by 85% within 4 h
- The first-order kinetic is adapted to reflect the decline in Dieldrin concentration
- VLTTT and SFE are the most cost effective techniques for Dieldrin remediation

1. Introduction

Organochlorine Pesticides (OCPs), including Dieldrin, have been largely used in agriculture to protect vegetable between 1950 to the end of 1970 (Hashimoto, 2005; Jorgenson, 2001; Morillo and Villaverde, 2017). In France, Dieldrin was banned in agriculture in 1972, but its complete ban on marketing and use did not come until 1992 (INRS, 2007). However, fifty years after its prohibition, Dieldrin is still present in soil and continue to be a potential source of contamination especially for vegetable, with contamination at concentrations exceeding Maximum Residue Level (MRL) fixed by regulatory institutions (Namiki et al., 2018, 2015; Saito et al., 2011; Tsiantas et al., 2021). There is thus a need of soil remediation for these contaminated agricultural soils.

In the literature, a lot of physicochemical technologies for the remediation of OCPs contaminated soil have been studied like immobilisation, separation or destruction (Castelo-Grande et al., 2010; Morillo and Villaverde, 2017). However, some of these techniques are still in development at laboratory scale and they were most of the time tested on artificially contaminated soil (Al-Marzouqi et al., 2019, 2007; Bielská et al., 2013; Falciglia et al., 2011a) and rarely with Dieldrin. Although experiment with spiked soil is an effective tool for testing various parameters of the remediation process, spiked samples are barely suitable for aged contamination (Anitescu and Tavlarides, 2006; Bielská et al., 2013; Ling and Liao, 1996; Saldaña et al., 2005). Indeed, it is well established now that the behaviour of freshly applied OCPs on the soil is different from the one of historical contamination due to the higher sequestration and OCP stronger binding to soil compounds such as Soil Organic Matter (SOM) (Benner, 2015; Gonçalves et al., 2006). OCPs are therefore more difficult to reach and eliminate, due to the ageing effect (Alexander, 2000; Duan et al., 2015; Jones and De Voogt, 1999; Ncibi et al., 2007; Pignatello and Nason, 2020). It is necessary to test these physicochemical remediation technologies on aged contaminated agricultural soils in order to validate their effectiveness to reduce the bioavailability of OCPs.

In this study, three physicochemical remediation techniques were tested on agricultural soil presenting historical contamination with Dieldrin: Zero-Valent Iron (ZVI) degradation, Very Low Temperature Thermal Treatment (VLTTT) and Supercritical Fluid Extraction (SFE) with CO_2. The selection of these remediation techniques was based on a compromise between an efficiency of at least 50% reduction of the concentration of OCPs in soils and less disruption of the agronomic properties of the soils, according to literature.

Degradation of OCPs using ZVI or ZVI combined with other reagent as acetic acid (AA), aluminium sulphate (AS), or surfactant, was well studied in the literature on several OCPs (Cao et al., 2013; Comfort et al., 2001; Li et al., 2006; Ševců et al., 2017; Shea et al., 2004; Wu et al., 2017; Yang et al., 2010). This technique is based on the dechlorination of OCPs, thanks to the reducing capacity of ZVI (Boussahel et al., 2007). In the literature, ZVI amount of 5% (w/w) has been found to be optimal (Boparai et al., 2008; Comfort et al., 2001; Satapanajaru et al., 2003). However, in these studies, the tests were mostly conducted in aqueous or soil solutions and not directly in soil. Furthermore, in the few studies dealing with soil, the concentrations of OCPs were relatively high (> 1 mg kg^{-1}), sometimes due to point source contamination from accidental product spills (Comfort et al., 2001; Dahmer et al., 2017; Shea et al., 2004; Yang et al., 2010). This technique also shows other limitations: low reactivity, narrow working pH, reactivity loss with time due to the precipitation of metal hydroxides, low selectivity for the targeted contaminant and limited efficiency for treatment of some refractory contaminants (Guan et al., 2015). Thus, the ZVI degradation needs to be directly tested on soil to validate its efficiency to degrade Dieldrin from historically contaminated soil.

In the literature, thermal remediation techniques, also called Thermal Desorption (TD) can be discriminated into 2 groups depending on temperature range: Low Temperature Thermal Desorption (LTTD) from 100 to 350°C and High Temperature Thermal Desorption (HTTD) from 350 to 650°C (O'Brien et al., 2018; Pavel and Gavrilescu, 2008; Wang et al., 2021; Yi et al., 2016; Zhao et al., 2019). This process targets Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds (VOC and SVOC) in soil, passing them into the gas phase with direct or indirect heating (Wang et al., 2021) before their extraction from soil. However, above 100°C, TD can lead to an alteration of soil properties such as Soil Organic Matter (SOM), pH, texture, Cation Exchange Capacity (CEC) and therefore affects soil fertility and agricultural production (Ding et al., 2019; O'Brien et al., 2018). Since the present study deals with agricultural soils, it is of main importance not to degrade their agronomic qualities. Thus, in order to preserve soil agronomic properties, it is necessary to test the efficiency of such technique below 100°C, tipping the process into a Very Low Temperature Thermal Treatment (VLTTT). These tests are essential to assess the efficiency on soils formerly contaminated with Dieldrin.

SFE is an alternative for conventional solid-liquid extraction of OCPs from soils (Al-Marzouqi et al., 2019; Koinecke et al., 1997; Marr and Gamse, 2000; Van der Velde et al., 1994). This physicochemical method uses the specific properties of supercritical fluid like CO_2 (i.e. liquid-like density, low viscosity, high diffusivity, and no surface tension) to extract contaminants. Most of the time CO_2 is used because its critical point (31°C, 73.8 bar) is quite low (Anitescu and Tavlarides, 2006) and it has a strong affinity for hydrophobic contaminants like Dieldrin (Jorgenson, 2001) due to its low polarity (Benner, 2015). The CO_2 also offers other advantages such as being non-toxic, non-flammability, chemically stable, environmentally acceptable and low cost (Al-Marzouqi et al., 2019; Sunarso and Ismadji, 2009). However, this remediation technology was mainly tested on spiked soil (Al-Marzouqi et al., 2007; Meskar et al., 2019, 2018) to optimize the experimental conditions as temperature, pressure, and flow rate (Anitescu and Tavlarides, 2006; Benner, 2015; Gonçalves et al., 2006) or compare recoveries of different contaminants (Koinecke et al., 1997; Kreuzig et al., 2000). For these reasons, SFE with CO_2 needs to be tested on historically contaminated soil to validate its efficiency.

Considering the above discussion, the objectives of the present study are (i) to compare the effectiveness of the three remediation techniques on a soil historically contaminated with Dieldrin, (ii) to characterise their kinetic of reaction and (iii) to estimate their costs. To achieve these goals, batch experiments with 20 to 120 g of historically contaminated soil were carried out during a maximum time of 70 days for degradation, 96 h for VLTTT and 4 h for SFE with CO_2. First-order kinetic models were applied and optimised using *Excel* solver (Non-linear GRG). In addition, the treatment cost of each technique was estimated for one ton of soil, taking into account the reagents and energy required. To our knowledge, this is the first study dealing with a fully comparison of different remediation techniques on soil historically contaminated by Dieldrin, including an economical aspect.

2. Material and Methods

2.1. Soil sampling

In order to perform the different experimentations, a natural soil historically contaminated with Dieldrin was sampled with a manual shovel in an agricultural field located near Bordeaux (France). The bulk soil was sampled between 0–20 cm depth from an area of 4 m^2 at the centre of the contaminated plot. Approximately 60 kg of soil was collected and stored in a 60 L plastic barrel until experimentations. The soil texture was 80.6% of coarse sand (2000-200 µm), 4.6% of fine sand (200-50 µm) and 14.9% of silt and clay (< 50 µm) with an initial Dieldrin concentration about 100 µg kg^{-1}.

2.2. Soil remediation experiments

The following paragraphs describe the protocols used to characterise the efficiency and kinetics of the selected remediation techniques. For each one, a few kilograms aliquot of the historically contaminated bulk soil was homogenised in order to minimize contamination heterogeneity and ease results interpretations. On each aliquot, 3 sub-samples were analysed to measure initial contamination (t = 0 h).

2.2.1. ZVI degradation

In order to observe the efficiency of ZVI treatment, 3 sets of batch experiments were conducted in 50 mL glass flask containing 20 g of aged contaminated soil mixed with 5% (w/w) ZVI (99%, powder < 212 µm, Arcos Organics, UK). The first set did not contain other additional reagent than ZVI, while the second and the third contained 2% (w/w) of AS ($Al_2(SO_4)_3$, > 94%, Hexadecahydrate, Fisher Scientific, France) and 0.5% (w/v) of AA (100%, NORMAPUR®, VWR Chemicals, USA), respectively. The flasks were hermetically capped with a stopped equipped with PTFE seal, homogenised manually and then stored at 22°C in the dark. Each set was conducted in triplicate for each of the following incubation times: 10, 20 and 30 days. However, in order to observe a potential delayed effect of this treatment, one of the flask dedicated to the 30 d experiment was kept until 70 d prior analysis. In order to adapt to real field application conditions, no agitation was carried out during these experiments after incorporation of the treatments into the soil.

2.2.2. Very low temperature thermal treatment (VLTTT)

Concerning VLTTT, 3 temperatures were tested and for each one, aliquots of 20 g of contaminated soil were placed in aluminium tray and heated in an oven (Venticell 55, MMM Medcenter, Germany) at 50, 70 or 90°C. Soils were heated during 0.5, 1, 3, 5, 7, 16, 24, and 96 h and the gas phase of the oven was renewed 123 times per hour. For each time and temperature conditions, triplicates were conducted. After cooling, soil was stored in 50 mL glass flask at room temperature until analyses. No agitation was conducted during these experiments.

2.2.3. Supercritical fluid extraction (SFE) with CO_2

The experiments using SFE with CO_2 were conducted with the system described in Cario et al. (2022). A high-pressure stainless steel reactor (Top Industrie, France) with a maximal internal volume of 300 mL was filled with approximately 120 g of contaminated soil. The system was heated to 50°C thanks to a preheating coil and a ceramic heating ring. The pressure in the autoclave was increased with a high-pressure pump (MiltonRoy, USA) allowing to set CO_2 (CO_2 4.8, Messer, Switzerland) pressure to 200 bar. About 30-40 min were needed to reach these conditions. The experiments were conducted during 1, 2.25 and 4 h with a continuous flow of CO_2 of approximately 800 mL h^{-1}. After soil treatment, the back-pressure regulator (BPR) allowed a fast depressurization at 5 bar min^{-1}. Once depressurisation was completed, the treated soil was recovered, homogenised and stored in a hermetic glass flask until analysis. These experiments were conducted once for each treatment time.

2.3. Analysis of Dieldrin in soil

The analyses of Dieldrin in treated soil were carried out on the whole soil contained in each batch (20 g of bulk soil and eventual reagents) for ZVI and VLTTT experiments, while a sub-aliquot of 20 g of treated soil was analysed after homogenisation for the CO_2 treatment. Dieldrin quantification in soil before and after treatment was conducted following the procedure presented in Colin et al. (2022).

2.4. Kinetic model

In order to characterise and compare the kinetics of the tested remediation techniques, first order model is typically used (Alonso et al., 2002; Falciglia et al., 2011a; La Mori et al., 2010; Wang et al., 2011). Since the heterogeneity of the concentration of Dieldrin in the soil could be considered up to 20%, the models were only applied to treatments showing an efficiency of at least 40%. The following equation (1.0) adapted from Northcott and Jones, (2001) was used to account for the thermodynamic thresholds achieved for each of the techniques.

$$R_t = (1 - R_\infty) \times e^{-kt} + R_\infty \quad (1.0)$$

Where R_t is the ratio of Dieldrin concentration in soil at time t and $t = 0$ ($R_t = [Dieldrin]_t/[Dieldrin]_0$, dimensionless), R_∞ is the

ratio of the residual Dieldrin concentration in soil and the initial concentration at $t = 0$ ($R_\infty = [Dieldrin]_\infty/[Dieldrin]_0$, dimensionless), k is the first order kinetic constant (h^{-1}) and t the time (h).

Models were optimised using *Excel* solver (Non-linear GRG) and compared with the null model according to the Modelling Efficiency (ME) defined in equation (2.0) (Mayer and Butler, 1993).

$$ME = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.0)$$

Where $\bar{y}$ is the mean of the observed variable, $\hat{y}_i$ is the predicted variable (from the model) and y_i is the observed variables. ME range from 0 (model not better than the null model $\bar{y}$) to 1 (perfect relationship).

2.5. Costs of remediation techniques

In order to financially evaluate and compare the remediation techniques investigated in this study, the costs of each technique were estimated considering 1 ton of contaminated soil and taking into account reagent prices as well as the energy/electricity required, depending on the technique. Thus, the following general equation (3.0) was considered:

$$Costs = P_{Reagents} + P_{Energy} \quad (3.0)$$

The first term in equation (3.0), $P_{Reagents}$ is the price of the different reagents used in the degradation technique as ZVI, AS or AA, depending on the reagent price (P_i, € kg^{-1}, Table S1) and the mass percentage (x_i) considered to treat a mass of contaminated soil (m_{soil}). $P_{Reagents}$ is described in the equation (3.1):

$$P_{Reagents} = m_{soil} \times \sum_i (P_i \times x_i) \quad (3.1)$$

The second term in equation (3.0), P_{Energy}, represents the energy costs for heating and keeping the defined temperature. For VLTTT and SFE, as systems are not perfectly insulated heat loss are considered. Thus, this term takes into account the energy needed to heat the soil to a certain temperature ($Energy_1$) and the energy to maintain the treatment temperature ($Energy_2$) while the soil is flushed by a fluid (air or CO_2). The term $P_{Electricity}$ represents the price of electricity (€ kWh^{-1}), P_{Energy} is described in the equation (3.2):

$$P_{Energy} = (Energy_1 + Energy_2) \times P_{Electricity} \quad (3.2)$$

The two terms $Energy_1$ and $Energy_2$ are calculated with the equation (3.3) as described by Schön (2015):

$$Energy = C \times (T_f - T_i) \times m \quad (3.3)$$

Where C is the thermal capacity (J $°C^{-1}$ kg^{-1}) of soil or carrier fluid, T_i and T_f are respectively the initial and final temperature of the experiment (°C) and m is the mass (kg) of matter.

According to equation (3.0), the costs for ZVI degradation techniques are only calculated with the factor $P_{Reagents}$ since no energy is supplied to the system ($P_{Energy} = 0$). The cost for VLTTT was estimated with the P_{Energy} only and for SFE with CO_2 the cost estimation is conducted with the complete equation (3.0) since the purchase of CO_2 is considered.

The conversion rate of \$1 = €0.88 has been used to compare present costs with those found in the literature. Apparent density of 1.49 ton m^{-3} (Bruand et al., 2004) was used to convert volume cost (€ m^{-3}) from literature into mass cost (€ ton^{-1}) and the mass cost was also converted into a surface cost (€ ha^{-1}) for the treatment of the first 40 cm of soil, since 85% of the contamination is found in this layer (Colin et al., 2022). At this depth, the treatment of an area of 1 ha is equivalent to the treatment of 5960 tons of soil.

3. Results and discussion

The following paragraphs detail the results regarding efficiency, kinetic and cost for the 3 techniques tested and discuss them according to the literature.

3.1. ZVI degradation

Figure 1 presents the ratios of Dieldrin concentration in soil for degradation with ZVI and others reagents after 10, 20, 30 and 70 d. For the three treatments, a slight increase in the ratio from 1 to 1.2 is noted after 10 d of experiments, but this remains the 20% heterogeneity of the initial soil. For ZVI and ZVI + AA treatments, the ratio R_t stay close to 1, showing no significant change in the concentration of Dieldrin in the soil, even after 70 d of treatment. Regarding the treatment ZVI + AS, the results show a decrease in Dieldrin concentration with a maximum decline of 40% after 70 d. This decrease can be approximated by a first-order kinetic model which is classically used for the degradation of organic compounds with ZVI in aqueous solution (Boparai et al., 2008; Boussahel et al., 2007; Cao et al., 2013; Satapanajaru et al., 2003; Wang et al., 2011), with a constant k of 9.3×10^{-4} h^{-1} and the model fitted the data at 60.3% according to the ME calculation.

There are still uncertainties about ZVI dechlorination effect on chlorine compounds, with contradictory studies. Indeed, Comfort et al. (2001) and Shea et al. (2004) observed a decrease in metolachlor concentration of 70 and 98% in the soil directly after 90 days with ZVI, ZVI + AA or ZVI + AS. In contrast, the results of Dahmer et al. (2017) showing that the *in situ* application of DARAMEND® (commercial product composed of 40-50% ZVI and 50-60% Organic Matter) at 2% (w/w) had no effect on Dieldrin and DDT concentrations, and the same observations were reported by Ševců et al. (2017) indicating that ZVI was ineffective in treating PCBs in the soil.

The physicochemical properties of the contaminants could explain these differences, the accessibilities to the reduction of chlorine atoms must depend on the molecules. Indeed, Yang et al. (2010) showed a slight effect of ZVI to degrade some DDx and HCx, only β-HCH, DDT and DDE were affected, as well as the capacity of ZVI to degrade Dieldrin in soil seems to be limited. The application conditions and the properties of the soil (moisture, pH, SOM content) could also be taken into account regarding the

efficiency of this technique. Indeed, in the present work no agitation of the batches was carried out during the 70 d of experimentation in order to preserve real application conditions, but this limits the contact between the soil and the ZVI. Even if this technic had limited effect in the present case, better incorporation of solid particles (ZVI and AS) into soils by regular mixing with mechanical tools and the addition of a desorption agent (Wu et al., 2017) could enhance the efficiency of the technique.

The initial concentration of the contaminant could also explain the differences in effectiveness. In Comfort et al. (2001) study, the concentration of metolachlor was very high (1700 mg kg^{-1}), probably making the contaminant more available for ZVI treatment than at low concentration. However, even with high efficiencies (75-95%) in reducing metolachlor concentrations, these were still between 40 and 500 mg kg^{-1} after 90 d, thus 400 or 5000 times higher than the initial concentration of Dieldrin found in the present work (0.1 mg kg^{-1}). Since, this very low concentration of Dieldrin is always a problem for agricultural field, the ZVI degradation could be suitable only for highly contaminated sites.

Furthermore, in the study of Yang et al. (2010), the total amount DDx did not changed because DDT was degraded to DDD. As DDD is more toxic than DDT (Cao et al., 2013), the ZVI remediation technique seems barely suitable for agricultural soils. Thus, in the present case, even with the moderate decrease (40%) in Dieldrin concentration after 70 days with ZVI + SA application, more toxic Dieldrin by-products could potentially be formed. Their determination and quantification, as well as the fate of iron and sulphate in the soil must be investigated prior application on agricultural field.

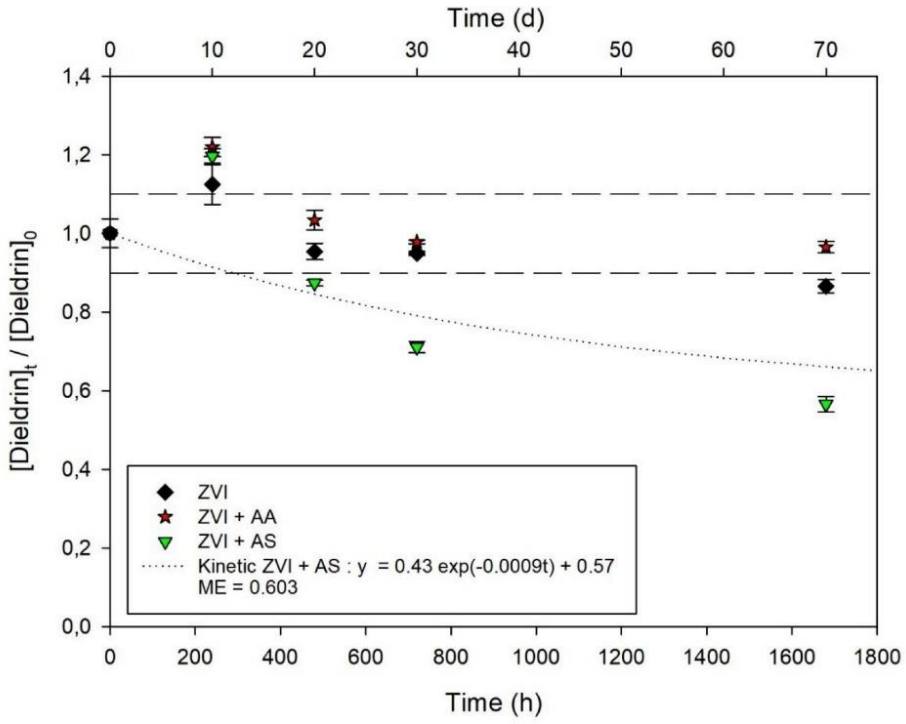


Figure 1 : Effect of ZVI, ZVI + AA and ZVI + AS treatments on Dieldrin concentration in the soil against time (h).

The long dashed line indicates the soil heterogeneity interval.

3.2. Very low temperature thermal treatment

Results of the thermal experimentation are presented in Figure 2, showing the Dieldrin ratio against incubation times. Before 1 h of treatment, the VLTTT at each temperature does not seem to have any effect on the concentration of Dieldrin, which remains within the initial soil heterogeneity. When the soil is heated to 50°C, the concentration of Dieldrin decreases during 40 h and stabilises at 45% efficiency thereafter. This decrease can be modelled by a first order kinetic model, with a constant k of 1.3×10^{-1} h^{-1} and an ME of 82.9%. At 70°C, the decrease is faster with a constant k of 3.8×10^{-1} h^{-1} but also reaches a stabilisation after 20 h, showing an efficiency of 55% and a ME of 50.8%. This low ME is due to the 24 h value which seems very high compared to the general trend. For heating to 90°C, the associated k constant is 2.5×10^{-1} h^{-1} but shows a greater decrease in Dieldrin concentration with a stabilisation at 85% efficiency after 24 h and a ME of 91.6%.

These decreases in Dieldrin concentration can be modelled by first-order kinetics that were previously observed by (Falciglia et al., 2011a) with spiked hydrocarbons on soil for temperatures between 100 and 300°C. Gao et al. (2013) described the same kinetics on soil contaminated with aged DDx with k-constants of 8.0×10^{-1} and 1.8×10^{1} h^{-1} at 225 and 500°C, respectively. These results show greater k-constants than in the present study, probably due to the higher treatment temperature and the properties of the contaminants.

In addition, the initial concentration of contaminants can also have a slight influence (10-20%) on the efficiency of TD: a lower concentration in soil leads to a lower efficiency (Risoul et al., 2002). Zhao et al. (2019) gave some explanations (i) at high initial concentration as for spiking, a larger amount of contaminants is directly exposed to the soil surface and can therefore be easily removed from the soil and (ii) at low initial concentration as for an historical contamination, contaminants are strongly adsorbed to high-energy sites and are then more difficult to desorb from soil particles. In the present case, the low concentration of Dieldrin (100 µg kg^{-1}) could limit the effectiveness of the method and the remaining 15% of Dieldrin were adsorbed more strongly to the soil particles and thus not affected by thermal treatment.

The mechanisms implied in this decline could be: desorption and volatilisation, irreversible sorption of contaminant on soil particles or degradation (Ding et al., 2019; Kuppusamy et al., 2017; Vidonish et al., 2016). At these temperatures (< 100°C), it is unlikely that degradation was involved since low contaminant degradation rates were observed with conventional TD at temperatures between 100 and 600°C (Zhao et al., 2019). There are two mechanisms left, irreversible sorption of Dieldrin onto the SOM during heating, making it impossible of extract with the solvent used, or to Dieldrin volatilisation and evacuation through the air stream. The second option might be preferred as this is what happens in classical TD, according to Wang et al. (2021) there are 2 steps for the removal of contaminant by TD, (i) volatilization and evaporation of contaminants on the soil particle surface and (ii) the diffusion and migration in the soil pores and particles surfaces. Further experiments would be needed to complete the understanding of the mechanism involved, such as measuring the concentration of Dieldrin in the soil without air flow or measuring directly the Dieldrin concentration in the air flow out of the system.

The results of Falciglia et al. (2011b) showed that an optimal flow of helium, as carrier gas, exists to decrease the diesel concentration in the soil and other similar results have been described by Wang et al. (2021). In the present case, the air flow was estimated globally in the oven but the exact volumes passing through the soil batches were not precisely quantified. More experiments with different air flows could be conducted to verify these results on formerly contaminated soils and improve efficiency of the VLTTT.

Finally, heating the soil to 90°C provided a solution to decrease by 85% the Dieldrin concentration in soil formerly contaminated, which is a lower temperature than the one O'Brien et al. (2018) stated, showing that pesticides in soil are thermally impacted before 300°C. If agronomic soil parameters are not negatively impacted by VLTTT, this would be a feasible solution for agricultural soils remediation.

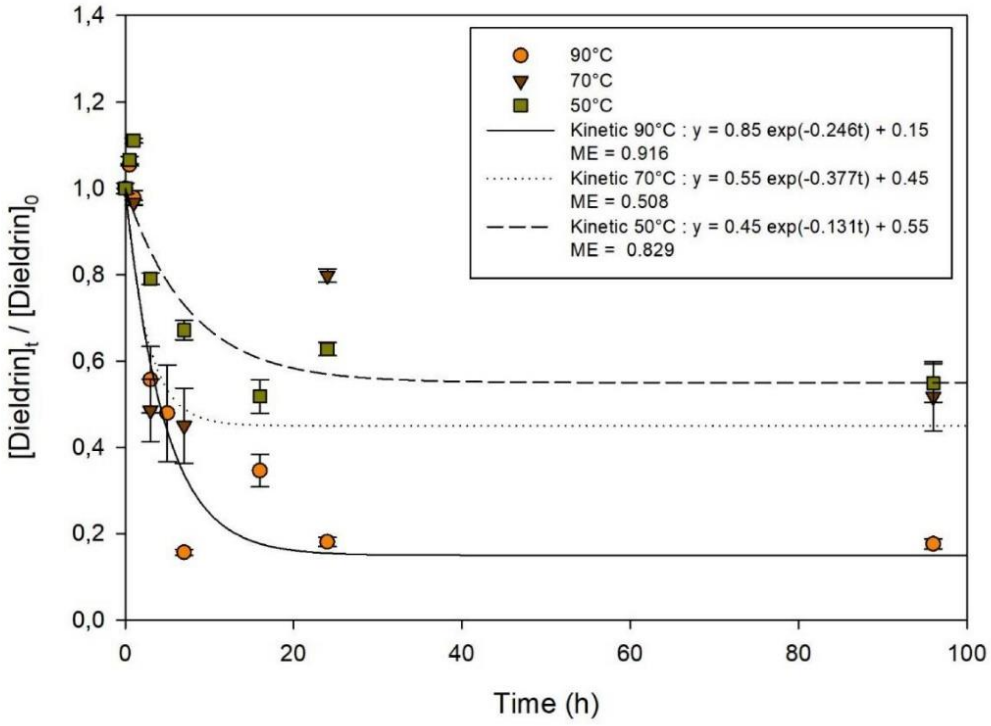


Figure 2 : Effect of very low temperature thermal treatment with and without air flow on Dieldrin concentration in soil against time (h)

3.3. Supercritical fluid extraction with CO_2

Figure 3 presents the Dieldrin ratio against extraction time of SFE with CO_2. A very fast decrease of about 50% of the initial Dieldrin concentration in soil is observed after 1 h and 86% after 4 h. The diminution of Dieldrin concentration in soil follows a first-order kinetic model with an associated *k*-constant of 8.1×10^{-1} h^{-1}. This model fitted with data at 99.2% according to ME. This first-order kinetic was observed by Alonso et al. (2002) with *k*-constant between 3.8×10^{0} and 2.2×10^{1} h^{-1}, for experiments at 260 bar, 40°C and different CO_2 flow rate on soil contaminated with gasoil. The higher *k* value could be explained by the properties of the hydrocarbons compared to Dieldrin as vapour pressure (Saldaña et al., 2005). These results are also in accordance with literature showing a great efficiency (> 70%) of this technique to remove organic compound from soil (Al-Marzouqi et al., 2019; Meskar et al., 2019).

The conditions of experimentation could play a role, indeed pressure and temperature are the main parameters influencing the efficiency of the technic but CO_2 flow rate and its density are important too (Alonso et al., 2002; Ling and Liao, 1996; Saldaña et al., 2005). Several studies have varied the pressure and temperature conditions on soils spiked with different organic contaminants (Al-Marzouqi et al., 2007; Meskar et al., 2019, 2018) and have shown removal percentages between 70 and 99% after a few hours (between 1 and 15 h) of treatment. According to Al-Marzouqi et al. (2007), increasing the pressure at the same temperature improves the extractability of contaminants because the density and solvation power of CO_2 increased. Conversely, Meskar et al. (2019) showed an optimum of pressure and temperature conditions to reach maximum extraction rate of petroleum hydrocarbons. In the present study, the chosen conditions of 200 bar and 50°C achieved a decrease in Dieldrin concentration of 86%, but tests with other temperatures and pressures would be required to determine potential optimal conditions. Furthermore, the SFE process depends on other factors specific to the characteristics of the solid matrix such as particle size, shape, surface area, moisture and porosity (Anitescu and Tavlarides, 2006; Ling and Liao, 1996; Sunarso and Ismadji, 2009).

The decrease in Dieldrin concentration observed in the soil is probably due to the solubilisation of Dieldrin from the soil in CO_2, as no degradation of Dieldrin occurs with SFE (Khan, 1995). The extraction of organic contaminants from solid matrices was summarise into 4 steps: (i) desorption of contaminant form soil particles, (ii) CO_2 diffusion through the solid, (iii) contaminants solubilisation in CO_2 and (iv) transport of solubilised contaminant to the system outlet (Al-Marzouqi et al., 2007). In the present work, since it was an old contamination, Dieldrin is deeper sequestered in the soil matrix (Benner, 2015) and step (i) might be the crucial step that mainly controls the efficiency of the SFE. At the opposite, the spiked or heavily contaminated samples should be governed primarily by step (iii) and the solubility of the contaminant in CO_2 (Hawthorne et al., 1995). Step (ii) could be

relevant, as the CO_2 flow of 800 mL h^{-1} used here could be adjusted to modify the residence time of CO_2 in the soil and favours its diffusion through the whole sample. Although the results of Al-Marzouqi et al. (2019) do not show a significant effect of CO_2 flow rate on the efficiency of hydrocarbon decontamination by SFE, future experiments with different flow rates should be conducted to provide answers regarding aged Dieldrin contamination. These future experiments could also validate the capacity of CO_2 to solubilise Dieldrin, analysing the CO_2 at the output of the system, which has not been done in the present work.

As with VLTTT, the ratio of Dieldrin seems to stabilise at 15% in the long term, showing a limit of these techniques to reach a Dieldrin fraction that is difficult to extract from the soil. However, SFE follows more closely the first order kinetics unlike VLTTT which shows variability, possibly due to better diffusion of CO_2 through the soil than from the oven airflow. In order to further optimise the process, various parameters such as temperature, heating rate, pressure, CO_2 flow rate, CO_2 recycling, reactor configuration, initial soil moisture or grain size could be better adjusted (Al-Marzouqi et al., 2007; Anitescu and Tavlarides, 2006; Cocero et al., 2000; Ding et al., 2019; Saldaña et al., 2005; Zhao et al., 2019).

Finally, the present results show that SFE is 85% effective in remediating soils contaminated with aged Dieldrin, but all the mechanisms involved are not yet fully understood and optimisation of the technique have yet to be found. Once these parameters will be adjusted, it must be ensured that the technique does not have negative effects on the agronomic properties of the soil.

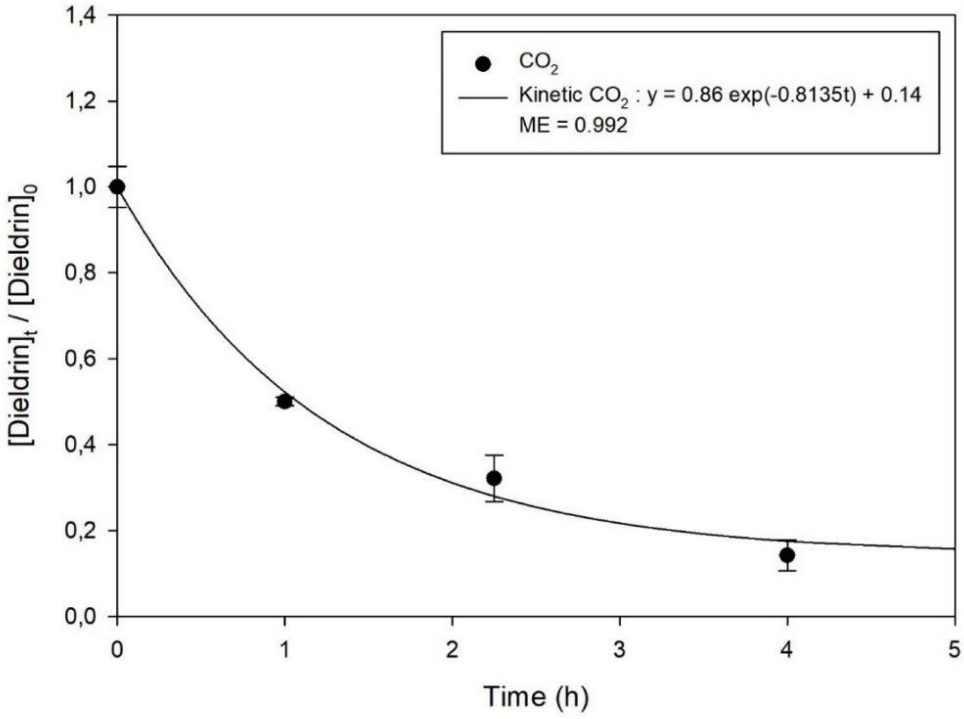


Figure 3 : Effect of SFE CO_2 on Dieldrin concentration in soil against time (h)

3.4. Financial costs

In this section, the costs of the three techniques were calculated with the shortest time to reach the maximum efficiency of each technique, once the decrease of Dieldrin concentration is stabilised. The conversion of the price per hectare to 40 cm depth is calculated by multiplying the price per ton by 5960 (see section 2.5). The calculations are provided in SI and the results are summarised in the Table 1.

Table 1 : Summary of efficiency, k-constant, and costs of each technic

Treatment	Efficacy (%)	k (h^{-1})	Cost per ton	Cost per ha
ZVI	0	/	/	/
ZVI+AA	0	/	/	/
ZVI + AS	40	9.3×10^{-4}	€191	M€1.1
VLTTT				
50°C	45	1.3×10^{-1}	€1	k€7
70°C	55	3.8×10^{-1}	€2	k€12
90°C	85	2.5×10^{-1}	€3	k€18
SFE CO_2	86	8.1×10^{-1}	€68	k€405

For the degradation technique, the cost for ZVI + AS was estimated at €191 per ton of soil after 70 d of treatment. As a result, the treatment of one hectare on the first 40 cm cost M€1.1 to reduce Dieldrin concentration of 40% only and it will be too expensive for farmers. In comparison, Comfort et al. (2001) and Guan et al. (2015) estimated the cost of degradation with ZVI at 5% (w/w) for 1 ton of soil between €30 and €500 depending on the prices of ZVI (based on its particle size) and other reagents. These differences are mainly due to the cost of reagents used from various suppliers and the inflation of reagent prices in recent years. Thus, ZVI degradation, based on costs and poor efficiency, does not seem to be a suitable method for the problem of historical Dieldrin contamination in soil.

The costs of VLTTT were calculated at €1, €2 and €3 per ton of soil after 24 h, for the temperature of 50, 70 and 90°C, respectively. This implies treatment costs for 1 ha on the first 40 cm of 7, 12 and k€18, which are more suitable for farmers than degradation but still expensive. In the literature, the cost of *in situ* TD (> 100°C) was estimated between €53 and €224 per ton of soil, depending on the technology used for heating and the targeted contaminant (Anitescu and Tavlarides, 2006; Ding et al., 2019). Contrary to the present work, they took into account other parameters as equipment and labour, not only the electrical cost. For example, Truex et al. (2009) estimated that the electrical cost was only 8% of the total cost of *in situ* TT, which would imply in the present case total costs around €12 and €38 per ton. The cost per hectare would therefore increase between k€70 and k€200 to reduce old Dieldrin contamination by 85%.

The energy cost for SFE with CO_2 was estimated at €68 per ton of soil taking into account non optimized data of extraction at laboratory scale. The whole thermodynamic cycle has to be optimized to minimize energy consumption for CO_2 heating/cooling and pressurization/depressurization. The extraction time is also an important parameter. Nevertheless, this first economical evaluation allows positioning SFE versus the two other alternatives studied in this report. The cost of the reagent (CO2) would be negligible since in industrial processes CO2 is recycled (Zhou et al., 2004). The treatment of an area of 1 ha on the first 40 cm depth, taking into account the recycling of CO_2, would still cost k€405 which is very expensive for farmers. In their review, Saldaña et al. (2005) gave a cost of SFE between €140 and €300 per ton of soil, and Zhou et al. (2004) calculated the cost for PCB remediation in soil and sediment between €70 and €90 per ton as in the present study. This technic gives the same results a VLTTT for old Dieldrin contamination, but is at least twice as expensive.

However, care should be taken with the prices quoted here, as scaling up and using larger equipment can significantly alter the costs calculated for each technique. Thus, the costs of techniques such as VLTTT and SFE will need to be recalculated in future tests with metric scale pilots.

Conclusion

In the present work, three physicochemical remediation techniques (ZVI degradation, VLTTT and SFE with CO_2) were tested on agricultural soil formerly contaminated with Dieldrin. Batches experiment were conducted up to 70 days to observe the effectiveness, kinetics and financial cost of each technique. Estimations for one ton of soil have also been carried out.

From a global point of view, it is clear that with these experimental conditions, degradation using ZVI is ineffective or not sufficiently effective (< 40% for ZVI + AS) to reduce aged Dieldrin contamination in agricultural soil even after 70 d. At the opposite, VLTTT at 90°C and SFE using CO_2 are the most efficient techniques showing a decrease of Dieldrin concentration in the soil of 85% after 24 and 4 h, respectively. Depending on the k-constants ranging from 9.0×10^{-4} to 8.1×10^{-1} h^{-1} associated with each first-order kinetic, the speed of the remediation techniques can be classified as follows: ZVI < VLTTT < SFE. This work therefore validates the effectiveness of VLTTT and SFE with CO_2 on a soil formerly contaminated with Dieldrin.

Moreover, among the three techniques, VLTTT and SFE have the lowest treatment costs, €3 and €68 per ton of soil, respectively, while ZVI degradation costs €191 per ton. As VLTTT and SFE were equally effective, the VLTTT technique would seem to be more suitable for farmers since it is less expensive. However, these costs do not take into account the purchase of equipment, process optimisation and scaling up will impact on the actual costs.

Finally, once the techniques will be optimised, futures research should be ensured that the decontamination rates achieved are sufficient and that the agronomic qualities of the soils are not altered by the decontamination processes tested.

Acknowledgments

The authors of this study are thankful to Bordeaux Metropole which financially supported this work. The authors are grateful to all farmers of the agricultural peri-urban area for their involvement in this project.

References

Al-Marzouqi, A.H., and Abdulrazag Y. Zekri, Azzam, A.A., Alraeesi, A.Y., 2019. Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Hydrocarbons from a Contaminated Soil: An Experimental Approach. Int. J. Environ. Sci. Dev. 10, 301–309. https://doi.org/10.18178/ijesd.2019.10.10.1191

Al-Marzouqi, A.H., Zekri, A.Y., Jobe, B., Dowaidar, A., 2007. Supercritical fluid extraction for the determination of optimum oil recovery conditions. J. Pet. Sci. Eng. 55, 37–47. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.04.011

Alexander, M., 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. Environ. Sci. Technol. 34, 4259–4265. https://doi.org/10.1021/es001069+

Alonso, E., Cantero, F.J., García, J., Cocero, M.J., 2002. Scale-up for a process of supercritical extraction with adsorption of solute onto active carbon. Application to soil remediation. J. Supercrit. Fluids 24, 123–135. https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00016-5

Anitescu, G., Tavlarides, L.L., 2006. Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments. J. Supercrit. Fluids 38, 167–180. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.024

Benner, B.A., 2015. Supercritical Fluid Extraction of Organics in Environmental Analysis. https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0871.pub2

Bielská, L., Šmídová, K., Hofman, J., 2013. Supercritical fluid extraction of persistent organic pollutants from natural and artificial soils and comparison with bioaccumulation in earthworms. Environ. Pollut. 176, 48–54. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.005

Boparai, H.K., Shea, P.J., Comfort, S.D., Machacek, T.A., 2008. Sequencing zerovalent iron treatment with carbon amendments to remediate agrichemical-contaminated soil. Water. Air. Soil Pollut. 193, 189–196. https://doi.org/10.1007/s11270-008-9682-3

Boussahel, R., Harik, D., Mammar, M., Lamara-Mohamed, S., 2007. Degradation of obsolete DDT by Fenton oxidation with zero-valent iron. Desalination 206, 369–372. https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.059

Bruand, A., O.Duval, Cousin, I., 2004. Estimation des proprietes de retention en eau des sols a partir de la base de donnees SOLHYDRO : Une premiere proposition combianant le type d'horizon, sa texture et sa densite apparente. Etude Gest. des Sols 11, 323–334.

Cao, M., Wang, Linling, Wang, Li, Chen, J., Lu, X., 2013. Remediation of DDTs contaminated soil in a novel Fenton-like system with zero-valent iron. Chemosphere 90, 2303–2308. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.098

Cario, A., Aubert, G., Alcaraz, J.P., Borra, J.P., Jidenko, N., Barrault, M., Bourrous, S., Mocho, V., Ouf, F.X., Marre, S., Cinquin, P., Aymonier, C., 2022. Supercritical carbon dioxide-based cleaning and sterilization treatments for the reuse of filtering facepiece respirators FFP2 in the context of COVID-19 pandemic. J. Supercrit. Fluids 180, 105428. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105428

Castelo-Grande, T., Augusto, P.A., Monteiro, P., Estevez, A.M., Barbosa, D., 2010. Remediation of soils contaminated with pesticides: A review. Int. J. Environ. Anal. Chem. 90, 438–467. https://doi.org/10.1080/03067310903374152

Cocero, M.J., Alonso, E., Lucas, S., 2000. Pilot plant for soil remediation with supercritical CO2 under quasi-isobaric conditions. Ind. Eng. Chem. Res. 39, 4597–4602. https://doi.org/10.1021/ie000183y

Colin, F., Cohen, G.J. V, Delerue, F., Chéry, P., Atteia, O., 2022. Status of Dieldrin in vegetable growing soils across a peri-urban agricultural area according to an adapted sampling strategy. Environ. Pollut. 295, 118666. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118666

Comfort, S.D., Shea, P.J., Machacek, T.A., Gaber, H., Oh, B.-T., 2001. Field-Scale Remediation of a Metolachlor-Contaminated Spill Site Using Zerovalent Iron. J. Environ. Qual. 30, 1636–1643. https://doi.org/10.2134/jeq2001.3051636x

Dahmer, C.P., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2017. The Use of Zero-Valent Iron (ZVI) Technology to Promote DDT and Dieldrin Degradation at Point Pelee National Park. Remediation 27, 65–76. https://doi.org/10.1002/rem.21511

Ding, D., Song, X., Wei, C., LaChance, J., 2019. A review on the sustainability of thermal treatment for contaminated soils. Environ. Pollut. 253, 449–463. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.118

Duan, L., Naidu, R., Liu, Y., Palanisami, T., Dong, Z., Mallavarapu, M., Semple, K.T., 2015. Effect of ageing on benzo[a]pyrene extractability in contrasting soils. J. Hazard. Mater. 296, 175–184. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.050

Falciglia, P.P., Giustra, M.G., Vagliasindi, F.G.A., 2011a. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. J. Hazard. Mater. 185, 392–400. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.046

Falciglia, P.P., Giustra, M.G., Vagliasindi, F.G.A., 2011b. Soil texture affects adsorption capacity and removal efficiency of contaminants inex situremediation by thermal desorption of diesel-contaminated soils. Chemisrty Ecol. 27, 119–130. https://doi.org/10.1080/02757540.2010.534087

Gao, Y.F., Yang, H., Zhan, X.H., Zhou, L.X., 2013. Scavenging of BHCs and DDTs from soil by thermal desorption and solvent washing. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 1482–1492. https://doi.org/10.1007/s11356-012-0991-0

Gonçalves, C., Carvalho, J.J., Azenha, M.A., Alpendurada, M.F.,

2006. Optimization of supercritical fluid extraction of pesticide residues in soil by means of central composite design and analysis by gas chromatography-tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. A 1110, 6–14. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.01.089

Guan, X., Sun, Y., Qin, H., Li, J., Lo, I.M.C., He, D., Dong, H., 2015. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014). Water Res. 75, 224–248. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.034

Hashimoto, Y., 2005. Dieldrin residue in the soil and cucumber from agricultural field in Tokyo. J. Pestic. Sci. 30, 397–402. https://doi.org/10.1584/jpestics.30.397

Hawthorne, S.B., Galy, A.B., Schmitt, V.O., Miller, D.J., 1995. Effect of SFE flow rate on extraction rates: classifying sample extraction behavior. Anal. Chem. 67, 2723–2732.

INRS, 2007. Fiche toxicologique Dieldrine.

Jones, K.C., De Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. Environ. Pollut. 100, 209–221. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6

Jorgenson, J.L., 2001. Aldrin and dieldrin: A review of research on their production, environmental deposition and fate, bioaccumulation, toxicology, and epidemiology in the United States. Environ. Health Perspect. 109, 113–139. https://doi.org/10.1289/ehp.01109s1113

Khan, S.U., 1995. Supercritical Fluid Extraction of Bound Pesticide Residues from Soil and Food Commodities. J. Agric. Food Chem. 43, 1718–1723. https://doi.org/10.1021/jf00054a058

Koinecke, A., Kreuzig, R., Bahadir, M., 1997. Effects of modifiers, adsorbents and eluents in supercritical fluid extraction of selected pesticides in soil. J. Chromatogr. A 786, 155–161. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00689-4

Kreuzig, R., Koinecke, A., Bahadir, M., 2000. Use of supercritical fluid extraction in the analysis of pesticides in soil. J. Biochem. Biophys. Methods 43, 403–409. https://doi.org/10.1016/S0165-022X(00)00056-7

Kuppusamy, S., Thavamani, P., Venkateswarlu, K., Lee, Y.B., Naidu, R., Megharaj, M., 2017. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. Chemosphere 168, 944–968. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115

La Mori, P., Kirkland, E., Faircloth, H., Bogert, R., Kershner, M., 2010. Combined thermal and zero-valent iron in situ soil mixing remediation technology. Remediation 20, 9–25. https://doi.org/10.1002/rem.20237

Li, X.Q., Elliott, D.W., Zhang, W.X., 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 31, 111–122. https://doi.org/10.1080/10408430601057611

Ling, Y.C., Liao, J.H., 1996. Matrix effect on supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides from sulfur-containing soils. J. Chromatogr. A 754, 285–294. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00375-5

Marr, R., Gamse, T., 2000. Use of supercritical fluids for different processes including new developments - a review. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 39, 19–28. https://doi.org/10.1016/S0255-2701(99)00070-7

Mayer, D.G., Butler, D.G., 1993. Statistical validation. Ecol. Modell. 68, 21–32.

Meskar, M., Sartaj, M., Infante Sedano, J.A., 2019. Assessment and comparison of PHCs removal from three types of soils (sand, silt loam and clay) using supercritical fluid extraction. Environ. Technol. (United Kingdom) 40, 3040–3053. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1466917

Meskar, M., Sartaj, M., Sedano, J.A.I., 2018. Optimization of operational parameters of supercritical fluid extraction for PHCs removal from a contaminated sand using response surface methodology. J. Environ. Chem. Eng. 6, 3083–3094. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.048

Morillo, E., Villaverde, J., 2017. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. Sci. Total Environ. 586, 576–597. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.020

Namiki, S., Otani, T., Motoki, Y., Seike, N., Iwafune, T., 2018. Differential uptake and translocation of organic chemicals by several plant species from soil. J. Pestic. Sci. 43, 96–107. https://doi.org/10.1584/jpestics.D17-088

Namiki, S., Otani, T., Seike, N., Satoh, S., 2015. Differential uptake and translocation of β-HCH and dieldrin by several plant species from hydroponic medium. Environ. Toxicol. Chem. 34, 536–544. https://doi.org/10.1002/etc.2815

Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Gourdon, R., 2007. Effects of aging on the extractability of naphthalene and phenanthrene from Mediterranean soils. J. Hazard. Mater. 146, 378–384. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.032

Northcott, G.L., Jones, K.C., 2001. Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration. Environ. Sci. Technol. 35, 1103–1110. https://doi.org/10.1021/es000071y

O'Brien, P.L., DeSutter, T.M., Casey, F.X.M., Khan, E., Wick, A.F., 2018. Thermal remediation alters soil properties – a review. J. Environ. Manage. 206, 826–835. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.052

Pavel, L.V., Gavrilescu, M., 2008. Overview of ex situ decontamination techniques for soil cleanup. Environ. Eng. Manag. J. 7, 815–834. https://doi.org/10.30638/eemj.2008.109

Pignatello, J.J., Nason, S.L., 2020. Importance of Soil Properties and Processes on Bioavailability of Organic Compounds, in: The Handbook of Environmental Chemistry. Springer International Publishing, pp. 7–41.

https://doi.org/10.1007/698_2020_510

Risoul, V., Renauld, V., Trouvé, G., Gilot, P., 2002. A laboratory pilot study of thermal decontamination of soils polluted by PCBs. Comparison with thermogravimetric analysis. Waste Manag. 22, 61–72. https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00051-4

Saito, T., Otani, T., Seike, N., Murano, H., Okazaki, M., 2011. Suppressive effect of soil application of carbonaceous adsorbents on dieldrin uptake by cucumber fruits. Soil Sci. Plant Nutr. 57, 157–166. https://doi.org/10.1080/00380768.2010.551281

Saldaña, M.D.A., Nagpal, V., Guigard, S.E., 2005. Remediation of contaminated soils using supercritical fluid extraction: A review (1994-2004). Environ. Technol. 26, 1013–1032. https://doi.org/10.1080/09593332608618490

Satapanajaru, T., Comfort, S.D., Shea, P.J., 2003. Enhancing Metolachlor Destruction Rates with Aluminum and Iron Salts during Zerovalent Iron Treatment. J. Environ. Qual. 32, 1726–1734. https://doi.org/10.2134/jeq2003.1726

Schön, J.H., 2015. Thermal Properties, in: Developments in Petroleum Science. Elsevier, pp. 369–414. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100404-3.00009-3

Ševců, A., El-Temsah, Y.S., Filip, J., Joner, E.J., Bobčíková, K., Černík, M., 2017. Zero-valent iron particles for PCB degradation and an evaluation of their effects on bacteria, plants, and soil organisms. Environ. Sci. Pollut. Res. 24, 21191–21202. https://doi.org/10.1007/s11356-017-9699-5

Shea, P.J., Machacek, T.A., Comfort, S.D., 2004. Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron. Environ. Pollut. 132, 183–188. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.003

Sunarso, J., Ismadji, S., 2009. Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. J. Hazard. Mater. 161, 1–20. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.069

Truex, M.J., Gillie, J.M., Powers, J.G., Lynch, K.P., 2009. Assessment of in situ thermal treatment for chlorinated organic source zones. Remediation 19, 7–17. https://doi.org/10.1002/rem.20198

Tsiantas, P., Tzanetou, E.N., Karasali, H., Kasiotis, K.M., 2021. A dieldrin case study: Another evidence of an obsolete substance in the european soil environment. Agric. 11, 314. https://doi.org/10.3390/agriculture11040314

Van der Velde, E.G., Dietvorst, M., Swart, C.P., Ramlal, M.R., Kootstra, P.R., 1994. Optimization of supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides from real soil samples. J. Chromatogr. A 683, 167–174. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(94)89113-3

Vidonish, J.E., Zygourakis, K., Masiello, C.A., Sabadell, G., Alvarez, P.J.J., 2016. Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for Sustainable Remediation. Engineering 2, 426–437. https://doi.org/10.1016/j.eng.2016.04.005

Wang, B., Wu, A., Li, X., Ji, L., Sun, C., Shen, Z., Chen, T., Chi, Z., 2021. Progress in fundamental research on thermal desorption remediation of organic compound-contaminated soil. Waste Dispos. Sustain. Energy 3, 83–95. https://doi.org/10.1007/s42768-021-00071-2

Wang, Yu, Zhou, D., Wang, Yujun, Zhu, X., Jin, S., 2011. Humic acid and metal ions accelerating the dechlorination of 4-chlorobiphenyl by nanoscale zero-valent iron. J. Environ. Sci. 23, 1286–1292. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60543-8

Wu, Y., Wang, Y., Huang, X., Chen, S., Zhong, X., Ni, Z., Cai, X., Liu, X., Simonnot, M.O., Qiu, R., 2017. Zerovalent iron in conjunction with surfactants to remediate sediments contaminated by polychlorinated biphenyls and nickel. Chemosphere 189, 479–488. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.038

Yang, S.C., Lei, M., Chen, T. Bin, Li, X.Y., Liang, Q., Ma, C., 2010. Application of zerovalent iron (Fe0) to enhance degradation of HCHs and DDX in soil from a former organochlorine pesticides manufacturing plant. Chemosphere 79, 727–732. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.046

Yi, Y.M., Park, S., Munster, C., Kim, G., Sung, K., 2016. Changes in Ecological Properties of Petroleum Oil-Contaminated Soil after Low-Temperature Thermal Desorption Treatment. Water. Air. Soil Pollut. 227, 108. https://doi.org/10.1007/s11270-016-2804-4

Zhao, C., Dong, Yan, Feng, Y., Li, Y., Dong, Yong, 2019. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review. Chemosphere 221, 841–855. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.079

Zhou, W., Anitescu, G., Rice, P.A., Tavlarides, L.L., 2004. Supercritical fluid extraction-oxidation technology to remediate PCB-contaminated soils/sediments: An economic analysis. Environ. Prog. 23, 222–231. https://doi.org/10.1002/ep.10025

Chapitre 4.

Transfert et distribution de la dieldrine dans les Cucurbitacées

4.1. Introduction

En 2015, des contrôles sanitaires réalisés sur des Cucurbitacées produites sur la zone d'étude ont mis en évidence des concentrations en POC supérieures aux Limites maximales en résidus (LMR) autorisées par l'Union Européenne. Ainsi, dans ces travaux de thèse, il est primordial de comprendre le transfert et la distribution de la dieldrine dans les différents organes de Cucurbitacées cultivés sur ces sols historiquement contaminés.

Parmi les plantes, la famille des Cucurbitacées est capable d'absorber, mais surtout de transporter et d'accumuler les contaminants organiques des racines jusqu'aux parties aériennes (Mattina *et al*., 2007; Murano *et al*., 2010b; Namiki *et al*., 2018, 2015, 2013; White, 2002). La capacité d'accumulation des composés organiques par les Cucurbitacées dépend notamment des espèces (Mattina *et al*., 2006; Otani *et al*., 2007), des sous-espèces et des variétés, la courgette *Cucurbita pepo* L. ssp *pepo* (*C. pepo* L.) étant l'une des espèces les plus accumulatrices de composés organiques dans les racines et les parties aériennes (Chhikara *et al*., 2010; Inui *et al*., 2008; Isleyen *et al*., 2012, 2013; Isleyen et Sevim, 2012; White *et al*., 2003b).

L'accumulation des contaminants organiques du sol dans les plantes peut être divisée en 4 étapes : (i) la désorption des contaminants des particules du sol et leur dissolution dans l'eau interstitielle, (ii) l'absorption par les racines, (iii) le transport vers les parties aériennes et enfin (iv) le stockage et l'accumulation dans les organes (Inui *et al*., 2008; Piutti *et al*., 2022; Schwab et Dermody, 2021). Grâce à la composition de leurs exsudats racinaires, notamment la présence d'acide citrique les Cucurbitacées sont capables de désorber et de solubiliser les contaminants liés à la MON, facilitant leur absorption par les racines (Mattina *et al*., 2007; Richardson *et al*., 1982; Wang *et al*., 2004; White *et al*., 2006b; White et Kottler, 2002). Ensuite, le transport vers les parties aériennes se fait *via* des protéines MLP (pour *Major Latex-like protein*) qui ont la capacité structurelle de lier les contaminants et de les transférer à travers la sève du xylème (Fujita et Inui, 2021a, 2021b; Garvin *et al*., 2015; Inui *et al*., 2013; Iwabuchi *et al*., 2020). La distribution des contaminants organiques dans les différents organes des Cucurbitacées résultant de ces quatre étapes n'a été que partiellement étudiée (Donnarumma *et al*., 2009; Mattina *et al*., 2004) alors qu'elle est de première importance pour l'utilisation des parties comestibles de ces plantes et le phytomanagement de la contamination des sols.

Jusqu'à présent, la distribution des POC dans les différents organes a été étudiée sur des *C. pepo* cultivées moins de 30 jours (Kelsey *et al*., 2006; Namiki *et al*., 2013; Saito

et al., 2012) et souvent sans distinction entre les différents organes aériens (tiges, feuilles, fleurs) qui sont regroupés en tant que « pousses » (Inui *et al*., 2011, 2008). Ce regroupement ne permet pas de caractériser correctement la distribution des POC dans les différents organes de la plante. En particulier, la distinction entre les organes pourrait aider à identifier la localisation de la contamination afin de déterminer les organes préférentiels à produire dans une optique de phytoremédiation.

De plus, les courtes périodes de croissance dans les précédentes études ne permettent pas aux plantes de produire des fruits. Or, les fruits ne semblent pas réagir de la même manière à la contamination (Mattina *et al*., 2004), avec des concentrations en POC plus faibles comparées aux autres organes. De plus, certains auteurs ont également montré des différences de contamination en POC entre la peau et la pulpe de plusieurs légumes (Saito *et al*., 2012; Samsøe-Petersen *et al*., 2002; Trapp, 2002). Ainsi, cette distinction des tissus (peau/pulpe) des fruits doit être davantage étudiée puisque les courgettes (*C. pepo* L.) ont une peau comestible. Peu d'attention a été accordée à la contamination dans les fleurs (Donnarumma *et al*., 2009; Lunney *et al*., 2004), probablement en raison de son caractère éphémère. En somme, il est crucial de caractériser la distribution des POC dans les différents organes de *C. pepo* L. (racines, tiges, feuilles, fleurs et fruits) à différents stades de développement et en fonction de la concentration de contamination dans le sol. En effet, la distribution des contaminants dans les organes des plantes peut varier dans le temps car (i) les fractions de masse relatives des différents organes changent au fur et à mesure de la croissance des plantes (Poorter *et al*., 2015) et (ii) le partage des contaminants entre les différents organes peut varier avec le développement des plantes (par exemple Jeke *et al*. (2015)).

En outre, les résultats des études antérieures ont parfois été obtenus à partir de plantes cultivées sur des sols artificiellement contaminés (Inui *et al*., 2008; Namiki *et al*., 2013; Otani *et al*., 2007). Cette approche n'est pas adaptée pour étudier le transfert d'une contamination historique des sols vers les plantes en raison des processus de vieillissement qui induisent une diminution de la biodisponibilité des contaminants (Inui *et al*., 2011; Simonich et Hites, 1996; Trapp et Legind, 2011). Certaines études ont été menées sur différents POC et variétés de *C. pepo* L. cultivées jusqu'à 60 jours sur des sols anciennement contaminés (Mattina *et al*., 2000, 2004, 2003; White, 2001; White *et al*., 2006a), mais avec une ou deux concentrations différentes dans le sol. Il y a donc un manque de connaissances sur la distribution des POC le long d'un gradient de concentration dans le sol et dans les plantes matures capables de produire des fruits.

Enfin, le chapitre précédent (Chapitre 3) a montré que le VLTTT à 90 °C diminue la concentration et/ou la disponibilité en dieldrine du sol, sans impacter les principaux indicateurs de qualité chimique que sont le pH et la teneur en MON. Aucune étude n'a été recensée dans la bibliographie concernant une culture de Cucurbitacées sur un sol ayant été traité par désorption thermique. Ainsi, pour valider la pertinence de ce traitement de remédiation, il est nécessaire de vérifier que le développement de végétaux cultivés sur un sol décontaminé par VLTTT n'est pas impacté.

De plus, nous avons développé un protocole d'extraction des POC pour les sols (Chapitre 2) qui est adapté dans ce chapitre pour les matrices végétales (sèches et fraiches). Puisque la matrice fraiche (fruits) est la seule matrice présentant une LMR, il est essentiel de comparer et valider les résultats obtenus avec notre protocole et ceux d'un laboratoire certifié COFRAC (Comité Français d'Accréditation).

L'objectif de ce chapitre est donc de caractériser la distribution de la contamination en dieldrine dans les différents organes (racines, tiges, feuilles, fleurs et fruits) de différentes variétés de Cucurbitacées selon (i) la concentration dans le sol et (ii) le développement des plantes. Le fruit étant l'organe comestible, il fait l'objet d'une caractérisation plus détaillée en regardant la distribution de la contamination dans la peau et la pulpe. Enfin, une culture de Cucurbitacées est mise en place sur un sol décontaminé par VLTTT, afin de (i) vérifier que les plantes se développent sur ce type de sol, (ii) connaitre la distribution en dieldrine dans les organes et de (iii) voir si le seuil de décontamination atteint dans le sol est suffisant pour obtenir des fruits dont la concentration en dieldrine est inférieure à la LMR en vigueur.

4.2. Matériels et méthodes

Afin de caractériser le transfert et la distribution de la dieldrine dans les différents organes (racines, tiges, feuilles, fleurs et fruits) de *C. pepo* L., 4 expérimentations de culture ont été réalisées.

4.2.1. Préparation du sol, mise en place et entretien des cultures

Dans les 4 expériences de culture réalisées, les graines de *C. pepo* L. sont semées dans des godets en plastique de 200 mL contenant du terreau non contaminé (Bio Motte 20, PROVEEN), à raison d'une graine par godets. Après 2 semaines de pré-croissance, les plantules de Cucurbitacées (formées des 2 cotylédons et d'une première vraie feuille) sont transplantées individuellement dans des pots de culture de 20 L (expérience 1, 2 et 4), afin de contrôler au maximum la concentration en dieldrine du sol ou directement en plein champ (expérience 3).

Pour l'expérience 1 et 2, les pots sont placés en extérieur sur la parcelle F, ils sont enterrés à moitié de leur hauteur afin de limiter au maximum les variations de température du sol dans les pots. Des inspections fréquentes sont effectuées pour couper les racines qui pourraient sortir par les trous de drainage des pots.

Les cultures sont arrosées trois fois par semaine avec de l'eau issue d'un puits se trouvant sur la parcelle F (expérience 1, 2 et 3) ou de l'eau du robinet (expérience 4). Elles sont fertilisées une fois par semaine avec un engrais organique (Bio-grow, Biobizz®, NPK : 4-3-6) à une concentration de 2 mL par litre d'eau. Les fruits produits lors des expériences sont récoltés tout au long de la croissance des plantes, lorsqu'ils atteignent une taille commercialisable (entre 15 - 20 cm de long).

Expérience 1 (gradient de concentration)

Afin de connaitre l'influence de la concentration en dieldrine dans le sol sur le transfert et la distribution de la dieldrine dans les différents organes de *C. pepo* L. (racines, tiges, feuilles, fleurs et fruits), un gradient de 5 concentrations est réalisé. Pour ce faire, environ 500 kg de sol historiquement contaminé en dieldrine (parcelle F) sont collectés, tamisés grossièrement (1 cm) et disposés sur une bâche à l'air libre. De même, 500 kg d'un autre sol agricole (sol NC) présentant une concentration en dieldrine inférieure à la LD (1 µg kg^{-1}) sont collectés, tamisés grossièrement et disposés sur une bâche. Ces deux sols présentent un pH similaire de 6,7 ± 0,1 et une répartition granulométrique (85 % de

sables, 5 % de limons et 10 % d'argiles) identique. En revanche, le sol NC présente une teneur en MON de 14 ± 1 % alors que celui de la parcelle F en contient 9 ± 1 %.

Ces 2 sols sont mélangés pour obtenir 5 niveaux de concentration en dieldrine, selon les proportions suivantes (%contaminé-%non-contaminé) : 0-100, 30-70, 50-50, 75-25 et 100-0. Les mélanges de sol sont préparés en ajoutant la proportion massique de chaque sol dans un bidon en plastique de 60 L pour une masse totale d'environ 15 kg. Chaque mélange est homogénéisé et placé dans un pot de culture. Pour chaque niveau de concentration, 5 pots sont préparés. Ce test est mené avec deux variétés de *C. pepo* L : 'Allegria' produisant des fruits verts foncés longs et cylindriques (CLAUSE, France) et 'Gold Rush' produisant des fruits jaunes également longs et cylindriques (Essem'bio, France), soit un total de 50 pots (Figure 4.1). Les plants sont récoltés intégralement 90 jours après transplantation.

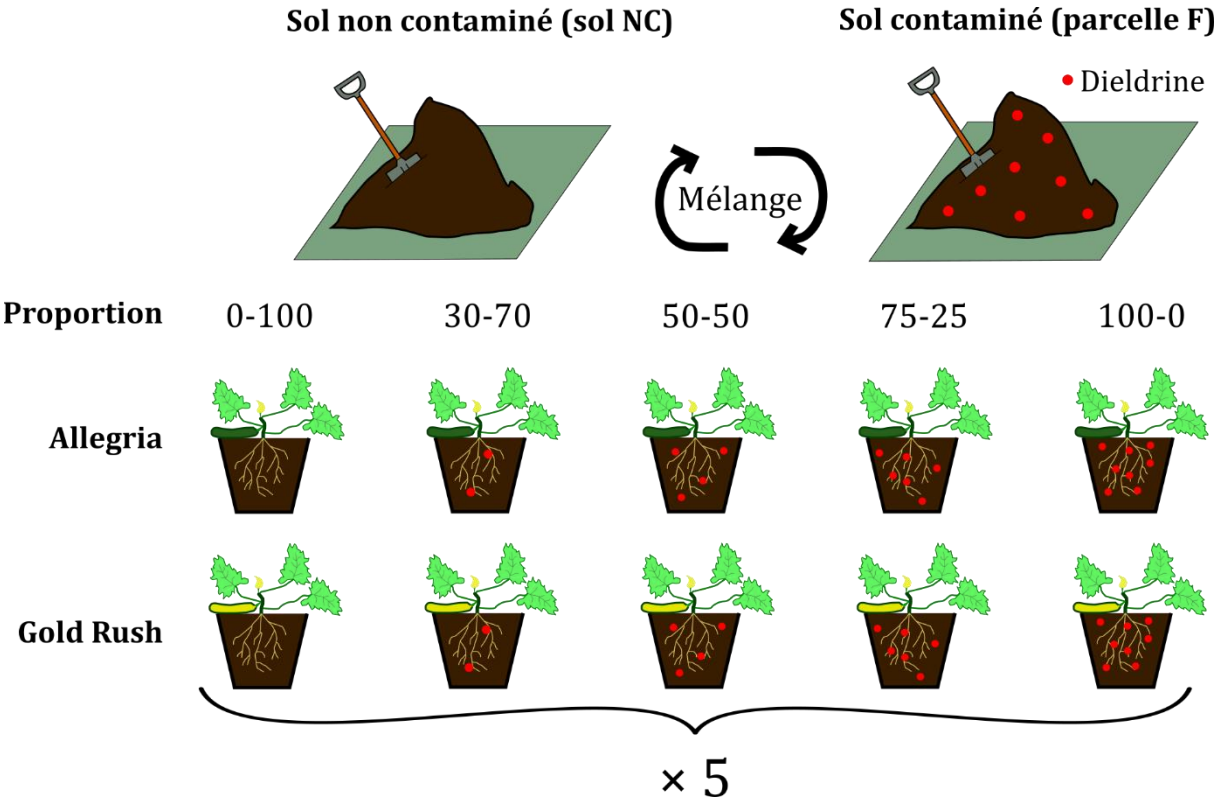


Figure 4.1 : Préparation et présentation du gradient de concentration en dieldrine dans le sol pour les 2 variétés de C. pepo L.

Une fois chaque pot préparé, 3 échantillons de sol sont prélevés pour analyser la concentration en dieldrine. Pour la variété 'Allegria', le gradient de concentration est de < LD, 30 ± 2, 54 ± 3, 83 ± 4 et 145 ± 2 µg kg^{-1}, significativement différentes ($p < 0{,}001$). Pour la variété 'Gold Rush', le gradient de concentrations est de < LD, 41 ± 4, 65 ± 4, 98 ± 5 et 135 ± 1 µg kg^{-1} significativement différentes ($p < 0{,}001$).

Expérience 2 (développement des plantes)

Afin de connaitre l'influence du développement des plantes sur la distribution de la dieldrine dans les organes (racines, tiges, feuilles et fleurs) 10 pots supplémentaires sont préparés avec le sol contaminé (proportion 100-0). Ces pots sont également disposés sur la parcelle F.

Cette expérience est réalisée avec la variété 'Allegria', 10 plantes sont cultivées et intégralement récoltées après 30 jours (5 plantes avant le premier fruit) et après 140 jours (5 plantes).

Expérience 3 (peau VS pulpe)

Cette expérience vise deux objectifs, (i) caractériser plus précisément la distribution de la dieldrine dans les tissus (peau et pulpe) des fruits des 2 variétés de *C. pepo* L. (ii) réaliser une inter-comparaison des résultats obtenus avec le protocole d'extraction des POC mis en place dans ce chapitre et avec un protocole certifié COFRAC. Ainsi, une dizaine de *C. pepo* L. 'Allegria' et 'Gold Rush' sont transplantées directement en plein champ contaminé (parcelle F) et cultivées pendant 60 jours afin d'obtenir suffisamment de fruits qui sont récoltés tout au long de l'expérience.

Pour réaliser le premier objectif, cinq fruits de chaque variété sont coupés en deux dans le sens de la longueur. Une moitié de chaque fruit est conservée entière et pesée en masse fraiche (MF). L'autre moitié est pelée puis la peau et la pulpe sont pesées séparément pour obtenir la proportion massique de chaque tissu dans le fruit correspondant. Après la pesée, la concentration en dieldrine dans les différents tissus (fruit entier pour la première moitié ; peau et pulpe pour la seconde moitié) est analysée individuellement. Les bilans massiques de dieldrine entre la peau et la pulpe par rapport au fruit total montre une récupération de 98 %.

Le protocole concernant l'inter-comparaison est détaillé en **ANNEXE 4-1**.

Expérience 4 (sol décontaminé)

Dans le chapitre précédent, 40 kg de sol ont été décontaminés par VLTTT à 90 °C (série **VLTTT-4**). Ce sol est donc utilisé dans cette dernière expérience, consistant à évaluer l'influence du traitement du sol sur (i) la croissance des plantes et (ii) leur capacité d'absorption de la dieldrine. Il aurait été préférable d'utiliser une des deux variétés précédentes mais aucune des graines n'a germé lors de cette expérience. Une autre variété a donc été utilisée : *C. pepo* L. 'Orélia' produisant des fruits jaunes longs et cylindriques (CLAUSE, France). De plus, cette variété est très accumulatrice (Affholder *et*

al., 2022), ce qui permet aussi d'optimiser l'expérience en comparant l'absorption de la dieldrine sur sol décontaminé et non traité avec une variété très accumulatrice.

Après avoir été stockés pendant 4 mois, les 4 lots de sol (10 kg chacun) sont réhydratés avec, pour chacun, 2 L d'eau du robinet (l'eau excédentaire est évaporée à l'air libre pendant 4 à 5 jours). Les lots sont ensuite réunis dans un bidon en plastique de 60 L, dans lequel sont rajoutés 5 kg (environ 10 %) de sol non contaminé (sol NC) en supposant que cet ajout permette une remise à l'équilibre plus rapide du biote du sol, présumé impacté par le VLTTT. Après homogénéisation, le sol est réparti dans 3 pots de culture (15 kg par pot).

En parallèle, 2 pots de 15 kg de sol contaminé (parcelle F) sont réalisés pour constituer un groupe témoin de croissance des plantes et de leur capacité d'absorption de la dieldrine. Au total, 5 plants de la variété 'Orélia' sont cultivés en pot dans une chambre de culture avec un cycle jour-nuit de 14-10 h (Murano *et al*., 2010b) et une température maintenue entre 20 et 28 °C durant les 60 jours de culture.

Enfin, en l'absence de pollinisateurs naturels en intérieur, les fleurs sont pollinisées manuellement : les fleurs mâles sont arrachées, les pétales sont découpés pour laisser apparaitre les étamines qui sont ensuite frottés sur les pistils des fleurs femelles pour les féconder (Figure 4.2). En raison de la viabilité des fleurs qui n'est que d'un jour et des différences entre les moments de floraison des fleurs mâles et femelles, il n'a été possible de féconder (à partir de 5 plants) qu'une seule fleur femelle par plant lors de l'expérience, conduisant donc à l'analyse d'un seul fruit par plante.

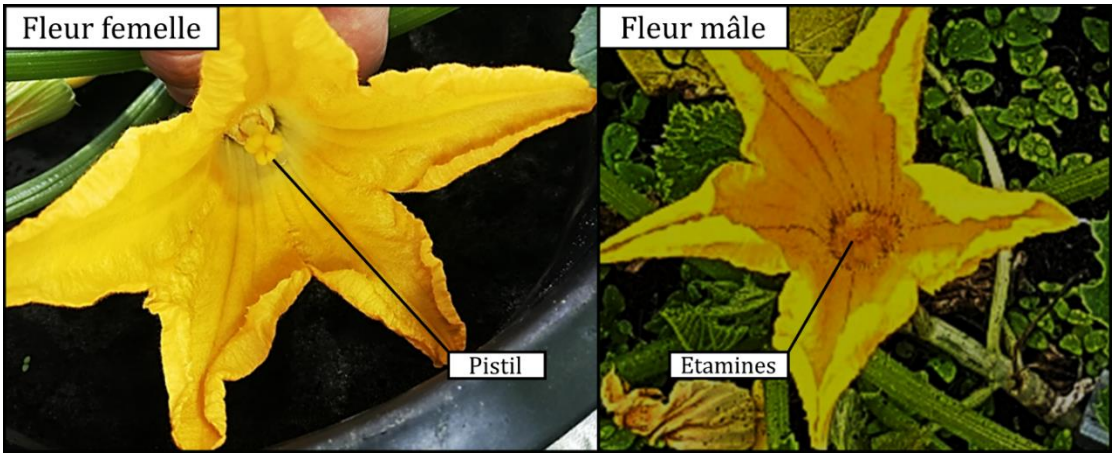


Figure 4.2 : Photographie de fleurs de C. pepo L. femelle et mâle

Tableau de synthèse des expériences

Le Tableau 4-1 résume les différents paramètres et conditions pour les 4 expériences de culture réalisées.

Tableau 4-1 : Synthèse des conditions d'expérimentations pour les 4 expériences de culture de C. pepo L.

Paramètres	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4
Mode de culture	Pot (20 L)	Pot (20 L)	Plein champ	Pot (20 L)
Type de sol	Gradient	100-0	100-0	Décontaminé
Environnement	Extérieur	Extérieur	Extérieur	Intérieur
Variété	Allegria Gold Rush	Allegria	Allegria Gold Rush	Orélia
Temps de culture (jours)	90	30 140	60	60
Organes analysés	Racines Tiges Feuilles Fleurs Fruits	Racines Tiges Feuilles Fleurs	Fruits	Racines Tiges Feuilles Fleurs Fruits

4.2.2. Extraction des pesticides

Une fois récoltés, les plants issus des expériences 1, 2 et 4 sont séparés en différents organes (racines, tiges, feuilles, fleurs et fruits). Pour l'expérience 3, seuls les fruits sont récoltés.

Nettoyage

Les tiges, feuilles, fleurs et fruits sont rincés avec de l'eau du robinet afin de retirer les particules de sol (Figure 4.3). Une attention particulière est portée au nettoyage des racines, organe le plus fragile et comportant le plus de particules de sol. Les racines sont trempées dans plusieurs bains successifs d'eau du robinet et frottées minutieusement à l'aide d'une brosse.

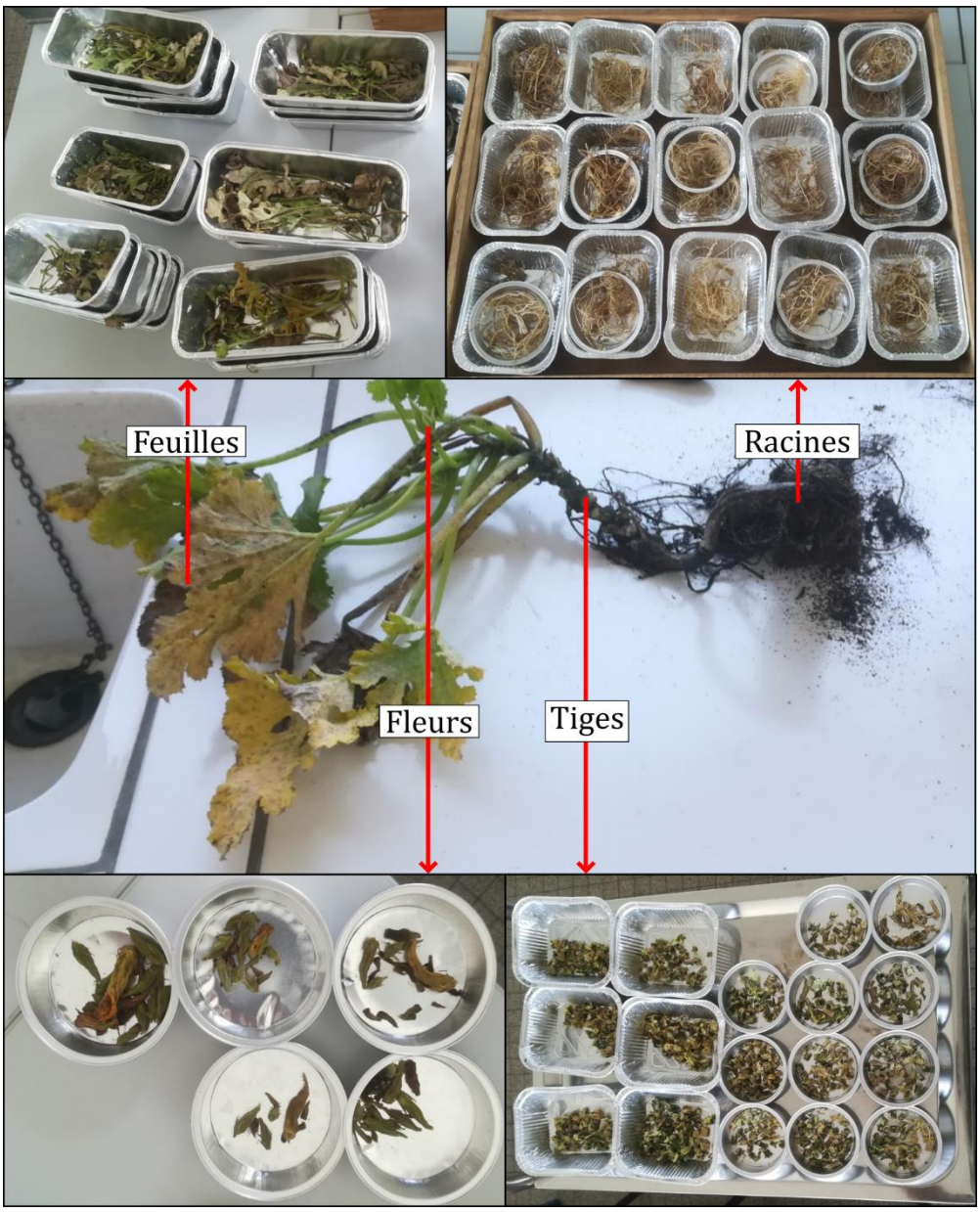


Figure 4.3 : Plant de courgette récolté, nettoyage et découpage du plant en différents organes

Séchage

Les racines, tiges, feuilles et fleurs sont séchés à 30°C à l'étuve pendant au moins 72 h, ces organes sont donc étudiés en masse sèche (MS). Lors de cette étape, les fleurs provenant de condition de culture identique et de la même variété sont regroupées pour obtenir une masse suffisante pour les analyses.

Il n'y a pas d'étape de séchage pour les fruits qui sont analysés sur masse fraîche (MF) afin d'être en adéquation avec les normes sanitaires qui fournissent les LMR en masse fraiche.

Broyage

Les différentes matrices végétales sont broyées : sous forme de poudre pour les matrices sèches (racines, tiges, feuilles et fleurs) et sous forme de « purée » pour la matrice fraîche (fruits), à l'aide d'un broyeur à couteaux (Pulverisette 11, Fritsch, Allemagne) pendant 35 s : 5 s à 2000 rpm, 10 s à 5000 rpm, 10 s à 7000 rpm et enfin 10 s à 10 000 rpm.

Extraction, séparation, quantification en dieldrine

Ces parties du protocole sont quasiment identiques à celles présentées pour les sols dans le chapitre 2, quelques ajustements ont été réalisés :

- Pour la matrice fraiche (fruits), une pointe de spatule de sulfate de magnésium anhydre (Fisher Chemical, France) est ajoutée dans les flacons d'analyses afin d'éliminer les traces d'eau pouvant se trouver dans l'heptane. En effet, l'injection d'eau dans le GC-MS provoque la mise en défaut de l'appareil à cause de la pression élevée engendrée par la vaporisation de l'eau et endommage la colonne de séparation ;
- Étant donné que certains organes présentent des concentrations en dieldrine très importantes, les concentrations de la gamme étalon ont été ajustées et sont comprises entre 10 et 2500 µg L^{-1}.

Le Tableau 4-2 résume l'ensemble des étapes des protocoles d'extraction et d'analyses pour les matrices sèches et fraiches.

*Tableau 4-2 : Synthèse des étapes des protocoles d'extraction et d'analyses des POC dans les matrices végétales sèches et fraiches. * indique que l'étape est identique à celle réalisée pour la matrice sol (cf Chapitre 2).*

Étape	**Réalisation**	
	Végétaux séchés	**Végétaux frais**
Nettoyage	Eau du robinet	
Séchage*	Étuve (72 h à 30°C)	/
Broyage	Broyeur à couteaux (35 s)	
Extraction*	Solide-liquide (72 h à 250 rpm)	Liquide-liquide (72 h à 250 rpm)
Séparation*	Centrifugation (8 min à 4000 rpm)	
Élimination traces d'eau	/	Sulfate de magnésium anhydre
Analyses*	GC-MS	
Étalonnage externe*	EPA505 (10 à 2500 µg L^{-1})	EPA505 (10 à 500 µg L^{-1})
Étalonnage interne*	Phénanthrène-d-10	

4.2.3. Validation du protocole sur la matrice fraiche

Les résultats de l'inter-comparaison des protocoles présentés en **ANNEXE 4-1** montrent que notre protocole d'extraction et d'analyse fournis des résultats similaires à ceux du laboratoire accrédité pour la molécule de dieldrine dans la gamme de concentration testée. Ceci valide donc la méthode employée durant ces travaux de thèse pour quantifier la dieldrine sur matrice fraiche.

4.2.4. Analyses des données et statistiques

L'ensemble des tests statistiques sont réalisés à l'aide du logiciel R (R Core Team, 2016). Pour l'expérience 1, une ANOVA est réalisée pour confirmer la différence significative des concentrations en dieldrine entre les différents mélanges de sols pour chaque variété.

L'analyses des données des expériences 1, 2 et 3 sont détaillés dans la section suivante (4.3.1) Les points importants sont résumés ici :

- Pour l'analyses, les organes végétatifs (racines, tiges et feuilles) sont séparés des organes reproducteurs (fleurs et fruits) ;

- Les données issues des fruits (pesés et analysés en masse fraiche (MF)) ont été transformées en masse sèche (MS) pour les comparer aux autres organes. Puisque les fruits contiennent 95 % d'eau (Rana, 2017), leur biomasse est multipliée par 0,05 et leur concentration en dieldrine divisée par 0,05 ;
- Pour chaque organe végétatif, des ANOVAs à un facteur sont réalisées sur pour tester l'effet de (A) la concentration dans le sol et (B) le développement des plantes, sur les variations de différentes variables : (1) la biomasse des organes (g, MS), (2) la répartition de cette biomasse dans la plante (%), (3) la concentration en dieldrine (µg kg^{-1}, MS), (4) la quantité de dieldrine (µg) et (5) sa répartition dans la plante (%). En cas d'effet significatif ($p < 0,05$) d'une variable (A ou B), des comparaisons multiples par test de Tukey ont été effectuées. Pour respecter les conditions d'applications des ANOVAs (normalité et homoscédasticité des résidus), les données ont été transformées (arcsin ou racine carrée) ;
- Pour les organes reproducteurs, les mêmes ANOVAs sont conduites pour les fruits entre les variables (A) et (B) et les variables (1), (3) et (4). Aucune analyse statistique n'a été menée pour les fleurs puisqu'il n'y a qu'un seul échantillon (N = 1) par condition ;
- Les facteurs de bioconcentration (BCF) sont calculés avec les concentrations en MS pour chaque organe selon l'équation : $BCF_{organ} = C_{organ} / C_{soil}$.
- Les BCFs, entre les organes végétatifs des 2 variétés, sont comparés par une ANOVA à un facteur.

Pour l'expérience 4, des ANOVAs sont réalisées pour tester l'effet du type de sol (décontaminé ou non) sur la biomasse des organes (g, MS) et leur concentration en dieldrine (µg kg^{-1}, MS). En cas d'effet significatif ($p < 0,05$) du type de sol variable, des comparaisons multiples par test de Tukey sont effectués.

4.3. Résultats

4.3.1. Distribution de la dieldrine dans les organes de *C. pepo* L. 'Allegria'

Les résultats des expériences 1, 2 et 3 concernant la variété Allegria sont présentés dans cette section ayant fait l'objet d'un article scientifique en cours d'écriture.

3ème publication : Response of vegetative and reproductive organs of *Cucurbita pepo L. subsp pepo 'Allegria' to aged Dieldrin contamination according to soil contamination and plant development*

Auteurs : Félix COLIN, Grégory J.V. COHEN, Marie-Cécile AFFHOLDER, Florian DELERUE et Olivier ATTEIA

Article en cours de rédaction pour le journal Science of the Total Environment

Response of vegetative and reproductive organs of *Cucurbita pepo* L. subsp *pepo* 'Allegria' to aged Dieldrin contamination according to soil concentration and plant development

Félix Colin[1, 2], Grégory J. V. Cohen[1,*], Marie-Cécile Affholder[1,3], Florian Delerue[1], and Olivier Atteia[1]

[1]: Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, EPOC, UMR 5805, F-33600 Pessac, France
[2]: Bordeaux Métropole, Esplanade Charles de Gaulle, 33000 Bordeaux, France
[3]: Univ. Bordeaux, INRAE, BIOGECO, Allée Geoffroy St-Hilaire–bât. B2, CS 50023, 33615 PESSAC, France
[*]: Corresponding author, e-mail address: gregory.cohen@ipb.fr (Grégory J. V. COHEN)

Abstract

Organochlorine Pesticides (OCPs), such as Dieldrin, are persistent in agricultural soils and continue to be a source of contamination for growing crops, especially *Cucurbita pepo* L. subsp *pepo* (*C. pepo* L.). The latter are able to absorb Dieldrin from contaminated soils and transfer it from the roots to the aerial parts: stems, leaves, flowers and fruits. However, the distribution of Dieldrin, especially in the different organs of shoots, has been partially studied in literature. Therefore, this study aims at characterizing the accumulation of Dieldrin in the different plant organs according to soil contamination and plant growth. This was achieved by growing *C. pepo* L. in a 5 levels gradient of Dieldrin concentration made by mixing two soils and also by harvesting them after different growing periods: 30, 90 and 140 days. Finally, the distribution of Dieldrin in separate tissues of fruits (skin and flesh) was determined. The results showed that the concentration of Dieldrin in vegetative organs increased with soil concentration while it stabilised for reproductive organs at soil concentrations exceeding 50 µg kg^{-1}. The bioconcentration factors (BCFs) for the vegetative organs were classified as follows: stems (70) > roots (47) > leaves (19) and allow the prediction of the amount of Dieldrin in these organs during the development of the plants by knowing their biomass. Furthermore, the mass distribution of Dieldrin was more dependent on variations in the mass fraction of these organs with plant development than on variations in concentrations between organs. Concerning fruits, the Dieldrin was principally stored in the skin (77%), since flesh represented the 23 other percent of *C. pepo* L. 'Allegria'. These results could be used for phytomanagement by, for example, promoting the development of the aerial vegetative organs plants, but also by recommending to peel the *C. pepo* L. fruits before consumption.

Keywords: Organochlorine Pesticide, Aged contamination, Soil concentration levels, Cucurbits organs, Bioconcentration factor.

1. Introduction

It was thought until recently that lipophilic Organic Compounds (OCs) such as OrganoChlorine Pesticides (OCPs), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) or PolyChlorinated Biphenyls (PCBs), were not absorbed by plants roots since these OCs are highly hydrophobic substances (Inui et al., 2011; Schwab and Dermody, 2021; Trapp and Legind, 2011). However, numerous studies have shown the opposite investigating the contamination of plants by various OCs (Al-Nasir et al., 2020; Gao and Zhu, 2004; Jiries et al., 2022; Mikes et al., 2009; Murano et al., 2010a; Namiki et al., 2013; Otani et al., 2007; Saito et al., 2012; Samsøe-Petersen et al., 2002; Trapp, 2002). Among plants, the Cucurbitaceous family is able to absorb, translocate and accumulate OCs from roots to shoots (Mattina et al., 2007; Murano et al., 2010b; Namiki et al., 2018, 2015, 2013; White, 2002). There are differences in accumulation between Cucurbitaceous species (Mattina et al., 2006; Otani et al., 2007), subspecies and cultivar with *Cucurbita pepo* L. ssp *pepo* (*C. pepo* L.) being one of the most accumulative in roots and shoots (Chhikara et al., 2010; Inui et al., 2008; Isleyen et al., 2012, 2013; Isleyen and Sevim, 2012; White et al., 2003b).

The accumulation of OCs from the soil into plants can be divided into 4 steps: (i) desorption of OCs from soil particles and dissolution into soil pore water, (ii) root absorption, (iii) translocation to aerial parts, and (iv) storage and accumulation (Inui et al., 2008; Piutti et al., 2022; Schwab and Dermody, 2021). Thanks to their root exudates composition, *C. pepo* are able to desorb and solubilise contaminants bind to Soil Organic Matter (SOM), which facilitates their absorption by the roots (Mattina et al., 2007; Richardson et al., 1982; Wang et al., 2004; White et al., 2006b, 2003a; White and Kottler, 2002). Concerning translocation to aerial parts, the Major Latex-like Proteins (MLPs) produced in root cells for various biological functions (disease resistance, salt stress tolerance, leaf formation, enzymatic activity and plant hormone response) have the structural capacity to bind OCs and transfer them to shoots through the xylem sap (Fujita and Inui, 2021a, 2021b; Garvin et al., 2015; Inui et al., 2013; Iwabuchi et al., 2020). Finally, the contaminants distribution in the different plant organs results from these four steps mentioned above. However, this distribution has only been partially studied (Donnarumma et al., 2009; Mattina et al., 2004) although it is of primary importance for the cultivation and use of edible parts of these plants and/or for phytomanagement of OCs contaminated soil.

So far, the distribution of OCPs in plant organs was mostly studied on specimen growing only a few days (< 30) (Kelsey et al., 2006; Namiki et al., 2013; Saito et al., 2012) and often without distinction between the different aerial organs (stem, leaf, flower) which were pooled as shoots (Inui et al., 2011, 2008). Only few studies have been conducted on various OCPs and varieties of *C. pepo* L. grown for up to 60 days (Mattina et al., 2000, 2004, 2003; White, 2001; White et al., 2006a), but with one or two different soil concentrations. These did not allow to correctly characterise the potential differences in OCPs distribution in the plant organs nor its time evolution. Indeed, distribution of contaminant in plant organs can vary with time because (i) the relative mass fractions of the different organs change as plants grow (Poorter et al., 2015) and (ii) partitioning of contaminants between the different organs can also vary with plant development (e.g. Jeke et al., 2015).

Additionally, the short growing periods in the aforementioned studies rarely allowed the plants to produce fruits. When fruit contamination was studied (Mattina et al., 2004), lower OCPs concentrations were found in comparison with the other organs. Some authors also highlighted differences in OCP contamination between skin and flesh of several vegetables (Saito et al., 2012; Samsøe-Petersen et al., 2002; Trapp, 2002). Thus, this distinction in *C. pepo* fruits needs to be further studied since zucchini have an edible skin. As to *C. pepo* flowers, little attention has been paid in the literature to OCPs contamination (Donnarumma et al., 2009; Lunney et al., 2004), probably because of its ephemeral character.

Besides, the results obtained in former studies were sometimes acquired from plants cultivated on artificially contaminated soil (Inui et al., 2008; Namiki et al., 2013; Otani et al., 2007) which is not relevant for historical contamination because of soil aging processes inducing lower contaminant bioavailability (Inui et al., 2011; Simonich and Hites, 1996; Trapp and Legind, 2011). In sum, there is a lack of knowledge about the distribution of OCPs in separated organs of plants (roots, stems, leaves, flowers and fruits) (i) at different development stage and (ii) for different contaminant concentration in historically contaminated soils.

This study concerns Dieldrin, an OCP largely used in agriculture between the 1950s and the end of 1970s (Hashimoto, 2005; Jorgenson, 2001) and classified as a Persistent Organic Pollutant (POP) by the Stockholm Convention in 2001. In France, Dieldrin was banned in agriculture in 1972 (INRS, 2007) because of its high toxicity. However, fifty years after its prohibition, Dieldrin is still present in arable soil and continue to contaminate crops, particularly *C. pepo* L. (Namiki et al., 2018, 2015; Saito et al., 2012; Tsiantas et al., 2021), with concentrations potentially exceeding European Maximum Residue Levels (MRL) fixed by regulatory institutions at 50 $\mu g\ kg^{-1}$ (fresh weight, FW) for zucchini (Official Journal of the European Union, 2008).

Considering the above elements, the main objective of this study is to characterize the transfer of Dieldrin from historically contaminated soil to *C. pepo* L. organs (stems, roots, leaves, flowers and fruits) in function of (i) soil concentration and (ii) plant

development. As fruit is the main edible part of *C. pepo* L., Dieldrin distribution in this organ was investigated more thoroughly by discriminating skin and flesh. To our knowledge, this is the first study investigating Dieldrin contamination of all organs of *C. pepo* L. grown on historically contaminated soil.

2. Material and Methods

2.1. Experimental design overview

In this study, three different experiments were performed. In the first one, the objective was to analyse the concentration and distribution of Dieldrin in the different organs (roots, stems, leaves, flowers and fruits) according to Dieldrin concentration in soil. Thus, to control contaminant exposition, the plants were grown in pots with soil presenting 5 levels of contamination and harvested at 90 days. Concerning the second experiment, the objective was to analyse the concentration and distribution of Dieldrin in the different organs (roots, stem, leaves and flowers) according to plant development. To this end, the plants were grown in pots with soil presenting the highest Dieldrin concentration level and harvested at 30, 90 and 140 days of contaminant exposure. In the third one, the objective was to analyse the concentration and distribution of Dieldrin in fruits, discriminating skin and flesh. For this last experiment, fruits were harvested from plants grown in an agricultural field presenting historical Dieldrin contamination.

2.2. Soil preparation for pots experiments

For the first experiment, the gradient of Dieldrin concentration in soil was prepared by mixing two agricultural soils: one historically contaminated with Dieldrin and the other one without Dieldrin contamination (Dieldrin concentration below the Limit of Detection (LD) of 1 µg kg^{-1}) as revealed by preliminary analysis. Both soils presented the same texture (85% sand, 5% silt, 10% clay) and neutral pH (6.7 ± 0.1) but the uncontaminated soil contained more organic matter (14 ± 1%) than the contaminated one (9 ± 1%). For each soil, approximately 300 kg were collected between 0-20 cm depth, roughly sieved (1 cm mesh), homogenised and air-dried on plastic sheets. Then, the two soils were mixed to obtain five levels of Dieldrin concentration, with the following mass proportions (%contaminated-%uncontaminated): 0-100, 30-70, 50-50, 75-25 and 100-0. For each concentration level, five culture pots were filled with 15 kg of homogenised soil mixture, for a total of 25 pots. Three soil samples of approximately 30 g were collected in each pot to measure the Dieldrin concentration. This resulted in the following gradient of Dieldrin concentrations significantly different ($p < 0.001$): < LD, 30 ± 2, 54 ± 3, 83 ± 4 and 145 ± 2 µg kg^{-1}.

For the second experiment aiming at characterizing contamination in the different organs (roots, stems, leaves and flowers) of *C. pepo* L. according to plant development, 10 additional pots were similarly prepared with the fully contaminated (100-0) soil mixture.

Finally, the 35 pots corresponding to both first and second experiment were placed in the agricultural field historically contaminated and buried at half of their height to limit the variations of soil temperature in the pots. Frequent inspections were done to cut off any roots that might emerge from the pot drainage holes.

2.3. Seedling, transplantation, crop maintenance and harvesting

Following local farmers' practices, seeds of the *C. pepo* L. var. 'Allegria' (CLAUSE, France) producing long, cylindrical and shining dark green fruit were sown in 200 mL plastic cups containing uncontaminated potting soil (Bio Motte 20, PROVEEN). After 2 weeks of pre-growth in a greenhouse, the cucurbits were individually transplanted (i) into the 35 culture pots for the two first experiments and (ii) directly in the field historically contaminated by Dieldrin for the third experiment dedicated to the distribution of Dieldrin in skin and flesh of fruits.

Depending on the meteorological conditions, especially the occurrence of rainfall events, the crops were watered two or three times a week with local groundwater presenting Dieldrin concentration below LD. Once a week, the crops were fertilized with an organic fertilizer (Bio-grow, Biobizz®, NPK: 4-3-6) at a concentration of 2 mL per liter of water.

The 25 plants growing on the Dieldrin concentration gradient (first experiment) were harvested 90 days after transplanting. The 10 additional plants (second experiment) growing on 100-0 soil mixture were harvested at 30 days (five plants, just before the production of the first fruit), and 140 days (five plants) after transplanting. When present, the fruits were harvested throughout plant life at marketable size (between 15 and 20 cm long). For both experiments, after harvesting, the *C. pepo* L. were divided into roots, stems, leaves and flowers which were cleaned with tap water to remove any soil particles and dried at 30°C until mass stabilization for biomass determination. Since flowers are renewed frequently during the growth of plants, the masses obtained for this organ correspond to the ones measured at the time of harvest and not the cumulative one. Flowers from the same soil condition were pooled to obtain sufficient mass for analyses.

For the third experiment, five fruits were harvested at marketable size on the plants grown directly in the agricultural field and then lengthwise cut in half. One half of each fruit was kept whole and weighed (FW) while the other half was peeled and skin and flesh weighed separately to obtain the mass proportion of each tissue in the corresponding fruit. After weighing, the Dieldrin concentration in the different tissues (whole fruit for the first half; skin and flesh for the second half) were individually analysed (FW). Dieldrin mass balance between skin and flesh in relation to the total fruit showed a recovery of 98%.

2.4. Dieldrin analysis in soil and *C. pepo* L. organs

For soil, Dieldrin analyses were conducted following the protocol described in Colin et al. (2022). For *C. pepo* L. fruits, each fruit was analysed individually in fresh weight (FW) with the protocol described in Affholder et al. (2022). This protocol was adapted for the other dried organs which were ground to a fine powder with a knife mill (Pulverisette 11, Fritsch). The following grinding cycle was applied: 5 s at 2000 rpm, 10 s at 6000 rpm and finally 10 s at 10000 rpm. Liquid-solid extractions were performed with 5 g of this powder mixed with 10 mL of n-heptane (n-Heptane, 99+%, residues analysis, ACROS Organic, UK) in 50 mL glass flask and agitated during 48 h (Roller 10, IKA™). Supernatant was recovered after 5 min of centrifugation at 1500 rpm and placed in a 2 ml vial. Prior analysis, 50 ng of Phenanthrene d-10 (Restek, France), used as internal standard, was added to the sample. Dieldrin was analysed using Gas Chromatography (7820A, Agilent, USA) coupled with a Mass Spectrometer (5977A, Agilent, USA) system (GC-MS), as described in Colin et al. (2022).

2.5. Data analysis and statistics

All statistical analysis were produced using R software (R Core Team, 2016). Concerning soil, a ANOVA was performed to confirm the difference of Dieldrin concentration between the different soil mixture. For plants, the analysis was conducted discriminating vegetative and reproductive organs considering their different behaviour and the fact these organs were harvested at different growth times. In order to establish a Dieldrin contamination relationship between soil and *C. pepo* L. organs concentration, the Bio-Concentration factors (BCFs) were calculated. They were then used to observe potential variations of Dieldrin accumulation in vegetative organs with plant development. The details of these calculations and analysis are presented hereafter.

Vegetative organs (roots, stems, leaves)

The analysis of amount of Dieldrin (µg) and its repartition (%) (dependent variables) between the vegetative organs and soil concentration (first experiment) or plant development (second experiment) (independent variables) were investigated. To have a complete understanding of the determinism of these two dependent variables, the difference in organ biomass (g, DW), biomass repartition in plant (%) and Dieldrin concentration in organs (µg kg^{-1}, DW) were also analyzed as dependent variables. The statistical approach used aimed at highlighting differences in the dependent variables between (i) different organs (independent variable) and soil contamination (independent variable) in the first experiment and (ii) different organs (independent variable) and plant development (i.e. its whole dry biomass; independent variable) in the second experiment. In all cases, one-way ANOVAs were performed to test the effect of the different independent variables on the variation of the aforementioned dependent variables. In case of significant effect of an independent variable (e.g. type of organ), Tukey posthoc multiple comparisons were performed (e.g. pairwise comparison between all organs). To respect the conditions of applications of linear modelling (normality and homoscedacity of model residuals), proportion data (Dieldrin and biomass repartition) were arcsin transformed before analyses. For other variables (organ biomass, Dieldrin concentration and amount of Dieldrin), values were square-root transformed.

Reproductive organs (flowers and fruits)

In order to compare the results obtained for the fruits with the ones obtained for flowers, the fruits weight and Dieldrin concentration were transformed into DW. Since the *C. pepo* L. fruits contain 95% water (Rana, 2017), the fresh biomass was multiplied by 0.05 and the Dieldrin concentrations divided by 0.05. No statistics were conducted on flowers as there was only one value for each condition (N = 1).

As previously mentioned, the fruits were statistically analysed separately from the other organs because they were harvested at different growth times and not only after 90 days. When several fruits were harvested from the same plant, averaged values were calculated and considered for analysis to avoid pseudo-replications.

One-way ANOVAs were performed to test the variation of fruit biomass (g, DW), Dieldrin concentration (µg kg^{-1}, DW) and amount of Dieldrin (µg) (data square-root transformed) according to soil concentration.

In the third experiment, Dieldrin concentration according to fruit tissues (skin and flesh) was tested with a one-way ANOVA (data log10 transformed).

BCF calculations and use

In order to establish a relationship between Dieldrin concentration in soil and the one in the different *C. pepo* L. organs, the BCFs were determined for each organ of each harvested plant (except for the uncontaminated soil because of dieldrin concentration < LD) of the first experiment. This parameter allows (i) a rapid synthesis of the accumulation of contaminants in the different plant organs and (ii) a comparison of the data with the bibliography, both independently of soil concentration variations. They were calculated as follows (Mattina et al., 2003):

$$BCF_{organ} = C_{organ} / C_{soil} \quad (1)$$

Then, differences of BCFs with Dieldrin concentration in soil and between vegetative organs were tested with a two-way ANOVAs. The variance explained by both factors and their interaction (i.e. their effect size η^2) were calculated with the "effectsize" package in R. The BCFs were square-root transformed to respect the conditions of application of linear modelling.

In order to observe potential variations of dieldrin accumulation in vegetative organs with plant development, the average BCFs calculated for vegetative organs in the first experiment (90 d) were used to predict Dieldrin Amounts (DAs) in vegetative organs of the second experiment (30 and 140 d) using the organ biomass and dieldrin concentration in soil. The DAs were thus calculated as follows:

$$DA_{2^{nd}\ experiment}^{Predicted} = BCF_{1^{st}\ experiment}^{Calculated} \times [Soil\ Dieldrin]_{2^{nd}\ experiment}^{Measured} \times Organ\ biomass_{2^{nd}\ experiment}^{Measured} \quad (2)$$

If the DA predicted is close to the one measured, this would indicate that BCFs varied little with time.

3. Results

3.1. First experiment: distribution of Dieldrin in plants according to soil concentration

Vegetative organs

The Fig.1 presents the results obtained during the first experiment on vegetative organs for plants harvested at 90 d in function of Dieldrin concentration in soil. The total plant biomass significantly decreases from 13.6 ± 0.6 to 7.6 ± 0.7 g with the increase of Dieldrin concentration in soil, mainly due to leave biomass. Indeed, the leaves biomass decreased significantly with increasing soil Dieldrin concentration, from 8.3 ± 0.5 to 3.9 ± 0.5 g (Fig.1-1). A slight significant decrease in biomass was also recorded for the stems (3.6 ± 0.2 to 2.4 ± 0.1 g; Fig.1-1) while no differences ($p = 0.4$) were detected for roots (1.5 ± 0.1 g; Fig.1-1) according to soil concentration. However, considering the respective mass fraction of these different organs, no significant variation ($p = 0.08$) with soil contamination was detected for stems (Fig.1-2), but slight variations in proportions for the roots ($p < 0.01$) and leaves ($p < 0.05$) were noted. Together, these results indicated that plants growing on the 75-25 and 100-0 mixtures were smaller than the others, but showed similar organ mass proportions with leaves (51-61%) > stems (27-32%) > roots (12-17%).

The concentration of Dieldrin in vegetative organs relative to soil concentration is presented in Fig.1-3. The concentration of Dieldrin increased significantly with soil concentration and was highest in stems, followed by roots and then leaves. The corresponding concentrations ranged from 114 ± 9 to 11345 ± 598 µg kg^{-1} (DW) in stems, from 163 ± 15 to 7017 ± 459 µg kg^{-1} (DW) in roots and from 175 ± 20 to 2329 ± 291 µg kg^{-1} (DW) in leaves for the uncontaminated and the fully contaminated soil, respectively.

The Fig.1-4 presents the amount of Dieldrin accumulated in each vegetative organ (the product of organ biomass (Fig.1-1) and Dieldrin concentration in the organs (Fig.1-3)) according to soil concentration. As the biomass of each organ was approximately constant with soil contamination, the amount of Dieldrin followed the same pattern than Dieldrin concentration in the different organs, increasing with soil contamination. On average per plant, the amount of Dieldrin increased from 0.4 ± 0.1 to 30.6 ± 2.7 µg for stems, from 0.3 ± 0.1 to 10.2 ± 1.0 µg for roots, and from 1.5 ± 0.2 to 10.8 ± 1.6 µg for leaves.

Finally, Fig.1-5 shows the repartition of Dieldrin mass between the vegetative organs as a function of soil concentrations. The mass distribution of Dieldrin for plants growing on all contaminated soil mixtures had similar pattern with stems > leaves > roots. In contrast, plants growing on the uncontaminated soil showed another distribution pattern, with leaves being the organ with the highest amount of Dieldrin (which remains low, cf. Fig.1-4). Leaves represented 68 ± 3% of vegetative organs contamination for uncontaminated soil and significantly decreased to 27 ± 2% for contaminated soils. Concerning the proportion of Dieldrin in stems, it accounted for 20± 2% of Dieldrine contamination in plant for uncontaminated soil and significantly increased until 59 ± 3% for most contaminated soils. Roots showed less variation and accounted for 13 ± 2% and 22 ± 1% of Dieldrin contamination in vegetative organs. Overall, Dieldrin was mainly (80%) located in the aerial vegetative organs (stems, leaves) of plants, independently of soil concentration.

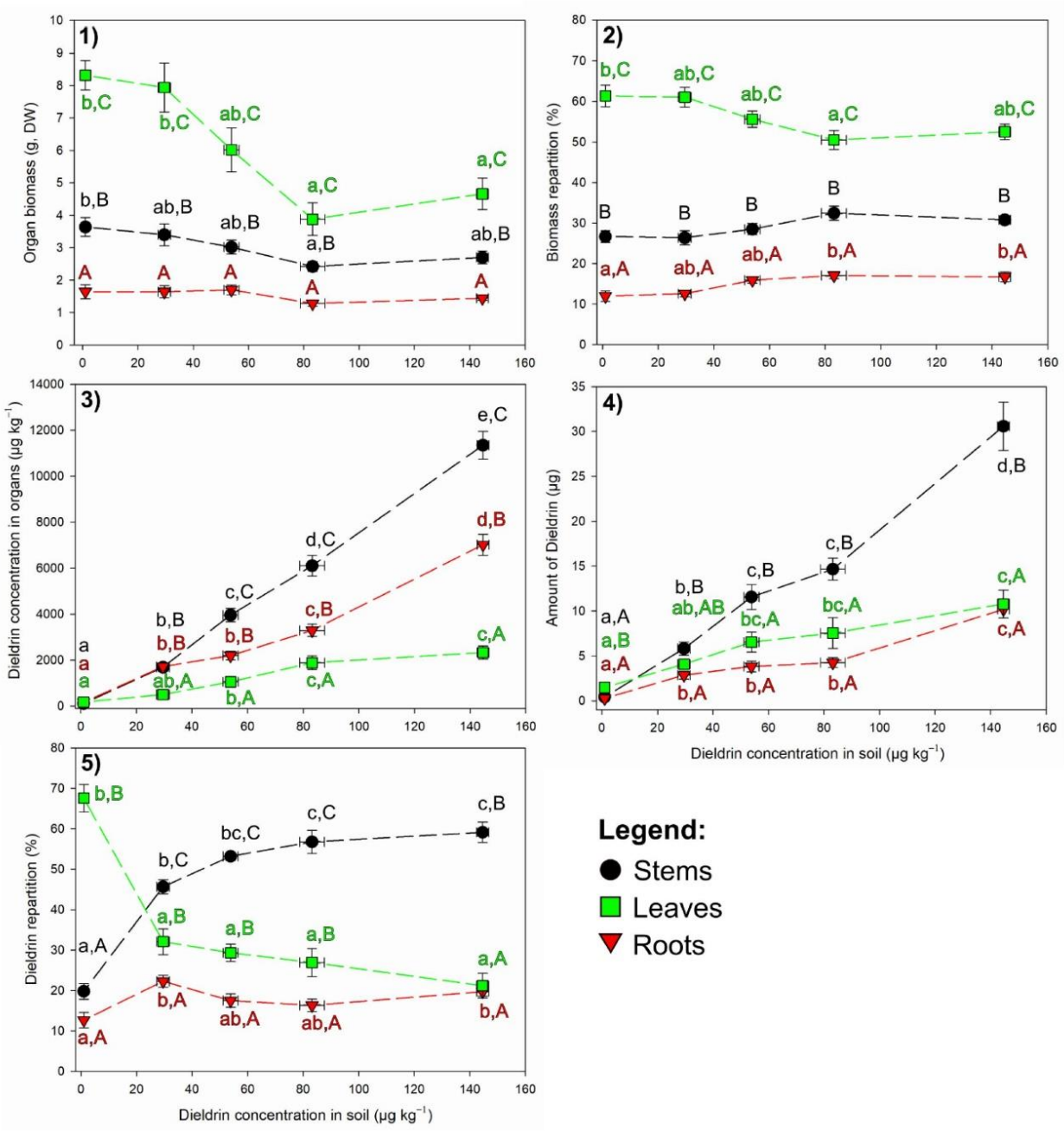


Fig.1. Results of contamination gradient experiment for vegetative organs according to soil concentration: 1) Biomass of the different organs (g, DW); 2) Biomass repartition between the different organs (organ mass fractions in %); 3) Dieldrin concentration in the different organs (µg kg^{-1}); 4) Amount of Dieldrin (µg) and; 5) Dieldrin repartition (%). For each organ, different lowercase letters indicate significant difference according to soil concentration. For a same Dieldrin concentration in soil, different uppercase letters indicate significant difference between organs (one-way ANOVA followed by Tukey's posthoc multiple comparisons). Note that to respect the conditions of application of linear modelling, % data were arcsin transformed (panel 2 and 5) and other values were square-root transformed (panel 1, 3 and 4) before analysis. Error bars correspond to the standard error of the mean (N = 5). Dashed lines ease the visualisation of the evolution of the different variables analysed with increasing soil contamination.

Reproductive organs

The Fig.2 presents the results obtained with the first experiment on reproductive organs for plants harvested at 90 d in function of Dieldrin concentration in soil. During this period, 3 to 6 fruits were harvested for each concentration level, leading to a total of 24 fruits harvested for the first experiment. The Fig.2-1 shows that biomasses were not significantly different ($p = 0.62$) for fruits according to soil concentration with an average biomass of 11 ± 1 g (DW) per fruit. This is directly related to the fruit harvest criteria. Concerning flowers, the biomasses harvested at 90 d were between 0.1 and 0.3 g (DW).

The concentration of Dieldrin increased significantly in the reproductive organs with increasing soil concentration, and stabilised when the soil concentration was equal or higher than 54 µg kg^{-1} (Fig.2-2). The Dieldrin concentration ranged from 198 ± 3 to 727 ± 131 µg kg^{-1} (DW) in fruits and from 218 to 1085 µg kg^{-1} (DW) in flowers.

As a result, the amount of Dieldrin in fruits increased and then stabilized according to soil concentration (Fig.2-3), with 2.4 ± 0.6 µg of Dieldrin (uncontaminated soil) and up to 6.8 ± 1.3 µg for fruits growing on soil with a concentration of 54 µg kg^{-1} or higher. The amount of Dieldrin in flowers were very low, between 0.1 and 0.2 µg.

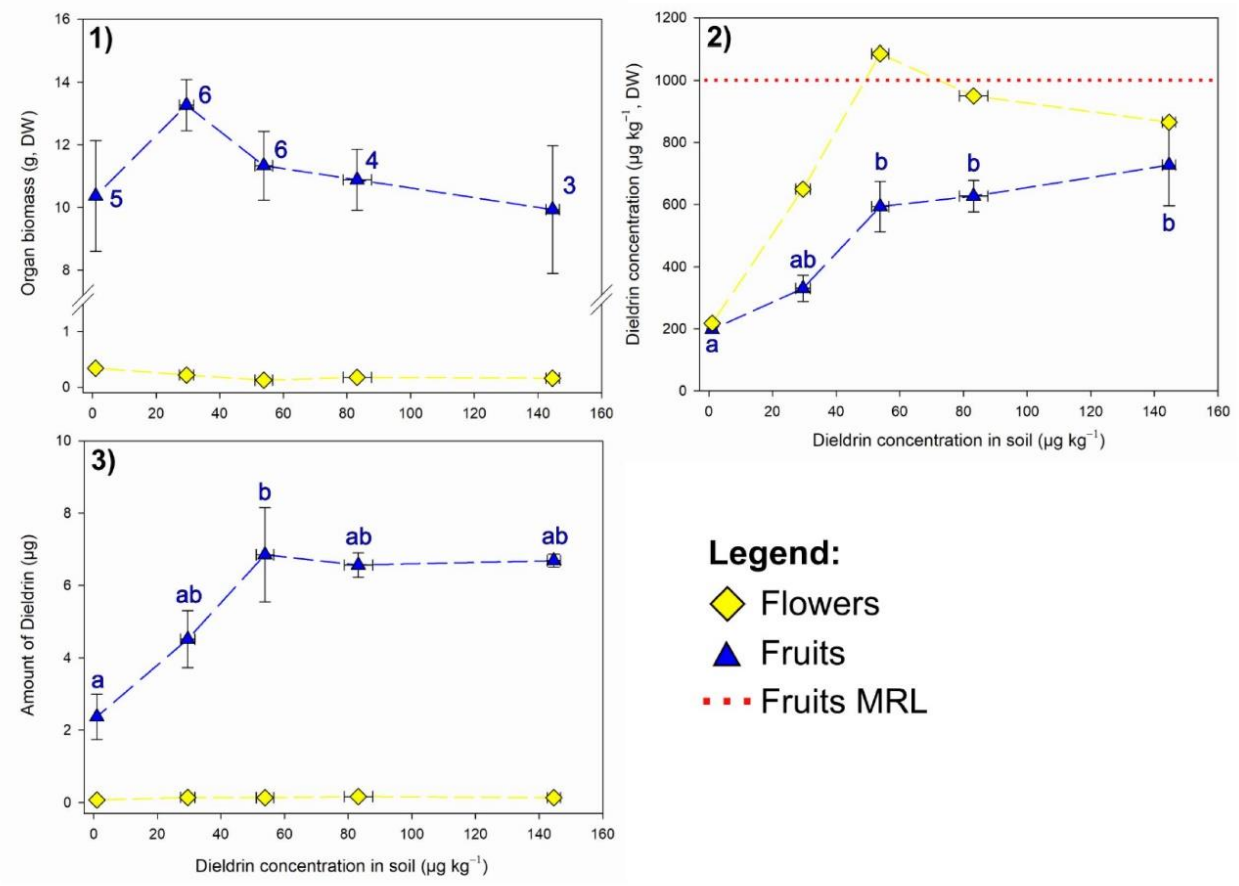


Fig.2. Results of contamination gradient experiment for reproductive organs according to soil concentration:1) Biomass (g; DW); 2) Dieldrin concentration (µg kg^{-1}, DW) and; 3) Amount of Dieldrin (µg). Data were analysed by one-way ANOVA after square-root transformation and followed by Tukey's multiple comparisons. Different lowercase letters indicate significant difference according to soil concentration. Error bars correspond to the standard error of the mean. The number of harvested fruits per soil mixture is indicated in fruit biomass graphic. No statistics were conducted for flowers (N = 1). Dashed lines ease the visualisation of the evolution of the different variables analysed with increasing soil contamination. Red dotted line indicated the current MRL for dieldrin (50 µg kg^{-1} in FW, calculated at 1000 µg kg^{-1} in DW).

BCF of *C. pepo* L. 'Allegria'

The BCFs of the different organs of *C. pepo* L. 'Allegria' according to soil concentration are presented in Fig.3. Concerning the vegetative organs (roots, stems and leaves - Fig.3-1), the two-way ANOVA (testing the effect of organ type, soil contamination level and their interaction) showed that BCF variation was first explained by the organ type ($\eta^2 = 0.85$, $F = 214.8$; $p < 0.001$) with a mean of 70 ± 3 for stems, 47 ± 2 for roots and 19 ± 1 for leaves. Additionally, a second much less important source of variation for BCFs value was the significant interaction between the type of organ and contamination level ($\eta^2 = 0.06$, $F = 5.0$; $p < 0.001$). It is due to the increase of BCFs values with soil concentration for stems, but not for the other vegetative organs.

Concerning the BCFs of the reproductive organs (flowers and fruits, Fig.2-2), it decreased with increasing soil concentration, reflecting the stabilisation of the concentration in these organs when the soil concentration exceeded 54 µg kg^{-1}. Thus, no averaged BCF was calculated for these organs.

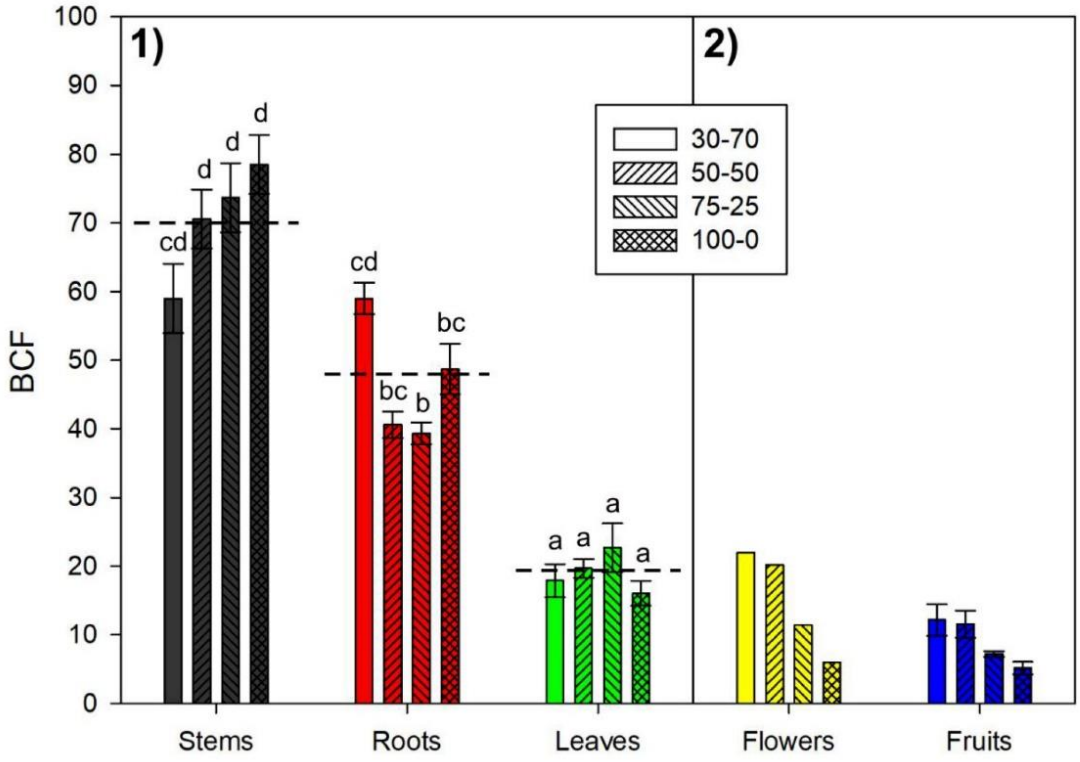


Fig.3. BCFs calculated for 1) Vegetative organs and 2) Reproductive organs. Means ± standard error of the mean are shown (N = 5). Data for vegetative organs were analysed by two-way ANOVA (organ type, soil concentration level) after square-root transformation. The interaction between the two factors being significant, Tukey's multiple comparisons were performed between all combinations of factors. Different lowercase letters indicate significant differences between different groups of BCF values. Long-dashed lines indicate average BCF value for each organ. For fruits, means ± standard error of the mean are shown (3 ≤ N ≤ 6). No statistics were conducted for flowers (N = 1) or fruits

3.2. Second experiment: distribution of Dieldrin in plants according to their development.

The Fig.4 presents the results obtained with the second experiment on vegetative organs for plants grown in pots with soil presenting the highest Dieldrin concentration level and harvested at 30, 90 and 140 d. Rationally, the biomasses (DW) of vegetative organs of *C. pepo* L. 'Allegria' increased significantly with plant development (Fig.4-1). These biomasses were between 2.8 ± 0.5 and 11.6 ± 0.7 g for leaves, 0.4 ± 0.1 and 3.7 ± 0.1 g for stems, 0.7 ± 0.1 and 2.1 ± 0.1 g for roots.

The Fig.4-2 shows that organ mass fractions during the life of the plant were organized as follows: leaves > stems > roots > flowers, except for small plants harvested at 30 days for which root fractions were higher than stem fractions. Note that leaves mass fraction showed a minimum ($52 \pm 2\%$) after 90 days of growth and reversely, stem mass fractions showed a maximum ($31 \pm 1\%$) after 90 days of growth. The proportion of roots significantly decreased from 18 ± 1 to $12 \pm 1\%$ during plant development.

The Dieldrin concentration (µg kg^{-1}, DW) in organs in function of plant development is presented in Fig.4-3. The concentration of Dieldrin was always higher in stems (overall mean of 10614 ± 596 µg kg^{-1}) followed by roots (overall mean of 4455 ± 326 µg kg^{-1}), leaves (overall mean of 2671 ± 228 µg kg^{-1}) and finally flowers (overall mean of 1302 ± 405 µg kg^{-1}). Dieldrin concentration in leaves did not present any significant evolution ($p = 0.50$) with plant development. In stems, Dieldrin concentration increased significantly from 5970 ± 765 µg kg^{-1} to a stabilised concentration of 11233 ± 478 µg kg^{-1} after 90 days. The concentration of Dieldrin in roots was significantly higher after 90 days (7017 ± 459 µg kg^{-1}) than after 30 and 140 days (3743 ± 166 µg kg^{-1}).

The amount of Dieldrin in each organ, which is the product of Fig.4-1 and Fig.4-3, is shown in Fig.4-4. It increased significantly for leaves and stems during plant development from 7.8 ± 0.9 to 29.6 ± 5.1 and 2.3 ± 0.4 to 41.2 ± 2.5 µg, respectively. For roots, Dieldrin amount increased significantly from 2.8 ± 0.4 to 10.2 ± 1.0 µg for plants harvested at 30 and 90 days, and then stabilized between 90 and 140 days.

Finally, the Dieldrin repartition in the vegetative organs with plant development is presented in Fig.4-5. At 30 days, leaves were the higher contributor (62 ± 2%) of Dieldrin compared to roots (22 ± 2%) and stems (17 ± 1%). However, at 90 and 140 days of growth, stems became the most Dieldrin-accumulating vegetative organ (59 ± 3 and 55 ± 3%, respectively), followed by leaves (21 ± 3 and 35 ± 4%, respectively) and finally roots (22 ± 2 and 10 ± 1%, respectively). Overall, during all the experiments, Dieldrin was mainly (80%) accumulated in the aerial vegetative organs of the plants, with the leaves being the most accumulating organ for small plants (30 days) and the stems for bigger plants (90 and 140 days).

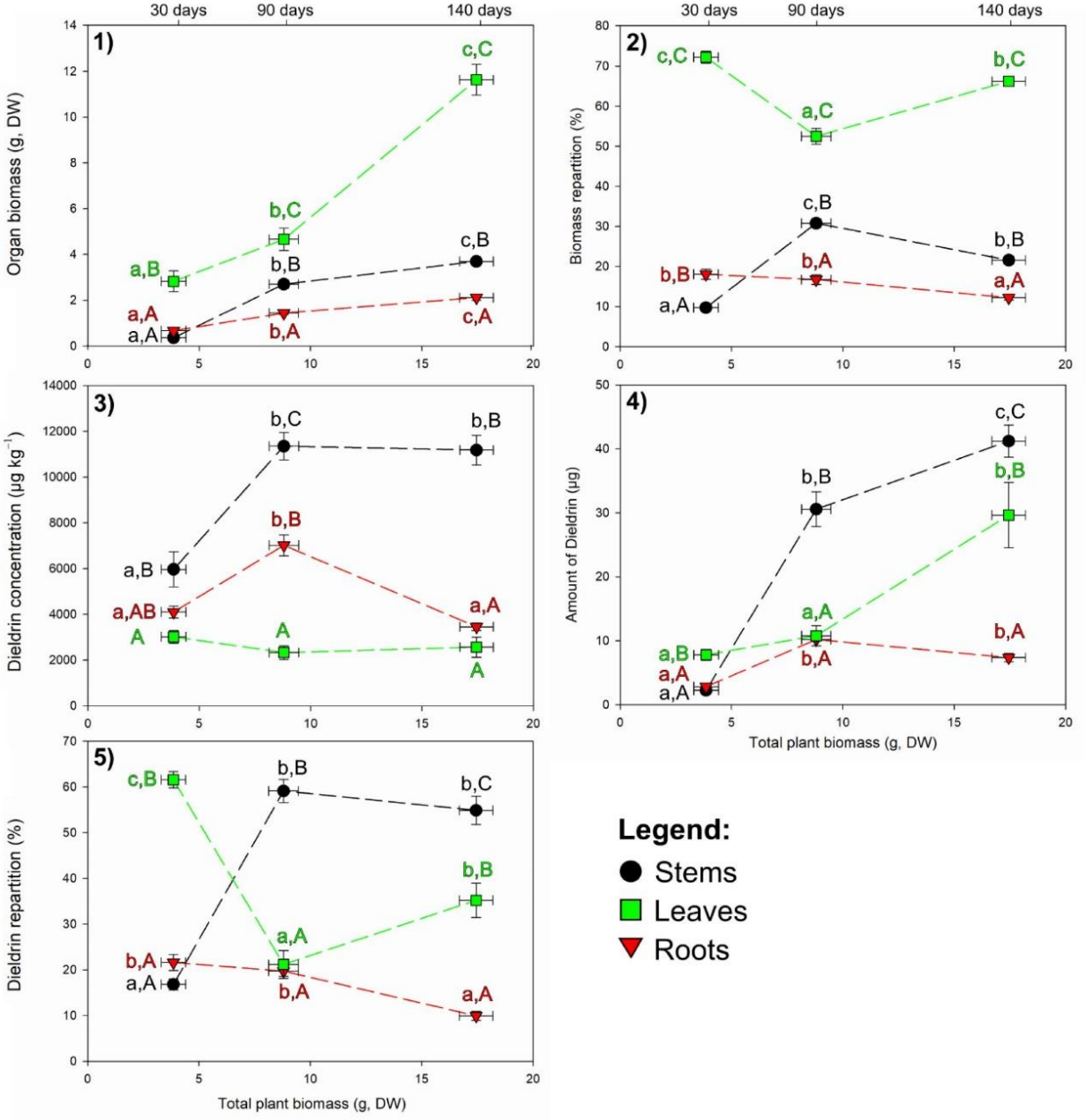


Fig.4. Results of plant development experiment for vegetative organs: 1) Biomass of the different organs (g, DW); 2) Biomass repartition between the different organs (organ mass fractions in %); 3) Dieldrin concentration in the different organs (µg kg^{-1}); 4) Amount of Dieldrin (µg) and; 5) Dieldrin repartition (%) in the different organs. For each organ, different lowercase letters indicate significant difference between plant of different mass (Tukey's multiple comparisons). For plants harvested at the same date and having similar mass, different uppercase letters indicate significant difference between organs (Tukey's multiple comparisons). Note that to respect the conditions of application of linear modelling, % data were arcsin transformed (panel 2 and 5) and other values were square root transformed (panel 1, 3 and 4) before analysis. Error bars correspond to the standard error of the mean (N = 5). Dashed lines ease the visualisation of the evolution of the different variables analysed with increasing plant size.

The Fig.5 presents the DA measured in the vegetative organs of plants (Fig.4-4) from the second experiment (influence of plant development) against calculated ones (eq.2) using the Dieldrin concentration in soil, the organ biomasses (Fig.4-1) and their associated averaged BCF (Fig.3) obtained in first experiment (influence of Dieldrin concentration in soil). Except for the roots of plants grown during 140 d, the values are well distributed along 1:1 axis indicating that predicted DA for plants harvested at each growth period were similar to calculated ones. This demonstrates the possibility to predict with more than 90% of accuracy the amount of Dieldrin extracted by the vegetative organs (especially shoots) of *C. pepo* L. 'Allegria' after 30 d of growth or more, knowing the Dieldrin concentration in soil and the organs biomasses. This is directly related to the fact that (i) 85% of each organ BCF value is explained by organ type and (ii) within the remaining 15% of variations, 40% are explained by the interactions between each organ and the Dieldrin concentration in soil.

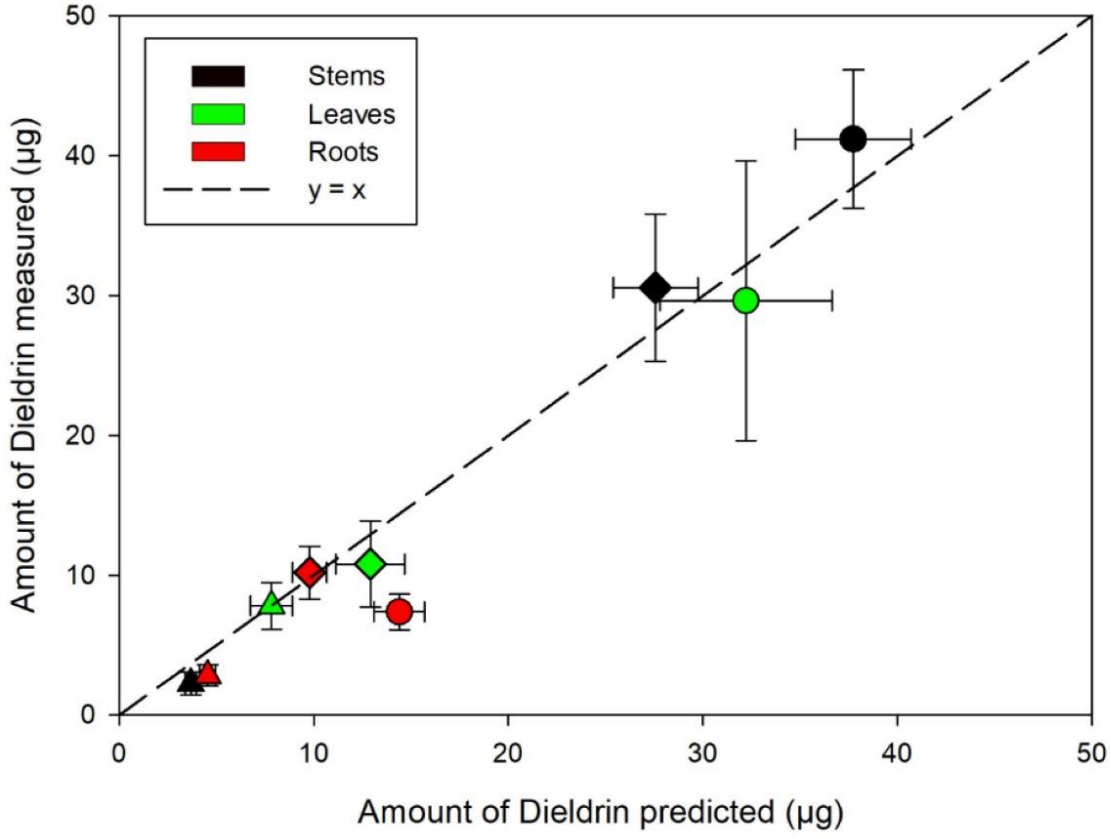


Fig.5. Comparison of Dieldrin amount measured in vegetative organs at different plant development (▲: 30 days; ◆: 90 days and ●: 140 days) and the one predicted with average BCFs of each organ (calculated in the first experiment), organ harvested biomass and dieldrin concentration in soil. Error bars correspond to the 95% confidence interval. Dashed line indicate the 1:1 axis.

3.3. Dieldrin distribution in skin and flesh of fruits

The Fig.6-1 presents the Dieldrin concentration measured in the different fruit tissues of *C. pepo* L. 'Allegria', with a mean of 23 ± 9, 110 ± 8 and 7 ± 2 µg kg^{-1} (FW), for fruit, skin and flesh, respectively. The biomass repartition of skin and flesh in the whole fruit is presented in Fig.6-2, showing that flesh represented 83 ± 1% of the fruit biomass and the skin the remaining 17 ± 1%. However, as the skin was more contaminated than flesh, the Dieldrin repartition was higher in the skin (77 ± 5%) of the fruit than in the flesh (23 ± 5%) (Fig.6-3).

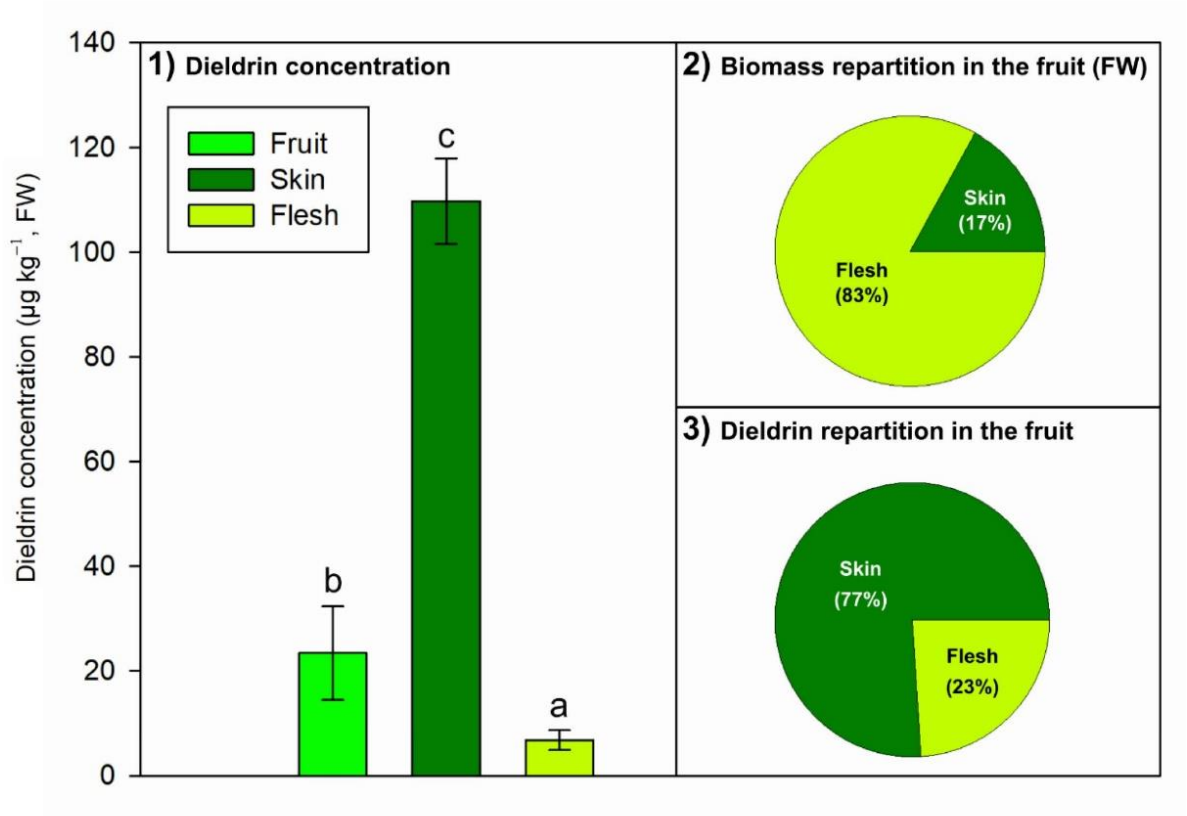


Fig.6. Distribution of Dieldrin in flesh and skin of C. pepo 'Allegria' fruit: 1) Dieldrin concentration (µg kg^{-1}, FW) in the fruit, its flesh and skin; 2) Biomass (FW) reparation between flesh and skin in fruit and 3) Dieldrin repartition between flesh and skin in the fruit. The different letters indicate significant difference between tissues (Tukey's multiple comparisons), data log10 transformed. Error bars correspond to the standard error of the mean (N = 5).

4. Discussion

4.1. Concentration of OCPs in *C. pepo* organs according to soil concentration

Even when grown on the uncontamined soil, all organs of *C. pepo* L. 'Allegria' showed a low but quantifiable Dieldrin concentrations (Fig.1-3 and Fig.2-2), with approximately the same value between the five organs (114 to 218 µg kg^{-1}). Mattina et al. (2004) and Lee et al. (2003) observed the same phenomenon for *C. pepo* L. 'Black Beauty' grown on uncontaminated soil (< 5 µg kg^{-1}, their LD), with leaves, stems, fruits and roots containing 40, 105, 140 and 380 µg kg^{-1} (DW) of Chlordanes, respectively. This was explained by aerial transfer which could have contaminated the plant growing on uncontaminated soil. Here, the aerial contamination could be involved too, since the pots were placed on the contaminated field. Thus, the volatilisation and deposition of Dieldrin might have occurred on aerial part, especially on *C. pepo* leaves considering their large surface (Kvesitadze et al., 2015; Lunney et al., 2004; Mattina et al., 2000). However, in this study, the pots were buried. Even if high precautions have been taken, a slight absorption of Dieldrin from the surrounding soil by roots produced between two inspections cannot be totally excluded. Nonetheless, the proportion of contamination by aerial or root uptake (outside the pots) was not quantifiable, but whatever the source, it was negligible.

Contrary to the vegetative organs showing an increase of contamination with Dieldrin concentration in soil, flowers and fruits responded differently to the Dieldrin contamination. Indeed, they showed a stabilisation of Dieldrin concentration when the soil concentration was equal or higher than 54 µg kg^{-1}, highlighting a different behaviour between vegetative and reproductive organs. Since the latter are the furthest from the uptake source: the roots (Whitfield Åslund et al., 2010), Dieldrin may have been bound to different molecules in other organs before reaching the fruits and flowers. Additionally, reproductive organs are mainly fed by phloem sap (Kvesitadze et al., 2015; White, 2011) which should not contain contaminants compared to xylem sap, except in case of aerial contamination where contaminants might pass through the phloem (Kvesitadze et al., 2015; Lee et al., 2003; Trapp and Legind, 2011).

The BCFs calculated in this study were very high compared to those found in *C. pepo* in the literature. Indeed, the highest BCFs found in the literature concerned Dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE) with 23 for roots and 20 for stems in *C. pepo* L. 'Raven' and 'Costata', respectively (Chhikara et al., 2010; Eevers et al., 2018) compared to 47 and 70 for roots and stems respectively, in this study.

First of all, the extraction methods used for the quantification of OCPs in soils were not the same between the studies. This has prime influence on the BCF values reported. On the other hand, these differences may be explained by (i) the root exudates quantity and/or quality of the 'Allegria' cultivar which could be more efficient in desorbing Dieldrin from soil particles and/or solubilising it, leading to a greater absorption capacity (no studies have been identified), or (ii) the production of different quantity and/or quality of MLPs by different cultivars, inducing different capacity of transfer to shoots. Another explanation could be related to the type of molecule studied as roots exudates or MLPs which have different affinities for certain molecules (Fujita et al., 2020). Thus, Dieldrin might be more easily bound than other OCPs, inducing a higher accumulation in the different plant organs. As presented by Mattina et al. (2006), the uptake and translocation of OCPs in xylem sap of *C. pepo* seems to be dependent of the cultivar and the OCPs properties such as molecular mass and hydrophobicity (Zhang et al., 2017).

Furthermore, the BCF ranking of different OCPs and *C. pepo* cultivars commonly found in the literature showed the following order: roots > stems > leaves > fruit (Chhikara et al., 2010; Isleyen et al., 2013; Kelsey et al., 2006; Mattina et al., 2000; White et al., 2006a, 2006c, 2003b). Here, BCF were ordered as follows: stems > roots > leaves > flowers > fruit. The higher BCF for stems than for roots identified here was reported only once for Chlordecone in *C. pepo* L. 'F1 Darky' by Clostre et al. (2014). The result of the present study suggested that *C. pepo* L. 'Allegria' were able to translocate Dieldrin from the roots to the stems to a larger extent and to store it there. Even if the underlying mechanisms have not been studied here, some hypotheses can be proposed: (i) since the contamination transits from the roots to the stems through xylem vessels (Fujita and Inui, 2021a; Garvin et al., 2015; Murano et al., 2010a), a difference in chemical composition in roots and stems cell walls (e.g. suberin, Chen and Schnoor (2009)), due to their transport and support function, may involve a higher affinity for Dieldrin; (ii) MLPs can be different between organs (Goto et al., 2019) and thus may not bind or unload Dieldrin in the same way and (iii) MLPs binding Dieldrin may have specific function in stems and/or be more present in this organ, involving higher accumulation of Dieldrin in this organ and conducting thus to a residual amount translocated to the leaves (Goto et al., 2019). As the role of MLPs is largely suggested by the literature, further research dosing MLPs in the different organs and cultivars of *C. pepo* L. are required to identify their potential influence on the distribution of Dieldrin and other OCPs in Cucurbits.

4.2. Distribution of OCPs in *C. pepo* organs according to plant growth.

In this study, the concentration of Dieldrin in the roots was twice higher after 90 days than after 30 and 140 days, while other studies showed a constant decrease in root concentration as a function of plant growth with other OCs and *C. pepo* cultivars (Kelsey et al., 2006; Low et al., 2010; White et al., 2006a). This could be related to (i) a peak in root exudate production which could occurred after 30 d, increasing Dieldrin absorption as presented by White et al. (2006a), (ii) the quality and quantity of roots changing with time, with thick (older) roots of *C. pepo* L. being less contaminated than fine (younger) roots (Wang et al., 2004). Since it can be assumed that no degradation of OCPs in *C. pepo* roots happens, the latter could be linked to (i) dilution phenomena occurring while roots become thicker, (ii) the transfer of OCPs absorbed by roots to aerial parts while (iii) local soil source depletion regarding contaminant and/or (iv) the modification, with ageing, of root water and nutrient uptake and/or the degeneration of individual cell layers inducing the decrease of contaminant uptake and/or release of the contaminant back to soil (Bingham, 2007; Eissenstat et al., 2000; Liu et al., 2019; Schneider and Lynch, 2018).

The distribution of Dieldrin in vegetative organs during plant development varied, but these variations are mainly due to the greater fluctuation in organ biomass during growth (e.g. 10-fold for stems between 30 and 140 days) than to the variation in concentrations (only 2-fold). Other studies have found the same trend showing greater concentration of OCPs in roots than others organs but the biomass of roots were very low compared to other organ conducting to a higher or equal amount of OCPs in aerial part (Namiki et al., 2013; Wang et al., 2004; White, 2002). Thus, variations in the concentration of Dieldrin (and other OCPs) seem to have less impact (as they are lower) than variations in organ biomass in the final distribution of contamination in the plant.

The first experiment provided BCFs, which can be considered constant regarding soil concentration in the vegetative organs (Fig.3-1). Furthermore, the results in Fig.5 showed that it is also constant regarding growth period since it is possible to predict the amounts of Dieldrin in the vegetative organs of *C. pepo* L. at different times of growth by knowing the BCFs and biomasses. This means that BCFs of *C. pepo* L. organs can be compared at any time (> 30 d) during plant growth and that the mechanisms of Dieldrin uptake in the plant are passive. This uptake must depend on the upward flow of xylem in the plant and thus on the transpiration flow (Briggs et al., 1982; Namiki et al., 2015).

Being able to predict the amount of OCPs in plants by knowing their BCF and biomass could be an asset for phytoremediation purposes. The results presented here highlight the need of conditions that favor the development of the aerial biomass (Low et al., 2010) of stem and leaves to extract a maximum of Dieldrin in aerial parts. This is required to avoid the recovery of roots which represent only a small

quantity of Dieldrin in the plant (<20%, Fig.1-5). It is however necessary to test other varieties in order to select the most accumulative cultivars or those producing the highest biomass of aerial organs.

4.3. Distribution of OCPs in skin and flesh of fruits

The concentration of Dieldrin in the skin of *C. pepo* L. 'Allegria' was about 17 times higher than in the flesh and about 5 times higher than the average concentration in the whole fruit. This result was in accordance with those presented by Saito et al. (2012), which showed that Dieldrin concentration (FW) was 3 times higher (about 60 µg kg^{-1}, FW) in the skin than in the flesh (about 20 µg kg^{-1}, FW) of *C. pepo* L. 'Black Tosca'. The same trend was also shown for Chlordane and DDE with higher concentration in the skin than in the flesh of *C. pepo* L. 'Raven' (Mattina et al., 2000, 2002; White, 2001).The higher concentration of Dieldrin in the skin than in the flesh of *C. pepo* L. might be due to (i) a potentially greater proportion of xylem vessels in skin than in flesh or (ii) their chemical composition since the skin contains more lipids and carotenoids than flesh (Del Río-Celestino et al., 2012; Salehi et al., 2019).The differences between studies could be explained, as for the other organs, by OCPs properties and the cultivar studied (Affholder et al., 2022). In the fruit, the skin was the tissue most contaminated with Dieldrin, which is in agreement with previous studies on other OCPs, and that it stored 77% of the total Dieldrin contamination of the fruit, it could be recommended to peel zucchinis in areas where soil contamination with OCPs is suspected.

5. Conclusion

This study showed that the *C. pepo* L. variety 'Allegria' was able to absorb, translocate and accumulate Dieldrin from historically contaminated agricultural soil. The experiment dealing with a Dieldrin concentration gradient in the soil showed that the concentrations in vegetative organs (stems, roots and leaves) increased almost constantly with those in the soil indicating a passive mechanism of Dieldrin uptake. This observation also allowed the determination, per organ, of an average BCF which was shown to be constant during most of the plant development stage. These BCF would therefore allow to predict the amount of Dieldrin in the vegetative organs by knowing the biomass and soil concentration. The results also highlighted that the distribution of Dieldrin amount in the vegetative organs depended on their concentration and biomass, the latter being the most important.

The reproductive organs (fruits and flowers) did not behave the same way. Indeed, for fruits and flowers, the results showed an increase of Dieldrin concentration with soil contamination level; followed by a plateau appearing for soil concentrations above 50 µg kg^{-1} of Dieldrin. Finally, this study showed that the distribution of Dieldrin is not homogeneous in fruit, with most (77%) of the Dieldrin amount contained in the skin.

These results provide important advices for food safety while enhancing phytomanagement processes for Dieldrin contamination using zucchini: (i) favoring the production of stems and leaves biomass would permit to maximize the extraction of the contamination and avoid the need to recover roots and (ii) peeling zucchinis is recommended before human consumption when soil contamination is suspected.

Acknowledgments

The authors of this study are thankful to Bordeaux Metropole which financially supported this work. The authors would like to warmly thank the farmer who participated in the experiments by hosting the trials on his field.

References

Al-Nasir, F.M., Jiries, A.G., Al-Rabadi, G.J., Alu'datt, M.H., Tranchant, C.C., Al-Dalain, S.A., Alrabadi, N., Madanat, O.Y., Al-Dmour, R.S., 2020. Determination of pesticide residues in selected citrus fruits and vegetables cultivated in the Jordan Valley. Lwt 123, 109005. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.109005

Bingham, I.J., 2007. Quantifying the presence and absence of turgor for the spatial characterization of cortical senescence in roots of Triticum aestivum (Poaceae). Am. J. Bot. 94, 2054–2058. https://doi.org/10.3732/ajb.94.12.2054

Briggs, G.G., Bromilow, R.H., Evans, A.A., 1982. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. Pestic. Sci. 13, 495–504. https://doi.org/10.1002/ps.2780130506

Chen, B., Schnoor, J.L., 2009. Role of suberin, suberan, and hemicellulose in phenanthrene sorption by root tissue fractions of switchgrass (Panicum virgatum) seedlings. Environ. Sci. Technol. 43, 4130–4136. https://doi.org/10.1021/es803510u

Chhikara, S., Paulose, B., White, J.C., Dhankher, O.P., 2010. Understanding the physiological and molecular mechanism of persistent organic pollutant uptake and detoxification in cucurbit species (zucchini and squash). Environ. Sci. Technol. 44, 7295–7301.

https://doi.org/10.1021/es100116t

Clostre, F., Letourmy, P., Turpin, B., Carles, C., Lesueur-Jannoyer, M., 2014. Soil type and growing conditions influence uptake and translocation of organochlorine (chlordecone) by cucurbitaceae species. Water. Air. Soil Pollut. 225. https://doi.org/10.1007/s11270-014-2153-0

Colin, F., Cohen, G.J. V, Delerue, F., Chéry, P., Atteia, O., 2022. Status of Dieldrin in vegetable growing soils across a peri-urban agricultural area according to an adapted sampling strategy. Environ. Pollut. 295, 118666. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118666

Del Río-Celestino, M., Gómez, P., Villatoro-Pulido, M., Moya, M., Domínguez-Pérez, I., Martínez-Valdivieso, D., Font, R., Muñoz Serrano, A., Alonso-Moraga, A., 2012. Quantification of carotenoids in zucchini (Cucurbita pepo L. subsp. pepo) cultivars cultivated in Almeria by liquid chromatography. Acta Hortic. 939, 183–187. https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2012.939.23

Donnarumma, L., Pompi, V., Faraci, A., Conte, E., 2009. Dieldrin uptake by vegetable crops grown in contaminated soils. J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes 44, 449–454. https://doi.org/10.1080/03601230902935113

Eevers, N., Hawthorne, J.R., White, J.C., Vangronsveld, J., Weyens, N., 2018. Endophyte-enhanced phytoremediation of DDE-contaminated using Cucurbita pepo: A field trial. Int. J. Phytoremediation 20, 301–310. https://doi.org/10.1080/15226514.2017.1377150

Eissenstat, D.M., Wells, C.E., Yanai, R.D., Whitbeck, J.L., 2000. Building roots in a changing environment: Implications for root longevity. New Phytol. 147, 33–42. https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2000.00686.x

Fujita, K., Inui, H., 2021a. How does the Cucurbitaceae family take up organic pollutants (POPs, PAHs, and PPCPs)? Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 20, 751–779. https://doi.org/10.1007/s11157-021-09578-w

Fujita, K., Inui, H., 2021b. Review: Biological functions of major latex-like proteins in plants. Plant Sci. 306, 110856. https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2021.110856

Fujita, K., Kondoh, Y., Honda, K., Haga, Y., Osada, H., Matsumura, C., Inui, H., 2020. Pesticide treatment reduces hydrophobic pollutant contamination in Cucurbita pepo through competitive binding to major latex-like proteins. Environ. Pollut. 266, 115179. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115179

Gao, Y., Zhu, L., 2004. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils. Chemosphere 55, 1169–1178. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.037

Garvin, N., Doucette, W.J., White, J.C., 2015. Investigating differences in the root to shoot transfer and xylem sap solubility of organic compounds between zucchini, squash and soybean using a pressure chamber method. Chemosphere 130, 98–102. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.075

Goto, J., Iwabuchi, A., Yoshihara, R., Kodama, N., Matsui, T., Hirota, M., Eun, H., Inui, H., 2019. Uptake mechanisms of polychlorinated biphenyls in Cucurbita pepo via xylem sap containing major latex-like proteins. Environ. Exp. Bot. 162, 399–405. https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2019.03.019

Hashimoto, Y., 2005. Dieldrin residue in the soil and cucumber from agricultural field in Tokyo. J. Pestic. Sci. 30, 397–402. https://doi.org/10.1584/jpestics.30.397

INRS, 2007. Fiche toxicologique Dieldrine.

Inui, H., Sawada, M., Goto, J., Yamazaki, K., Kodama, N., Tsuruta, H., Eun, H., 2013. A major latex-like protein is a key factor in crop contamination by persistent organic pollutants. Plant Physiol. 161, 2128–2135. https://doi.org/10.1104/pp.112.213645

Inui, H., Wakai, T., Gion, K., Kim, Y.S., Eun, H., 2008. Differential uptake for dioxin-like compounds by zucchini subspecies. Chemosphere 73, 1602–1607. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.013

Inui, H., Wakai, T., Gion, K., Yamazaki, K., Kim, Y.S., Eun, H., 2011. Congener specificity in the accumulation of dioxins and dioxin-like compounds in Zucchini plants grown hydroponically. Biosci. Biotechnol. Biochem. 75, 705–710. https://doi.org/10.1271/bbb.100833

Isleyen, M., Sevim, P., 2012. Accumulation of weathered p,p′-DDE in xylem sap of grafted watermelon. Int. J. Phytoremediation 14,

403–414. https://doi.org/10.1080/15226514.2011.620655

Isleyen, M., Sevim, P., Hawthorne, J., Berger, W., White, J.C., 2013. Inheritance Profile of Weathered Chlordane and P,P′-DDTs Accumulation by cucurbita pepo hybrids. Int. J. Phytoremediation 15, 861–876. https://doi.org/10.1080/15226514.2012.760519

Isleyen, M., Sevim, P., White, J.C., 2012. Accumulation of weathered p,p'-DDTs in hybridized Cucurbita pepo cultivars. Environ. Toxicol. Chem. 31, 1699–1704. https://doi.org/10.1002/etc.1887

Iwabuchi, A., Katte, N., Suwa, M., Goto, J., Inui, H., 2020. Factors regulating the differential uptake of persistent organic pollutants in cucurbits and non-cucurbits. J. Plant Physiol. 245, 153094. https://doi.org/10.1016/j.jplph.2019.153094

Jeke, N.N., Zvomuya, F., Cicek, N., Ross, L., Badiou, P., 2015. Biomass, Nutrient, and Trace Element Accumulation and Partitioning in Cattail (Typha latifolia L.) during Wetland Phytoremediation of Municipal Biosolids . J. Environ. Qual. 44, 1541–1549. https://doi.org/10.2134/jeq2015.02.0064

Jiries, A., Al-Nasir, F., Hijazin, T.J., Al-Alawi, M., El Fels, L., Mayyas, A., Al-Dmour, R., Al-Madanat, O.Y., 2022. Polycyclic aromatic hydrocarbons in citrus fruit irrigated with fresh water under arid conditions: Concentrations, sources, and risk assessment. Arab. J. Chem. 15, 104027. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104027

Jorgenson, J.L., 2001. Aldrin and dieldrin: A review of research on their production, environmental deposition and fate, bioaccumulation, toxicology, and epidemiology in the United States. Environ. Health Perspect. 109, 113–139. https://doi.org/10.1289/ehp.01109s1113

Kelsey, J.W., Colino, A., Koberle, M., White, J.C., 2006. Growth conditions impact 2,2-bis (p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene (p,p′ -DDE) accumulation by Cucurbita pepo. Int. J. Phytoremediation 8, 261–271. https://doi.org/10.1080/15226510600846830

Kvesitadze, G., Khatisashvili, G., Sadunishvili, T., Kvesitadze, E., 2015. Plants for Remediation: Uptake, Translocation and Transformation of Organic Pollutants, in: Plants, Pollutants and Remediation. Springer Netherlands, pp. 241–308. https://doi.org/10.1007/978-94-017-7194-8_12

Lee, W.Y., Iannucci-Berger, W.A., Eitzer, B.D., White, J.C., Mattina, M.J.I., 2003. Plant uptake and translocation of air-borne chlordane and comparison with the soil-to-plant route. Chemosphere 53, 111–121. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00353-9

Liu, Z., Marella, C.B.N., Hartmann, A., Hajirezaei, M.R., Von Wirén, N., 2019. An age-dependent sequence of physiological processes defines developmental root senescence. Plant Physiol. 181, 993–1007. https://doi.org/10.1104/pp.19.00809

Low, J.E., Whitfield Åslund, M.L., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2010. Effect of Plant Age on PCB Accumulation by Cucurbita pepo ssp. pepo . J. Environ. Qual. 39, 245–250. https://doi.org/10.2134/jeq2009.0169

Lunney, A.I., Zeeb, B.A., Reimer, K.J., 2004. Uptake of weathered DDT in vascular plants: Potential for phytoremediation. Environ. Sci. Technol. 38, 6147–6154. https://doi.org/10.1021/es030705b

Mattina, M.I., Berger, W.A., Eitzer, B.D., 2007. Factors affecting the phytoaccumulation of weathered, soil-borne organic contaminants: Analyses at the ex Planta and in Planta sides of the plant root. Plant Soil 291, 143–154. https://doi.org/10.1007/s11104-006-9182-4

Mattina, M.I., Isleyen, M., Eitzer, B.D., Iannucci-Berger, W., White, J.C., 2006. Uptake by cucurbitaceae of soil-borne contaminants depends upon plant genotype and pollutant properties. Environ. Sci. Technol. 40, 1814–1821. https://doi.org/10.1021/es051572s

Mattina, M.J., Iannucci-Berger, W., Dykas, L., 2000. Chlordane uptake and its translocation in food crops. J. Agric. Food Chem. 48, 1909–1915. https://doi.org/10.1021/jf990566a

Mattina, M.J.I., Eitzer, B.D., Iannucci-Berger, W., Lee, W.Y., White, J.C., 2004. Plant uptake and translocation of highly weathered, soil-bound technical chlordane residues: Data from field and rhizotron studies. Environ. Toxicol. Chem. 23, 2756–2762. https://doi.org/10.1897/03-570

Mattina, M.J.I., Lannucci-Berger, W., Musante, C., White, J.C., 2003. Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. Environ. Pollut. 124, 375–378. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00060-5

Mattina, M.J.I., White, J., Eitzer, B., Iannucci-Berger, W., 2002. Cycling of weathered chlordane residues in the environment:

Compositional and chiral profiles in contiguous soil, vegetation, and air compartments. Environ. Toxicol. Chem. 21, 281–288. https://doi.org/10.1002/etc.5620210209

Mikes, O., Cupr, P., Trapp, S., Klanova, J., 2009. Uptake of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides from soil and air into radishes (Raphanus sativus). Environ. Pollut. 157, 488–496. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.007

Murano, H., Otani, T., Seike, N., 2010a. Dieldrin-dissolving abilities of the xylem saps of several plant families, particularly Cucurbita pepo L. Environ. Toxicol. Chem. 29, 2269–2277. https://doi.org/10.1002/etc.288

Murano, H., Otani, T., Seike, N., Sakai, M., 2010b. Dieldrin uptake and translocation in plants growing in hydroponic medium. Environ. Toxicol. Chem. 29, 142–148. https://doi.org/10.1002/etc.10

Namiki, S., Otani, T., Motoki, Y., Seike, N., Iwafune, T., 2018. Differential uptake and translocation of organic chemicals by several plant species from soil. J. Pestic. Sci. 43, 96–107. https://doi.org/10.1584/jpestics.D17-088

Namiki, S., Otani, T., Seike, N., 2013. Fate and plant uptake of persistent organic pollutants in soil. Soil Sci. Plant Nutr. 59, 669–679. https://doi.org/10.1080/00380768.2013.813833

Namiki, S., Otani, T., Seike, N., Satoh, S., 2015. Differential uptake and translocation of β-HCH and dieldrin by several plant species from hydroponic medium. Environ. Toxicol. Chem. 34, 536–544. https://doi.org/10.1002/etc.2815

Official Journal of the European Union, 2008.

Otani, T., Seike, N., Sakata, Y., 2007. Differential uptake of dieldrin and endrin from soil by several plant families and Cucurbita genera. Soil Sci. Plant Nutr. 53, 86–94. https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2007.00102.x

Piutti, S., El Wanny, N., Laflotte, A., Baroudi, M., Caria, G., Perronnet, K., Jurjanz, S., Slezack, S., Feidt, C., Delannoy, M., 2022. Assessment of an NDL-PCBs Sequestration Strategy in Soil Using Contrasted Carbonaceous Materials through In Vitro and Cucurbita pepo Assays. Appl. Sci. 12, 3921. https://doi.org/10.3390/app12083921

Poorter, H., Jagodzinski, A.M., Ruiz-Peinado, R., Kuyah, S., Luo, Y., Oleksyn, J., Usoltsev, V.A., Buckley, T.N., Reich, P.B., Sack, L., 2015. How does biomass distribution change with size and differ among species? An analysis for 1200 plant species from five continents. New Phytol. 208, 736–749. https://doi.org/10.1111/nph.13571

R Core Team, 2016. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. http://www.R.-project.org/,3-0051-07-0.

Rana, M.K., 2017. Vegetable Crop Science. CRC Press.

Richardson, P.T., Baker, D.A., Ho, L.C., 1982. The chemical composition of cucurbit vascular exudates. J. Exp. Bot. 33, 1239–1247. https://doi.org/10.1093/jxb/33.6.1239

Saito, T., Otani, T., Seike, N., Okazaki, M., 2012. A comparison of dieldrin residues in various vegetable crops cultivated in a contaminated field. Soil Sci. Plant Nutr. 58, 373–383. https://doi.org/10.1080/00380768.2012.694802

Salehi, B., Sharifi-Rad, J., Capanoglu, E., Adrar, N., Catalkaya, G., Shaheen, S., Jaffer, M., Giri, L., Suyal, R., Jugran, A.K., Calina, D., Docea, A.O., Kamiloglu, S., Kregiel, D., Antolak, H., Pawlikowska, E., Sen, S., Acharya, K., Bashiry, M., Selamoglu, Z., Martorell, M., Sharopov, F., Martins, N., Namiesnik, J., Cho, W.C., 2019. Cucurbita plants: From farm to industry. Appl. Sci. 9, 3387. https://doi.org/10.3390/app9163387

Samsøe-Petersen, L., Larsen, E.H., Larsen, P.B., Bruun, P., 2002. Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils. Environ. Sci. Technol. 36, 3057–3063. https://doi.org/10.1021/es015691t

Schneider, H.M., Lynch, J.P., 2018. Functional implications of root cortical senescence for soil resource capture. Plant Soil 423, 13–26. https://doi.org/10.1007/s11104-017-3533-1

Schwab, A.P., Dermody, C.L., 2021. Pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons assimilation by plants growing in contaminated soils, in: Advances in Agronomy. Elsevier, pp. 193–250. https://doi.org/10.1016/bs.agron.2021.03.002

Simonich, S.L., Hites, R.A., 1996. Organic pollutant accumulation in vegetation,. Environ. Pollut. 93, 106. https://doi.org/10.1016/0269-7491(96)81531-4

Trapp, S., 2002. Dynamic root uptake model for neutral lipophilic organics. Environ. Toxicol. Chem. 21, 203–206. https://doi.org/10.1002/etc.5620210128

Trapp, S., Legind, C.N., 2011. Uptake of Organic Contaminants from Soil into Vegetables and Fruits, in: Dealing with Contaminated Sites. Springer Netherlands, pp. 369–408. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9757-6_9

Tsiantas, P., Tzanetou, E.N., Karasali, H., Kasiotis, K.M., 2021. A dieldrin case study: Another evidence of an obsolete substance in the european soil environment. Agric. 11, 314. https://doi.org/10.3390/agriculture11040314

Wang, X., White, J.C., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Mattina, M.I., 2004. Phytoextraction of weathered p,p′-DDE by zucchini (Cucurbita pepo) and cucumber (Cucumis sativus) under different cultivation conditions. Int. J. Phytoremediation 6, 363–385. https://doi.org/10.1080/16226510490888910

White, J.C., 2002. Differential bioavailability of field-weathered p,p′-DDE to plants of the Cucurbita and Cucumis genera. Chemosphere 49, 143–152. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00277-1

White, J.C., 2001. Plant-facilitated mobilization and translocation of weathered 2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene(p,p′-DDE) from an agricultural soil. Environ. Toxicol. Chem. 20, 2047. https://doi.org/10.1897/1551-5028(2001)020<2047:pfmato>2.0.co;2

White, J.C., Kottler, B.D., 2002. Citrate-mediated increase in the uptake of weathered 2,2-bis(p-chlorophenyl)1,1-dichloroethylene residues by plants. Environ. Toxicol. Chem. 21, 550. https://doi.org/10.1897/1551-5028(2002)021<0550:cmiitu>2.0.co;2

White, J.C., Mattina, M.J.I., Lee, W.Y., Eitzer, B.D., Iannucci-Berger, W., 2003a. Role of organic acids in enhancing the desorption and uptake of weathered p,p′-DDE by Cucurbita pepo. Environ. Pollut. 124, 71–80. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00409-8

White, J.C., Parrish, Z.D., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Isleyen, M., Incorvia Mattina, M., 2006a. Soil Amendments, Plant Age, and Intercropping Impact p , p ′-DDE Bioavailability to Cucurbita pepo. J. Environ. Qual. 35, 992–1000. https://doi.org/10.2134/jeq2005.0271

White, J.C., Parrish, Z.D., Isleyen, M., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Kelsey, J.W., Mattina, M.I., 2006b. Influence of citric acid amendments on the availability of weathered PCBs to plant and earthworm species. Int. J. Phytoremediation 8, 63–79. https://doi.org/10.1080/15226510500507102

White, J.C., Ross, D.W., Gent, M.P.N., Eitzer, B.D., Mattina, M.J.I., 2006c. Effect of mycorrhizal fungi on the phytoextraction of weathered p,p-DDE by Cucurbita pepo. J. Hazard. Mater. 137, 1750–1757. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.012

White, J.C., Wang, X., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Schultes, N.P., Arienzo, M., Mattina, M.I., 2003b. Subspecies-level variation in the phytoextraction of weathered p,p′-DDE by Cucurbita pepo. Environ. Sci. Technol. 37, 4368–4373. https://doi.org/10.1021/es034357p

White, P.J., 2011. Long-distance Transport in the Xylem and Phloem, in: Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants: Third Edition. Elsevier, pp. 49–70. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00003-0

Whitfield Åslund, M.L., Lunney, A.I., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2010. Effects of amendments on the uptake and distribution of DDT in Cucurbita pepo ssp pepo plants. Environ. Pollut. 158, 508–513. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.030

Zhang, C., Feng, Y., Liu, Y., Chang, H., Li, Z., Xue, J., 2017. Uptake and translocation of organic pollutants in plants: A review. J. Integr. Agric. 16, 1659–1668. https://doi.org/10.1016/s2095-3119(16)61590-3

4.3.2. Distribution de la dieldrine dans les organes de *C. pepo* L. 'Gold Rush'

En fonction du gradient de concentration dans le sol

La Figure 4.4-1 présente la biomasse des organes végétatifs des 'Gold Rush' après 90 jours de croissance. Pour les tiges, les biomasses ne sont pas significativement (p = 0,32) différentes, elles pèsent en moyenne 5,6 ± 0,5 g. Il en est de même pour les racines qui pèsent en moyenne 2,5 ± 0,2 g (p = 0,44) et les feuilles 5,9 ± 0,8 g (p = 0,27). Les biomasses de tiges et de feuilles ne sont pas significativement différentes selon les concentrations dans le sol mais significativement plus importantes que celle des racines.

Ceci se répercute sur la répartition des biomasses entre ces organes puisqu'aucune variation significative de la proportion de tiges (39 ± 1 % p = 0,08), de racines (18 ± 1 %, p = 0,38) et de feuilles (41 ± 2 %, p = 0,14) n'est observée selon la concentration en dieldrine du sol (Figure 4.4-2). Les tiges et les feuilles représentent une proportion identique mais significativement plus importante de celle des racines quelle que soit la concentration dans le sol.

La concentration en dieldrine dans les tiges, racines et feuilles augmente significativement avec la concentration dans le sol, passant de 264 ± 56 à 10795 ± 906 µg kg^{-1} (MS) pour les tiges, 483 ± 102 à 8170 ± 298 µg kg^{-1} (MS) pour les racines et de 93 ± 4 à 2406 ± 239 µg kg^{-1} (MS) pour les feuilles (Figure 4.4-3). Les feuilles sont toujours moins concentrées en dieldrine que les deux autres organes. La concentration en dieldrine dans les tiges et les racines n'est pas significativement différentes pour les 2 concentrations dans le sol les plus faibles, mais pour les 3 sols les plus contaminés, les tiges présentent la concentration la plus forte suivie des racines puis des feuilles.

La Figure 4.4-4 indique les masses de dieldrine quantifiées dans chaque organe végétatif, elles résultent de la multiplication des données de la Figure 4.4-1 et Figure 4.4-3. Cette masse augmente significativement dans les organes avec l'augmentation de concentration dans le sol. En moyenne par plant, la masse de dieldrine a augmenté de 1,4 ± 0,3 à 72,8 ± 12,7 µg dans les tiges, de 1,1 ± 0,2 à 23,9 ± 2,3 µg dans les racines, de 0,4 ± 0,1 à 22,7 ± 8,2 µg dans les feuilles.

La répartition de cette quantité de dieldrine entre les organes végétatifs est présentée sur la Figure 4.4-5. La tige est l'organe qui représente la plus grande proportion de dieldrine (entre 43 et 67 %) dans le plant par rapport aux deux autres organes et cette

proportion s'accentue avec l'augmentation de la concentration dans le sol. Pour les racines, ce pourcentage s'atténue passant de 36 à 16 % avec l'augmentation de concentration dans le sol. Les feuilles quant à elles ne montrent pas de différences significative (p = 0,87) selon concentration dans le sol, représentant entre 13 et 17 % de la proportion de dieldrine.

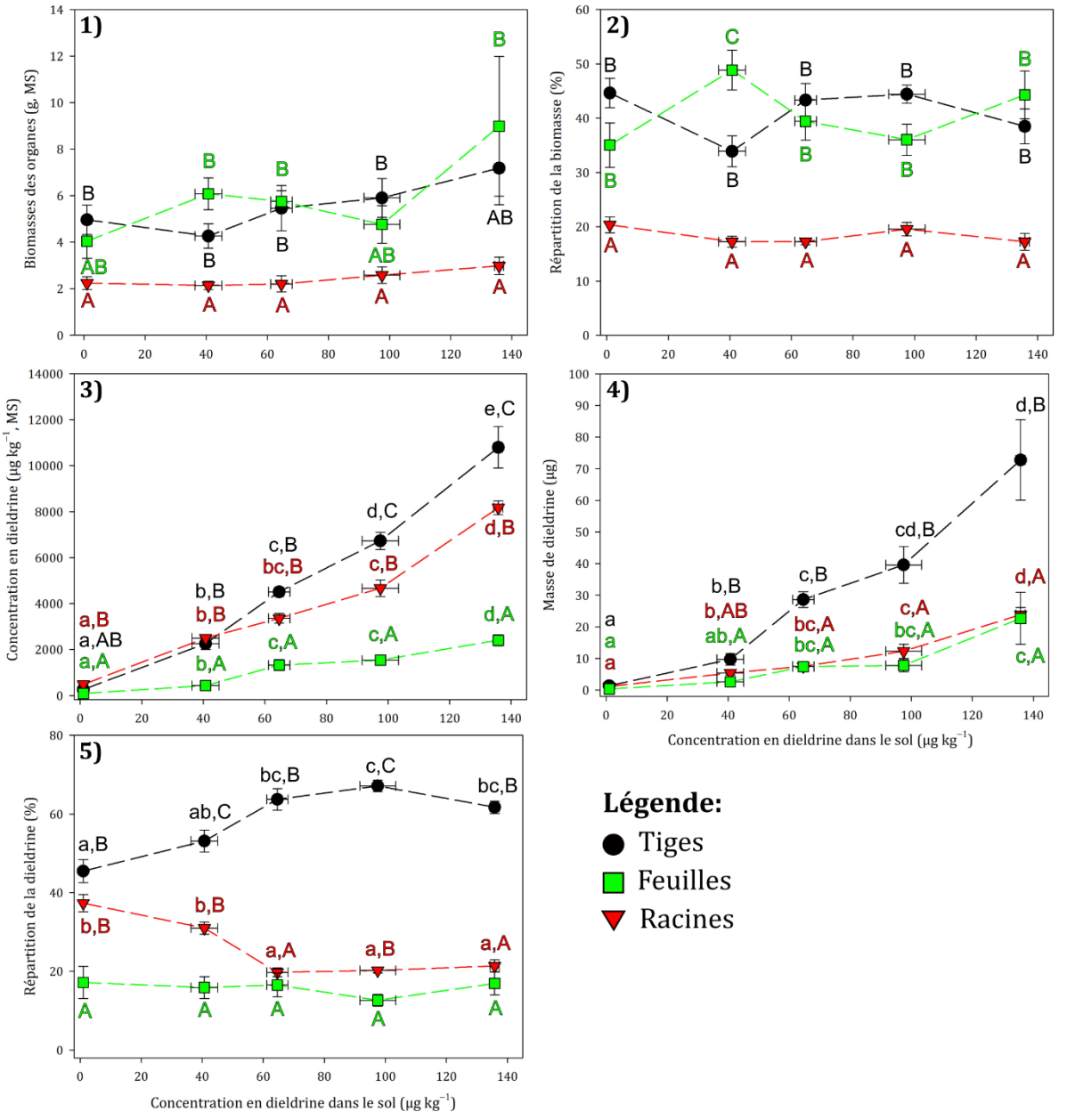


Figure 4.4 : Résultats de l'expérience 1 pour les organes végétatifs de la variété 'Gold Rush' en fonction de la concentration du sol : 1) Biomasse des organes (g, MS) ; 2) Répartition de la biomasse entre les différents organes (fractions de masse des organes en %) ; 3) Concentration en dieldrine dans les différents organes (µg kg⁻¹) ; 4) Masse de dieldrine (µg) et 5) Répartition de la dieldrine (%) dans les différents organes. Pour chaque organe, les lettres minuscules différentes indiquent une différence significative en fonction de la concentration du sol. Pour une même concentration dans le sol, les lettres majuscules différentes indiquent une différence significative entre les organes (comparaisons multiples de Tukey). À noter que pour respecter les conditions d'application de la modélisation linéaire, les données en % ont été transformées en arcsin (graphiques 2 et 5) et les autres variables sont transformées en racine carrée (graphiques 1, 3 et 4) avant l'analyse. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur standard de la moyenne (N = 5). Les lignes pointillées facilitent la visualisation de l'évolution des différentes variables analysées avec la concentration dans le sol.

Au cours de cette expérience, 12, 9, 12, 17 et 12 fruits de la variétés 'Gold Rush' ont été récoltés pour les mélanges de sol 0-100, 30-70, 50-50, 75-25 et 100-0, respectivement. La biomasse moyenne par fruit n'est pas significativement différente (p = 0,41) selon la concentration dans le sol, et chaque fruit pèse en moyenne 12 ± 1 g (MS) (Figure 4.5-1). Cette analyse est toutefois biaisée puisque les fruits ont été récoltés selon un critère de taille mais elle valide le fait que toutes les plantes cultivées sont capables de produire des fruits de taille commercialisable. La biomasse des fleurs est de 0,3 ± 0,1 g.

La concentration en dieldrine dans les fruits et fleurs augmente significativement avec la concentration dans le sol, passant 438 ± 85 à 808 ± 39 µg kg^{-1} (MS) µg kg^{-1} (MS) pour les fruits et de 236 à 920 µg kg^{-1} pour les fleurs (Figure 4.5-2). Une stabilisation de la concentration dans ces 2 organes est à noter lorsque la concentration dans le sol est supérieure ou égale à 41 ± 4 µg kg^{-1}.

La masse moyenne de dieldrine dans les fruits augmente aussi avec la concentration dans le sol passant de 5 ± 1 à 11 ± 2 µg, alors qu'elle est comprise entre 0,01 et 0,35 µg dans les fleurs (Figure 4.5-3).

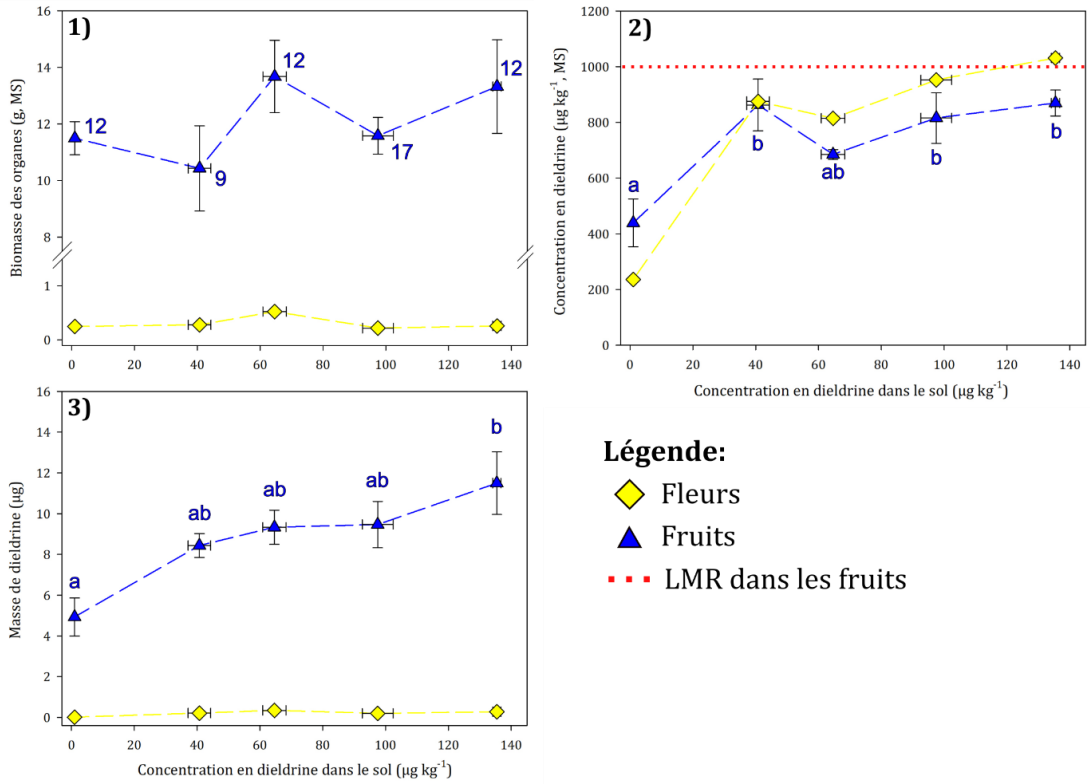


Figure 4.5 : Distribution de la dieldrine dans les organes reproducteurs de la variété 'Gold Rush' en fonction de la concentration dans le sol. 1) Biomasse des fruits (g, MF), 2) Concentration de Dieldrine (µg kg^{-1}, MF) et 3) Masse de dieldrine (µg) dans les fruits. Des lettres minuscules différentes indiquent une différence significative selon la concentration dans le sol (comparaisons multiples de Tukey). Les barres d'erreur correspondent à l'erreur standard de la moyenne. Les lignes pointillées facilitent la visualisation de l'évolution des différentes variables analysées selon la concentration dans le sol.

Les valeurs des BCFs des organes végétatifs sont présentées sur la Figure 4.6-1. Le résultat de l'ANOVA à deux facteurs montre que l'organe a un effet significatif ($p < 0,001$) alors que la concentration du sol n'a pas montré d'effet ($p = 0,10$) tout comme l'interaction entre ces 2 paramètres ($p = 0,14$). Ainsi, les variations de valeurs des BCFs des organes végétatifs ne dépendent que de l'organe analysé. Les tiges présentent un BCF moyen de 70 ± 4, les racines de 57 ± 3 et les feuilles de 16 ± 1.

Pour les organes reproducteurs, les BCFs diminuent avec l'augmentation de la concentration en dieldrine du sol, en lien avec la stabilisation de concentration retrouvée dans ces organes (Figure 4.6-2). Contrairement, aux organes végétatifs, le BCFs des organes reproducteurs n'est pas constant selon la concentration dans le sol.

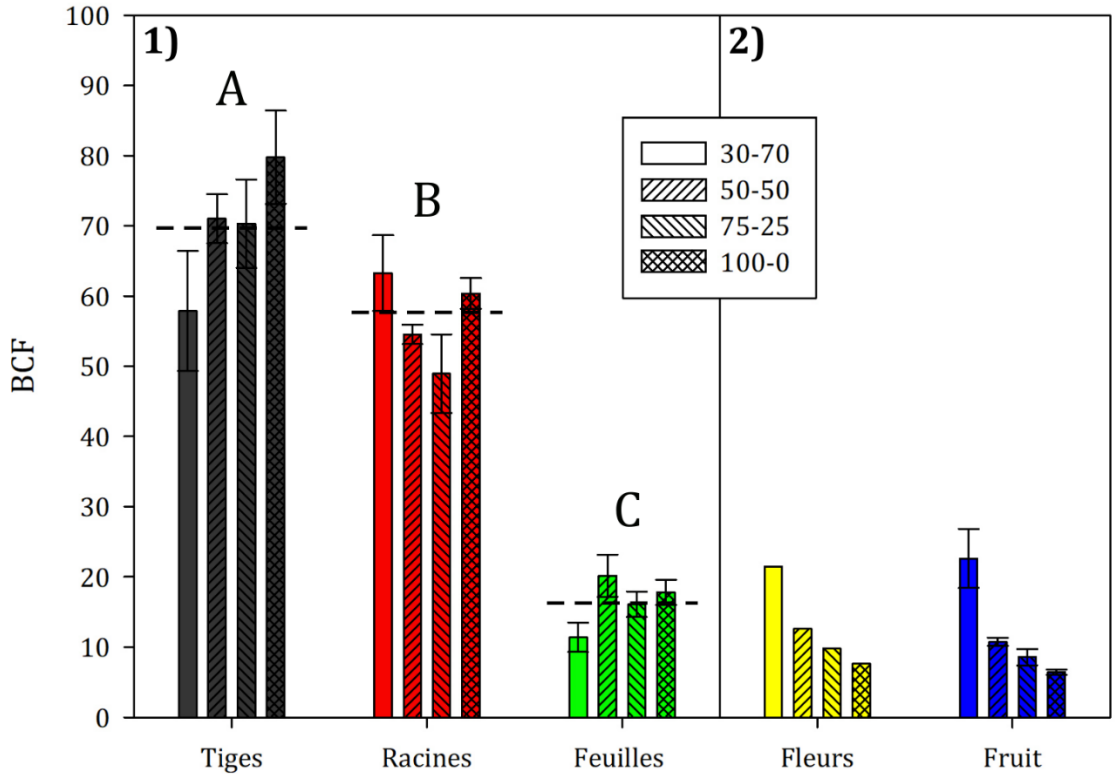


Figure 4.6 : BCF des tiges, racines, feuilles et fleurs de 'Gold Rush' en fonction de la concentration dans le sol. Les moyennes ± l'erreur standard de la moyenne sont indiquées (N = 5). Les données sont analysées par ANOVA à deux facteurs (type d'organe, niveau de concentration dans le sol) après transformation en racine carrée. Les lettres majuscules différentes indiquent des différences significatives des BCFs entre les organes. Aucune statistique n'a été réalisée pour les fleurs (N = 1), ni les fruits. Les lignes en pointillés indiquent la valeur moyenne du BCF pour chaque organe.

Distinction peau et pulpe

La Figure 4.7-1 présente la concentration en dieldrine dans les différents tissus du fruit avec une moyenne de 76 ± 4, 132 ± 27 et 55 ± 1 µg kg^{-1} (MF), pour le fruit, la peau et la pulpe, respectivement. La répartition de la biomasse dans le fruit entre la peau et la pulpe montre que la pulpe représente 82 % de la biomasse tandis que la peau en représente 18 % (Figure 4.7-2). Concernant la répartition de la masse de dieldrine, la peau en contient 34 % et la pulpe 66 % (Figure 4.7-3).

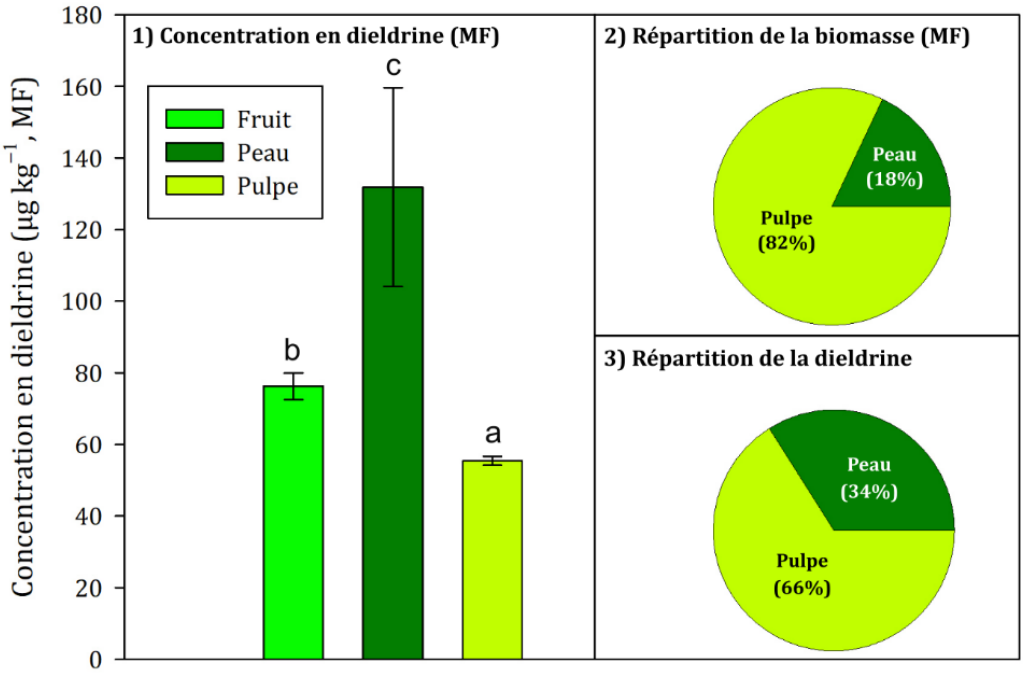


Figure 4.7 : Distribution de la Dieldrine dans la peau et la pulpe des fruits de 'Gold Rush'. 1) Concentration en dieldrine (µg kg^{-1}, FW) dans le fruit, la peau et la pulpe 2) Répartition de la biomasse (MF) entre la peau et la pulpe dans le fruit. 3) Répartition de la dieldrine entre la peau et la pulpe dans le fruit. Les lettres différentes indiquent une différence significative entre les tissus (Comparaisons multiples de Tukey), les données sont transformées en log10. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur standard de la moyenne (N = 5)

4.3.3. Croissance de *C. pepo* L. 'Orélia' cultivées sur sol décontaminé par VLTTT

Croissance des plantes

Les résultats de l'expérience 4 montrent que la croissance des *C. pepo* L. 'Orélia' n'est pas altérée par la culture sur un sol décontaminé par rapport à la culture sur sol non traité. En effet, les biomasses des organes ne sont pas significativement différentes entre les plantes poussant sur sol décontaminé et celles sur sol non traité, sauf pour les feuilles (Figure 4.8). Les biomasses sèches des tiges et des racines sont d'environ 3 g et celle des fleurs sont d'environ 1 g. Pour les feuilles, la biomasse sèche entre les deux types de sol est significativement différente ($p < 0,05$), les plantes poussant sur sol décontaminé ayant une biomasse de feuilles légèrement plus importante (23,4 ± 1,0 g) que celles poussant sur sol contaminé (17,3 ± 0,1 g). Pour les fruits, la biomasse n'est pas significativement différente ($p = 0,82$) selon le type de sol, avec une moyenne de 280 ± 17 g (MF) (14 ± 1 g (MS)).

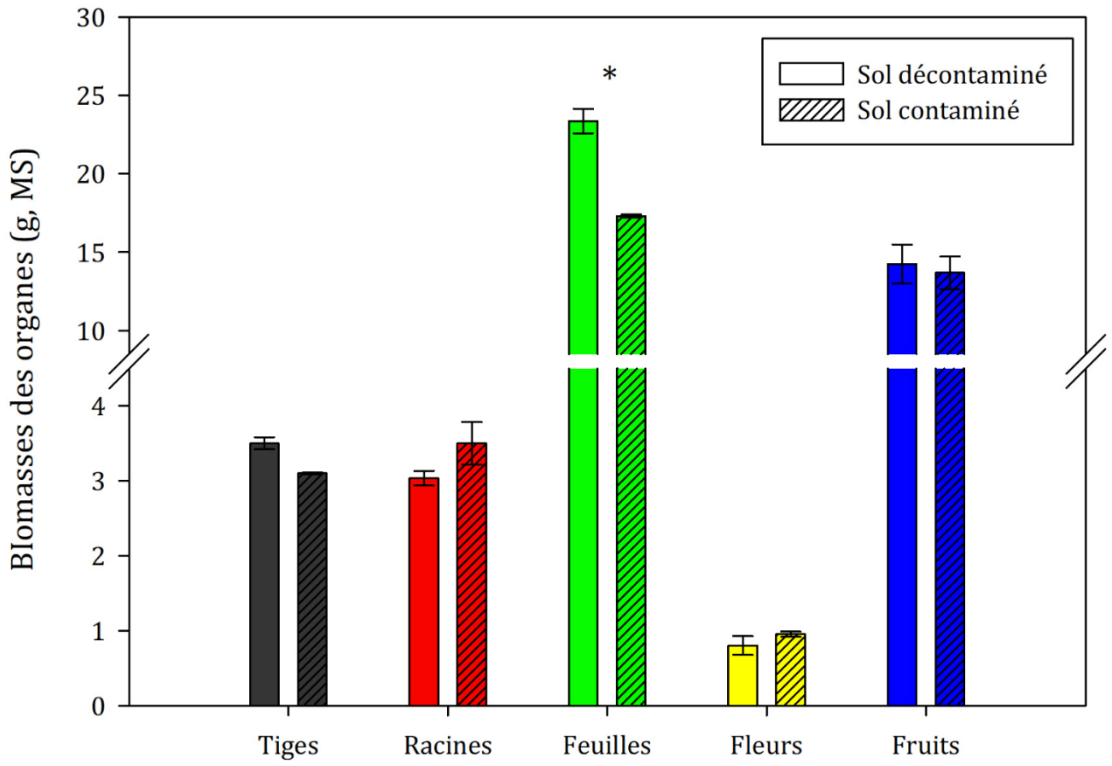


Figure 4.8 : Biomasse (g, MS) des différents organes pour la variété 'Orélia' en fonction du type de sol (décontaminé ou non). Les symboles indiquent une différence significative de la biomasse de l'organe selon le type de sol d'après l'ANOVA (: p < 0,05). Les barres d'erreurs indiquent les erreurs standards à la moyenne (N = 3, sol décontaminé ou N = 2, sol contaminé)*

Contamination des plantes

Pour rappel, dans le chapitre précédent, la concentration en dieldrine dans le sol avait été mesurée juste après le traitement (24 ± 4 µg kg^{-1}) et 4 mois après le stockage (86 ± 3 µg kg^{-1}), juste avant la transplantation des plantules. Pour le sol, non traité la concentration en dieldrine était de 96 ± 4 µg kg^{-1}.

Les résultats de la concentration en dieldrine dans les différents organes de *C. pepo* L. 'Orélia' sont présentés sur la Figure 4.9. Pour les 3 organes végétatifs (racines, tiges et feuilles), les concentrations en dieldrine sont environ 2 fois plus faibles pour les plantes ayant poussé sur le sol décontaminé par rapport celles cultivées sur le sol contaminé. La concentration dans les tiges est de 4531 ± 146 et 11725 ± 663 µg kg^{-1} (MS), pour les racines de 2984 ± 171 et 5635 ± 156 µg kg^{-1} (MS) et pour les feuilles de 2086 ± 225 et 4008 ± 240 µg kg^{-1} (MS), sur le sol décontaminé et contaminé respectivement. Pour les fleurs, la concentration en dieldrine est identique pour les deux types de sol (1210 ± 60 µg kg^{-1}). Il en est de même pour la concentration en dieldrine dans les fruits qui n'est pas significativement différentes (p = 0,93) selon le type de sol, avec une moyenne de 63 ± 11 µg kg^{-1} (MF) (1260 ± 220 g (MS)), dépassant la LMR (50 µg kg^{-1} (MF) et 1000 µg kg^{-1} (MS)).

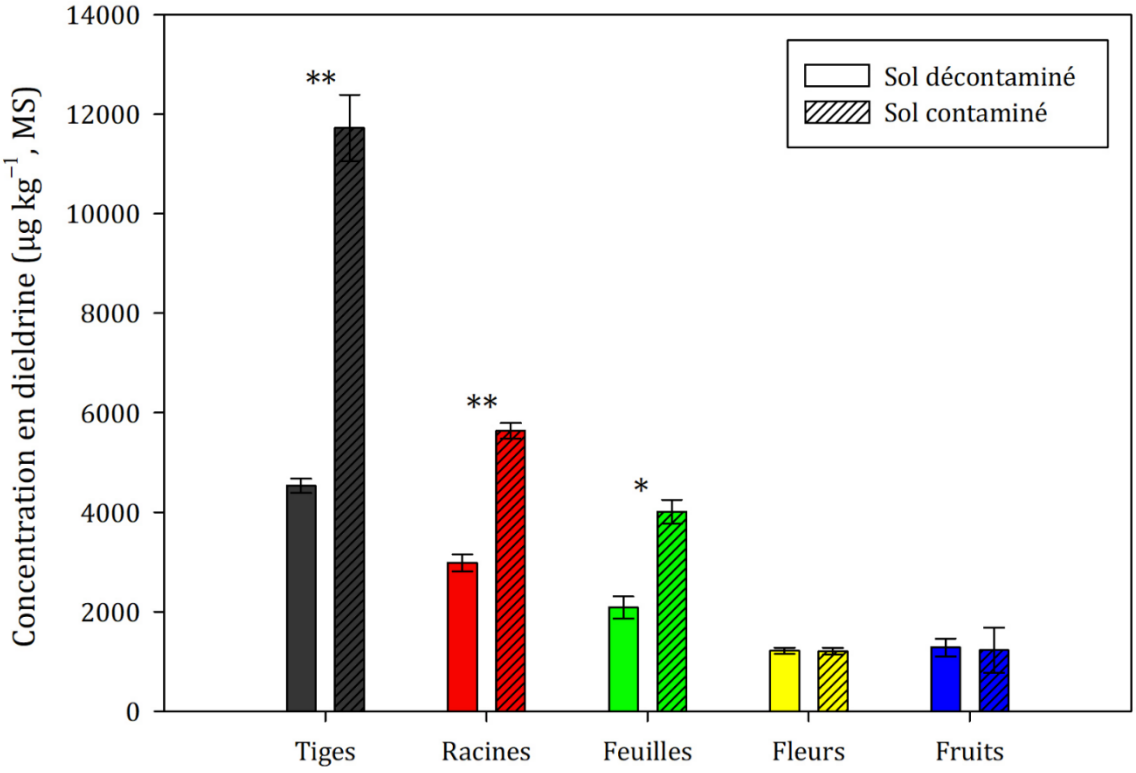


*Figure 4.9 : Concentration en dieldrine (µg kg^{-1}, MS) dans les différents organes pour la variété 'Orélia' en fonction du type de sol, décontaminé ou non. Les symboles indiquent une différence significative de la concentration en dieldrine dans l'organe selon le type de sol selon l'ANOVA (** : p < 0,01, * : p < 0,05). Les barres d'erreurs indiquent les erreurs standards à la moyenne (N = 3, sol décontaminé ou N = 2, sol contaminé)*

4.4. Discussion

Les éléments de discussion concernant la variété 'Allegria' et les comparaisons avec la littérature ont été fournis dans l'article présenté en section (4.3.1). Ici, la discussion concerne principalement la comparaison de résultats entre les deux variétés testées lors des expériences 1 et 3 ainsi que les résultats de l'expérience 4.

4.4.1. Comparaison des résultats entre les variétés 'Allegria' et 'Gold Rush'

Croissance des plantes

Comme ce qui a été montré dans la section (4.3.1) sur la variété 'Allegria', la biomasse des organes de *C. pepo* L 'Gold Rush' est constante selon le gradient de concentrations dans le sol, montrant que, à ces concentrations, la dieldrine ne semble pas avoir d'effet phytotoxique sur les 2 variétés de *C. pepo* L testées. Il en est de même dans l'étude de Murano *et al*. (2010), dans laquelle la croissance de *C. pepo* L. 'Black Tosca', cultivée sur un milieu hydroponique et exposée à 15 µg de dieldrine durant toute leur vie, n'avait pas montré de signe d'inhibition. De plus, la répartition des biomasses des organes végétatifs de 'Gold Rush' est identique à celle des 'Allegria' après 90 jours de croissance, avec 20 % de la biomasse située dans les racines et 80 % dans les parties aériennes (tiges et feuilles) comme présenté par Murano *et al*. (2010).

Concentration en POC

Les concentrations en dieldrine dans les organes végétatifs et reproducteurs pour les 2 variétés lors de l'expérience 1 sont regroupées et présentées sur la Figure 4.10. Les résultats montrent que pour les 2 variétés testés, la concentration en dieldrine dans les organes végétatifs suit un relation quasiment linéaire positive avec la concentration dans le sol. Pour les organes reproducteurs cependant, il semble s'établir un seuil de concentration dans le sol au-delà duquel les concentrations dans ces organes n'augmentent plus. Ces deux types d'organes semblent donc réagir différemment à une contamination en dieldrine ancienne dans le sol.

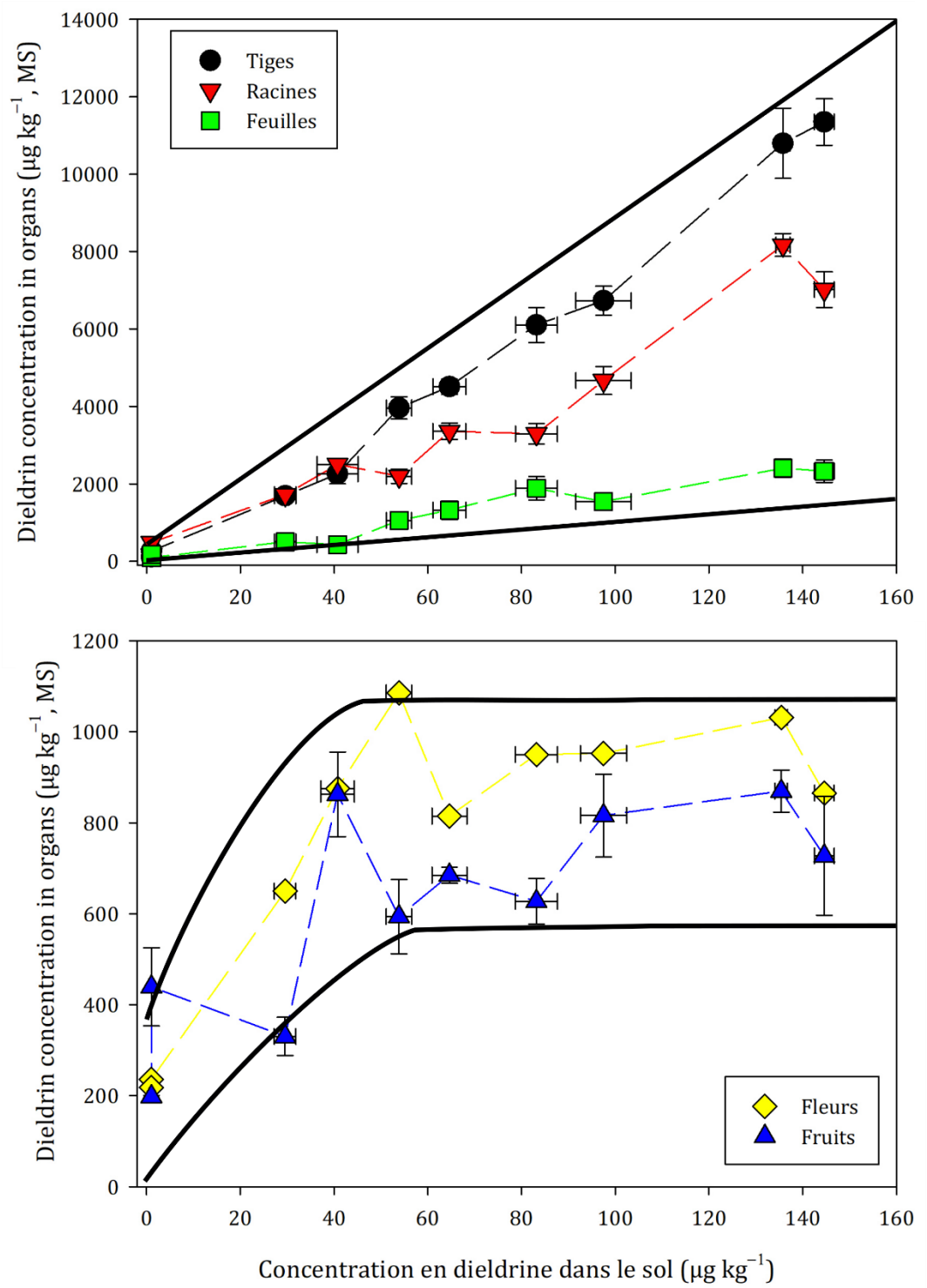


Figure 4.10 : Compraison des concentrations en dieldrine dans les organes végétatifs (haut) et reproducteurs (bas) de C.pepo L. 'Allegria' et 'Gold Rush' confondues. Les traits noirs pleins aide à la visualisation des comportements globaux différents entre les types d'organes.

Dans cette expérience 1, les plantes des deux variétés cultivées sur le sol non contaminé (< LD) présentent des concentrations en dieldrine quantifiables, comprises entre 90 et 500 µg kg^{-1} (Figure 4.10). La présence de dieldrine dans les organes peut être liée à l'absorption par voie foliaire comme présenté par Mattina *et al.* (2004) et Lee *et al.* (2003) pour les chlordanes, avec un transfert potentiel par la sève du phloème.

Cependant, pour la variété 'Gold Rush', des racines sont sorties par les trous de drainage des pots et une absorption de la dieldrine dans le sol environnant est donc très probable, contrairement aux 'Allegria' qui ont été beaucoup mieux maitrisées et dont l'absorption en dehors des pots ne peut être que supposée. Les résultats ne permettent pas de trancher sur la proportion de contamination provenant d'une contamination aérienne ou d'une absorption racinaires en dehors des pots. Toutefois, les concentrations et les quantités de dieldrine retrouvées sont très faibles par rapport aux autres conditions, ce qui signifie que les concentrations en dieldrine mesurées dans les organes semblent correspondre à la contamination présente dans les pots.

Accumulation de la dieldrine

Les BCFs moyens calculés pour les organes végétatifs aériens ne sont pas significativement différents entre les deux variétés. Pour les tiges, il est de 70 ± 3 et 70 ± 4 (p = 0,82) et pour les feuilles il est de 19 ± 1 et 16 ± 1 (p = 0,10) pour 'Allegria' et 'Gold Rush', respectivement. En revanche pour les racines, le BCF est significativement différent (p < 0,01) entre les 2 variétés, il est plus faible pour la variété 'Allegria' (47 ± 2) que pour 'Gold Rush' (57 ± 3). D'après la littérature, l'absorption de la contamination en POC est dépendante de la variété de *C. pepo* L. cultivée (Inui *et al*., 2008; Isleyen *et al*., 2012; White *et al*., 2003), mais d'après nos résultats les deux variétés testées absorbent et concentrent de manière similaire la dieldrine dans leurs organes aériens. En revanche, les BCF des racines sont différents, ce qui laisse penser que les mécanismes de désorption/absorption par les racines sont peut-être légèrement différents entre ces deux variétés, avec potentiellement des exsudats racinaires de composition différentes, permettant au 'Gold Rush' d'absorber davantage la dieldrine par exemple.

Les quantités de dieldrine dans la variété 'Gold Rush' sont cependant plus importantes que pour la variété 'Allegria' pour toutes les concentrations en dieldrine dans le sol. Ceci s'explique par le fait que (i) les biomasses des organes végétatifs de 'Gold Rush' sont plus importantes que l'autre variété et que (ii) la concentration dans les racines de 'Gold Rush' est supérieure à celle des 'Allegria'. Ceci complète les résultats fournis pour la variété 'Allegria' montrant que les variations de biomasses des organes influencent la quantité de contaminant extrait.

Distribution entre peau et pulpe

Les variétés 'Allegria' et 'Gold Rush' présentent la même répartition massique de peau et pulpe dans leur fruit : 80 % de pulpe et 20 % de peau. Cependant, la peau de la variété 'Gold Rush' présente une concentration en dieldrine 2,5 fois plus importante que

la pulpe, alors que pour la variété 'Allegria' la peau est 17 fois plus concentrée que la pulpe. Ce contraste de concentration en dieldrine dans les tissus est donc beaucoup moins marqué pour la variété 'Gold Rush' et rejoint ce qui est présenté dans la littérature pour d'autres molécules et variétés (Mattina *et al*., 2000, 2002; Saito *et al*., 2012; White, 2001), avec des peaux de *C. pepo* L. 2 à 3 fois plus concentrées que les pulpes.

La répartition de la contamination en dieldrine est également différente entre les deux variétés puisqu'un tiers de la quantité de dieldrine se situe dans la peau des fruits de 'Gold Rush' alors que pour 'Allegria' la peau contient trois quart de la quantité de dieldrine du fruit. Cette spécificité de la variété 'Allegria' à concentrer plus fortement la dieldrine dans sa peau par rapport à l'autre variété reste toutefois inexpliqué.

4.4.2. Croissance des *C. pepo* L 'Orélia' cultivées sur sol décontaminé par VLTTT

Croissance des plantes

Les résultats de l'expérience 4 confirment que les *C. pepo* L. 'Orélia' ont une croissance similaire, qu'elles soient cultivées sur un sol ayant subi un traitement thermique de 14 jours à 90° C ou un sol non traité. Ceci valide donc le fait que le traitement n'a pas impacté les qualités agronomiques du sol nécessaires à la croissance des *C. pepo* L. 'Orélia'.

De plus, les plants cultivés sur les deux types de sol ont produit des fruits, mais un seul fruit a pu être obtenu par plant ce qui rend délicat l'interprétation d'une productivité différente selon le type de sol (décontaminé/non traité). Cette difficulté d'obtenir plusieurs fruits par plant vient du fait que (i) cette culture a été menée en intérieur et donc en l'absence de polinisateurs naturels, (ii) la pollinisation manuelle n'est pas optimisée et (iii) les fleurs mâles et femelles ont rarement fleuri au même moment (1 seule fois). La température dans la chambre de culture (entre 22 et 28 °C) peut être responsable de ce phénomène car pour les Cucurbitacées, une température trop importante augmente la production de fleurs mâles et retarde celle de fleurs femelles (Maynard, 2007).

En comparaison, avec les variétés 'Allegria' et 'Gold Rush' (cultivées également en pots mais extérieur), les 'Orélia' présentent des biomasses sèches de tiges et de racines proches (environ 4-5 g) alors qu'elles possèdent des biomasses sèches de feuilles 2 à 4 fois plus importante. Ceci peut s'expliquer par deux hypothèses : (i) les conditions de culture en intérieur ont favorisé le développement des feuilles ou (ii) les aléas

météorologiques en extérieur n'ont pas permis aux 'Allegria' et aux 'Gold Rush' de développer leur surface foliaire de manière optimale.

Contamination en dieldrine

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'après 4 mois de stockage, la concentration en dieldrine extractibles dans le sol étaient revenue au niveau de l'hétérogénéité globale du sol initial, suggérant une remobilisation d'une partie de la dieldrine jusqu'alors non-extractible avec le protocole utilisé. Cependant, les concentrations en dieldrine dans les organes végétatifs des plantes cultivés sur sol décontaminé sont environ 2 fois plus faibles que celles des plantes cultivées sur sol non traité. Ces résultats indiquent que la biodisponibilité de la dieldrine a été significativement diminuée pour les organes végétatifs de *C. pepo* L. 'Orélia', et que la concentration en dieldrine disponible dans le sol pour les plantes se situe entre 24 et 86 µg kg^{-1}.

En revanche, aucune différence significative de concentration en dieldrine dans les organes reproducteurs n'a été observée entre les plantes cultivées sur sols décontaminé ou non. Ces résultats rejoignent ce qui a été montré dans l'expérience 1 : une stabilisation de la concentration en dieldrine dans les organes reproducteurs à partir d'un certain seuil de concentration dans le sol. Toutefois, ce seuil ne peut pas être déterminer pour cette variété car la concentration en dieldrine disponible dans le sol pour les plantes de la variété 'Orélia' se situe entre 24 et 86 µg kg^{-1} (Figure 3.11). D'après les résultats de Affholder *et al*. (2022), les fruits de la variété 'Orélia' cultivées sur des sols présentant une concentration en dieldrine entre 90 et 170 µg kg^{-1}, ont montré une concentration moyenne de 70 ± 4 µg kg^{-1} (MF) similaire à celle trouvée ici (63 ± 11 µg kg^{-1} (MF)), ce qui démontre aussi que le seuil de contamination dans le sol pour cette variété est atteint entre 24 et 86 µg kg^{-1}.

Contrairement aux variétés 'Allegria' et 'Gold Rush' cultivés en pots (expérience 1), les fruits de la variété 'Orélia' dépassaient la LMR fixée (50 µg kg^{-1}, MF) quel que soit le type de sol (décontaminé ou non traité), ceci suggère que le taux d'abattement du VLTTT n'est pas suffisant pour obtenir une production de fruits sains pour la variété 'Orélia'. Cette variété étant très accumulatrice(Affholder *et al*., 2022), des tests semblables avec d'autres variétés qui le sont moins pourraient être menés afin de trouver qu'elles variétés utiliser après une décontamination de sol pour produire des fruits sains pour la consommation humaine.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, la caractérisation de la distribution de la dieldrine dans les différents organes de 2 variétés de Cucurbitacées (*C. pepo* L.) a été menée. Pour ces 2 variétés ('Allegria' et 'Gold Rush') la caractérisation s'est faite selon un gradient de 5 concentrations dans le sol allant de < LD à 145 µg kg^{-1}. Une caractérisation plus précise dans les fruits a aussi été réalisée pour ces 2 variétés. La distribution de la dieldrine a également été mesurée selon le stade de développement des plantes pour la variété 'Allegria'. Enfin la variété 'Orélia' a servi à vérifier une croissance normale des plantes cultivées sur un sol décontaminé par VLTTT à 90 °C et vérifier la biodisponibilité de la contamination.

Les variétés 'Allegria' et 'Gold Rush' ont montré une forte relation positive entre les concentrations en dieldrine dans le sol et celles retrouvées dans les organes, avec des comportements différents entre les organes végétatifs et reproducteurs. En effet, les organes végétatifs absorbent la dieldrine de manière proportionnelle à la concentration dans le sol alors qu'une stabilisation de concentration dans les organes reproducteurs semble s'opérer lorsque la concentration dans le sol dépasse 50 µg kg^{-1}. Les concentrations en dieldrine retrouvées (et donc les BCFs) pour ces 2 variétés étaient classées ainsi : tiges > racines > feuilles > fleurs ≈ fruits. Cette plus forte concentration dans les tiges par rapport aux racines est contraire à la bibliographie et des hypothèses concernant le stockage de la dieldrine dans cet organe ont été proposées, (i) la composition chimique des cellules de cet organe de support (subérine), (ii) des différences de quantités MLPs ou (iii) des MLPs spécifiques à cet organe qui s'accumulerait avec la dieldrine liée.

La distribution de la dieldrine dans les fruits montre que la peau est plus concentrée que la pulpe mais que, selon la variété, la quantité de dieldrine stockée dans la peau n'est pas la même, avec environ un tiers pour les 'Gold Rush' et trois quart pour les 'Allegria'.

Enfin, la croissance de la variété 'Orélia' sur le sol décontaminé n'a pas montré de de signe d'inhibition, validant l'absence d'altération des paramètres chimiques du sol pour la culture de Cucurbitacées par VLTTT. L'impact sur les micro-organismes du sol n'a cependant pas été étudié ici et devrait être confirmé. De plus, les concentrations en dieldrine dans les organes végétatifs étaient 2 fois plus faibles sur le sol décontaminé. Ceci indique que malgré une remobilisation de la dieldrine pour notre protocole d'extraction,

cette quantité remobilisée n'est pas totalement bio-disponible pour les *C. pepo* L. En revanche, la concentration dans les organes reproducteurs n'est pas différente selon le type de sol et les fruits présentaient une concentration supérieure à la LMR. Ainsi, il faudrait vérifier qu'avec plusieurs cycles de VLTTT le seuil de décontamination atteint dans le sol est suffisant pour produire des fruits sains pour la consommation humaine.

À retenir

- La concentration en dieldrine dans les organes de *C. pepo* L. 'Allegria' et 'Gold Rush' dépendent de la concentration dans le sol, montrant une absorption racinaire de la contamination.
- Les concentrations en dieldrine et donc BCF des organes pour les deux variétés testées suivent ce classement : tiges > racines > feuilles > fleurs ≈ fruits.
- La distribution massique de la contamination dans les différents organes dépend de leur concentration mais surtout de leur biomasse.
- La peau du fruit concentre plus la dieldrine que la pulpe, mais la répartition de la quantité de dieldrine entre ces deux tissus dépend de la variété.
- La croissance de *C. pepo* L. 'Orélia' cultivée sur un sol traité au VLTTT n'est pas altérée. Cependant, le seuil de décontamination atteint n'est pas suffisant pour produire des fruits présentant des teneurs en dieldrine inférieure à la LMR pour cette variété très accumulatrice.

Annexes

ANNEXE 4-1 : Comparaison des protocoles d'analyses de la dieldrine sur matrice fraiche

L'inter-comparaison de notre protocole avec celui d'un laboratoire certifié COFRAC est réalisée avec une vingtaine de fruit provenant de la variété 'Allegria' cultivés en plein champ sur un sol historiquement contaminé.

Un gradient de concentration en dieldrine dans les échantillons est réalisé en mélangeant une proportion de peau et de pulpe des fruits. En effet, la littérature a montré que la peau présente une concentration en POC plus importante que la pulpe (Mattina *et al*., 2000, 2002; Saito *et al*., 2012; White, 2001). Ainsi, les 20 fruits sont pelés puis les peaux et les pulpes sont regroupées entre elles. Ensuite, différentes proportions massiques de peau et de pulpe (Figure S15) sont mélangées pour former 6 échantillons. Chaque échantillon est broyé selon le protocole détaillé dans ce chapitre (4.2.2). Les 6 échantillons font chacun au moins 1 kg (masse minimale à envoyer au laboratoire certifié) et 3 sous-échantillons de 20 g sont conservés pour chaque échantillon afin d'être analysés par la méthode décrite dans ce chapitre.

Figure S15 : Masses des échantillons et proportion de peau pour l'inter-comparaison des protocoles

Échantillon	Masse de peau (g)	Masse de pulpe (g)	Masse totale (g)	Proportion de peau dans l'échantillon
Ech-1	0	1104	1104	0 %
Ech-2	99	1004	1103	9 %
Ech-3	220	909	1129	19 %
Ech-4	470	623	1093	43 %
Ech-5	709	399	1108	64 %
Ech-6	1092	0	1092	100 %

La Figure S16 présente les concentrations en dieldrine mesurées dans les 6 échantillons pour les 2 protocoles d'analyses. Les résultats montrent une relation linéaire positive forte (R^2 = 0,993) entre les concentrations obtenues par les 2 protocoles. De plus, cette relation n'est pas différente de la droite y = x, cela signifie que les concentrations fournies par les deux protocoles sont identiques dans la gamme de concentration en

dieldrine étudiée. Enfin, ces résultats montrent également que notre protocole fourni une meilleure répétabilité, erreur standard de la moyenne plus faible.

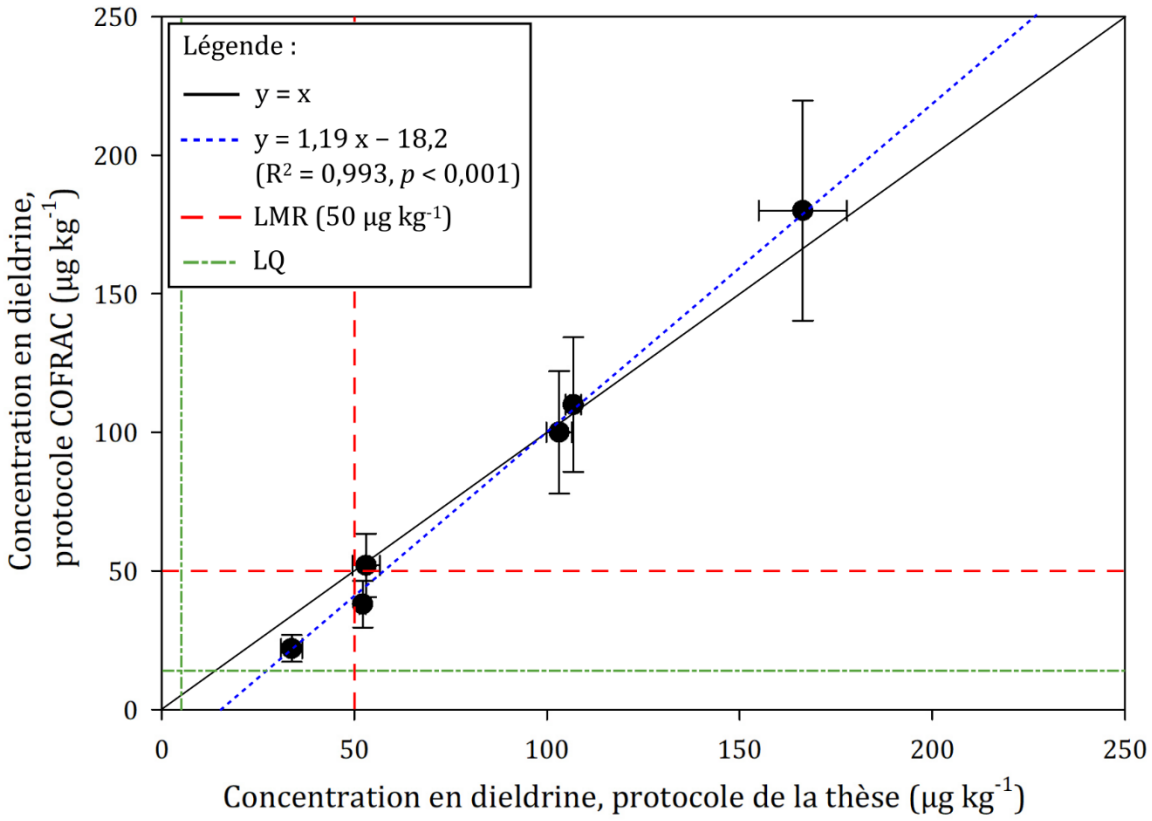


Figure S16 : Concentrations en dieldrine (µg kg⁻¹) mesurées dans les échantillons selon les deux protocoles d'extraction. Les barres d'erreur horizontales correspondent aux erreurs standards selon notre protocole (N = 3). Les barres d'erreurs verticales sont les erreurs standards fournies par le laboratoire habilité. Les LQ sont de 10 et 5 µg kg⁻¹ selon le protocole COFRAC et celui présenté ici, respectivement.

Chapitre 5.

Discussion générale et perspectives

5.1. Synthèse des travaux

Dans notre cas d'étude, une zone maraichère péri-urbaine de la région bordelaise présente une contamination en POC des sols, principalement à cause de la dieldrine qui impacte les végétaux et la production agricole. En effet, la découverte de cette contamination paralyse depuis 2015 la gestion des territoires et les agriculteurs qui voient la viabilité de leur exploitation mise en danger par cette contamination ancienne.

Il était donc urgent dans ces travaux de thèse (i) de caractériser spatialement la distribution de la contamination(horizontale et verticale) à l'échelle de la zone d'étude et parcellaire (exploitations), mais aussi comprendre les liens avec les propriétés naturelles des sols, (ii) de tester des techniques de traitement physico-chimiques des sols qui n'altèrent pas les qualités agronomiques des sols afin d'apporter des premières pistes de solution pour les exploitants et enfin (iii) de comprendre le transfert et la distribution de la dieldrine dans les organes de Cucurbitacées afin de mieux appréhender le phytomanagement de cette contamination.

Les différents chapitres ont permis de mettre en avant certains aspects :

Chapitre 2 :

- Contamination en dieldrine omniprésentes des sols agricoles sur la zone d'étude ;
- Distribution hétérogène à l'échelle de la zone d'étude et homogène à l'échelle parcellaire ;
- Influence des paramètres anthropiques et naturels (MON et granulométrie) sur la distribution.

Chapitre 3 :

- Deux techniques peu efficaces sur cette contamination ancienne (dégradation au ZVI et immobilisation par CA) ;
- Deux techniques efficaces (VLTTT et SFE) pour réduire la disponibilité de la contamination d'un sol historiquement contaminé ;
- Techniques économiquement réalisables et n'affectent pas les propriétés chimiques du sol.

Chapitre 4 :

- Les variétés de *C. pepo* L. cultivées sont capables d'absorber la dieldrine d'un sol historiquement contaminé et de la distribuer dans tous leurs organes ;

- Les parties aériennes représentent la majorité de la contamination des plants ;
- Les organes végétatifs et reproducteurs ne répondent pas de la même manière à cette contamination du sol.

Au travers de ces 3 chapitres, nous voyons que l'interconnexion des différentes recherches est primordiale pour comprendre l'ensemble des phénomènes liés à cette contamination et comment les paramètres peuvent s'influencer mutuellement (Figure 5.1).

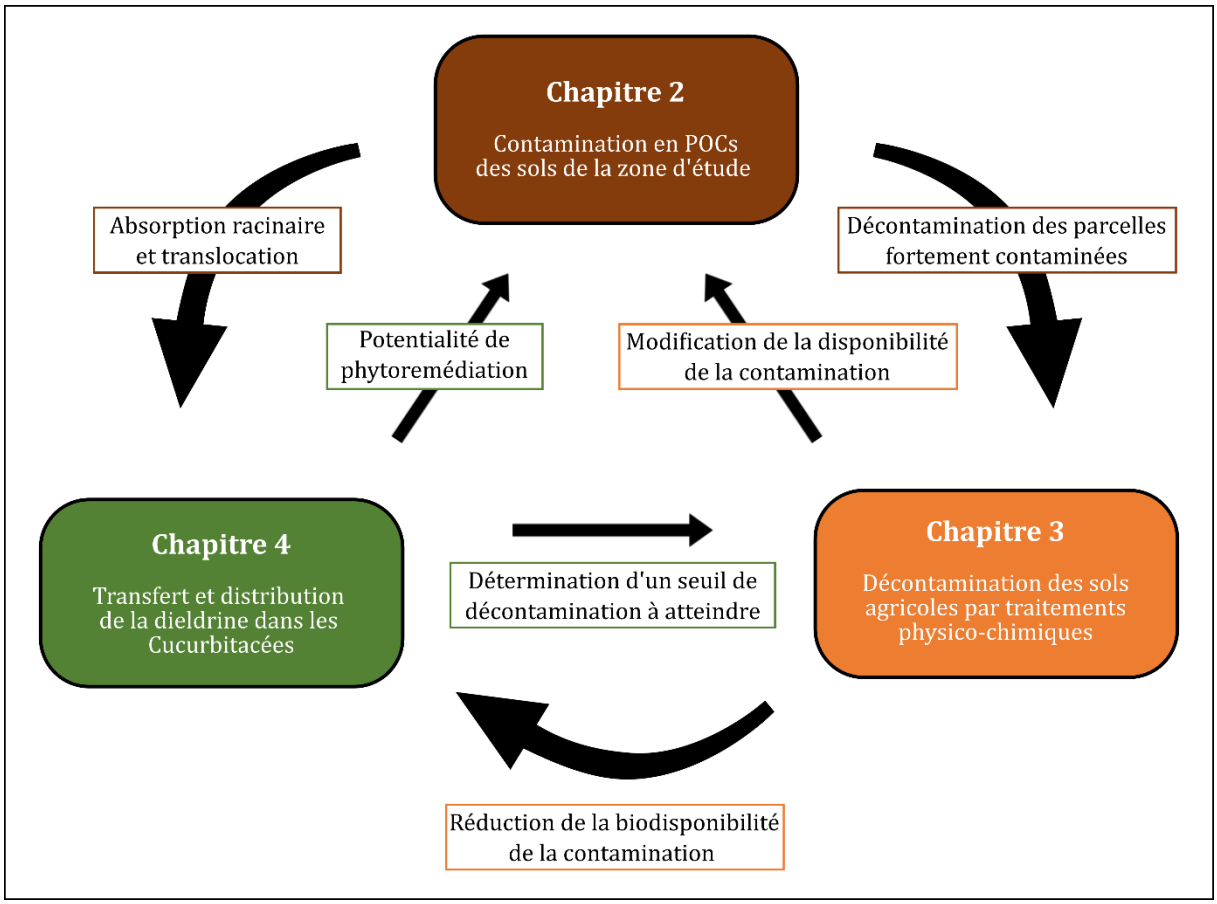


Figure 5.1 : Schéma de synthèse des investigations menées durant ces travaux de thèse

5.2. Capacité d'extraction du protocole mis en place

Lors de ces travaux, un protocole d'extraction et de quantification des POC a été mis en place pour les trois matrices étudiées : sol sec, végétaux séchés et végétaux frais (fruits). Puisqu'il n'existe pas de méthode universelle, un des objectifs de la mise en place de ce protocole était d'obtenir une répétabilité et une reproductibilité les plus fiables possibles pour comparer nos résultats entre les différentes matrices. En effet, dans la littérature différents protocoles d'extraction sont décrits, utilisant divers types de solvants (acétone, méthanol, hexane, etc.) avec des conditions d'extraction spécifiques (chauffage, ultrason, séparation sur colonne, etc.) et souvent propres à chaque équipe de recherche (Mattina *et al*., 2004; Muir et Sverko, 2006; Sakai *et al*., 2009; Tan *et al*., 2020; L. Zhang *et al*., 2009; Zhao *et al*., 2013). Ainsi, la comparaison des résultats entre les diverses études n'est qu'indicative, puisque chaque méthode a un impact différent sur (i) les capacités d'extraction des contaminants, (ii) la réaction des différents POC étudiés et (iii) des effets de vieillissement sûrement différents sur les sols historiquement contaminés. Toutes ces différences conduisent à des résultats variables sur l'état de contamination d'un sol, qui sous-estiment ou surestiment les risques, car en définitive c'est la quantité de contaminant bio-disponible pour les plantes qui est primordiale pour juger d'un risque sanitaire (Alexander, 2000).

Des inter-comparaisons de notre protocole d'extraction sur la matrice sol avec un laboratoire habilité aurait permis d'évaluer plus clairement les capacités d'extraction de la dieldrine disponible avec le protocole mis en place. En effet, lorsque l'on compare nos résultats avec ceux partiellement apportés par le rapport de la DRAAF, on constate que notre protocole fournit des concentrations en dieldrine et chlordane jusqu'à 10 fois moins importantes. Cependant, aucune comparaison précise n'est possible avec ces données puisque les extractions n'ont pas été réalisées sur les mêmes échantillons.

Il aurait également été possible de vérifier le pouvoir d'extraction de l'heptane avec des expériences de dopage des sols par de la dieldrine. Cependant, les contaminations fraiches ne réagissent pas de la même façon que les contaminations anciennes à cause de l'effet de vieillissement (Alexander, 2000; Benner, 2015; Duan *et al*., 2015; Ncibi *et al*., 2007; Pignatello et Xing, 1996). Toutefois, ces phénomènes sont très difficiles à étudier car ils nécessitent des expériences à très long terme et, dans l'environnement, ils se produisent dans un contexte changeant qui n'est pas reproductible en laboratoire. Par

exemple, la structure et la composition du sol sont soumises à des changements sous l'influence de la température, de la teneur en eau, de l'activité biologique (Ouvrard *et al.*, 2014).

D'après les précédents travaux menés au laboratoire, le solvant utilisé (heptane) ne présente pas le meilleur pouvoir d'extraction par rapport à d'autre (acétone, par exemple) et que la récupération des POC présents dans le sol n'est pas totale. L'expérience **VLTTT-4** nous l'a montré avec une remobilisation d'une quantité de dieldrine 4 mois après traitement et jusqu'alors non-extractible par notre protocole. Cependant, il n'était pas obligatoire d'obtenir une extraction totale sur les sols anciennement contaminés car les plantes n'extraient qu'une fraction disponible de la contamination des sols (Sakai *et al.*, 2009) et ceci a été vérifié avec l'expérience de culture sur sol décontaminé puisque cette fraction de dieldrine remobilisée n'est pas complètement disponible pour les plantes (Figure 4.9). Ces différentes capacités d'extraction des protocoles selon les études posent toutefois la question de la pertinence des BCFs présentés dans chaque étude, puisqu'ils sont finalement dépendants du pouvoir d'extractions de chaque méthode.

En revanche, un dopage en contaminant des fruits est plus pertinent pour comparer la capacité de récupération du protocole sur la matrice fraiche, car les POC sont remobilisés dans cette matrice. Des tests de dopages de fruits frais par l'étalon EPA505 ont ainsi été réalisés au laboratoire dans le cadre du projet PhytoPOC, auquels étaient associées ces travaux de thèse. Les résultats ont montré que, pour la dieldrine, le taux de récupération est de plus de 90 % et la corrélation linéaire entre les concentrations analysées et les concentrations dopées présente un coefficient de détermination R^2 de 0,998 (Affholder *et al.*, 2022), ce qui démontre que le protocole est adapté pour la quantification de cette molécule. Cependant, ce n'était pas le cas pour toutes les molécules, ce qui prouve que chaque protocole d'extraction n'est pas adapté à tous les contaminants.

5.3. Distribution des contaminations en POC dans les sols

Les POC sont présents dans différents types de sols (urbain, agricole, forestier), à cause des épandages passés mais également à cause des dépôts atmosphériques

provenant de sols contaminés qui se redistribuent à travers le monde et constitue une seconde source de contamination en POC (Qu *et al*., 2016; Zhang *et al*., 2011). Dans notre cas d'étude, ces dépôts atmosphériques n'ont pas été mis en évidence, même si une contamination aérienne ne peut pas être totalement exclue, elle est négligeable par rapport aux degrés de contamination engendrés par les amendements réalisés directement sur les sols dans le passé (Jiang *et al*., 2009).

Les itinéraires techniques (quantités épandues, fréquences, labourage, etc.) propres à chaque parcelle de la zone d'étude ne sont connus, mais les maraichers interrogés au cours de ses travaux ont affirmé que l'utilisation des POC était une chose courante dans la vallée maraichère dans les années 1960. Ainsi, il est légitime de considérer que les quantités de dieldrine retrouvées dans les sols de la zone d'étude proviennent bien de cet héritage de l'épandage. Toutefois, on peut supposer que la grande majorité (> 95 %, d'après nos estimations) des quantités épandues se sont dissipées au cours du temps. Ainsi, les hétérogénéités de contamination entre les parcelles sont principalement dues aux facteurs naturels qui confèrent aux sols une capacité de rétention plus ou moins importante.

Parmi les paramètres physico-chimiques naturels étudiés, les concentrations en dieldrine mesurées ne sont pas corrélées au pH et au taux d'humidité des sols, ce qui montre que ces paramètres ne semblent pas influencer la rétention de la dieldrine dans les sols, contrairement à ce qui a été annoncé pour d'autres POC (Pullagurala *et al*., 2018; Wenzel *et al*., 2002).

En revanche, les contaminations en dieldrine observées sont corrélées à la teneur en MON et à la texture du sol. En effet, il a été démontré une relation log-log linéaire entre les teneurs en MON des différentes fractions granulométriques et les concentrations en dieldrine. Ces résultats confirment les données de la bibliographie qui indiquent que les fractions fines présentent des concentrations en POC plus importantes que les fractions grossières (Wang *et al*., 2018), mais surtout que la teneur en MON est le paramètre le plus fortement lié aux contamination en POC, à cause de ses composants hydrophobes capables de sorber les POC (Chianese *et al*., 2020; Krohn *et al*., 2019). Néanmoins, la composition de la MON sur les différentes fractions granulométriques devrait être déterminée dans de futures recherches afin de comprendre plus précisément sur quel type de MON se sorbent principalement les POC (Cornelissen *et al*., 2005; Huang *et al*., 2003).

5.4. Décontamination des sols agricoles

Afin d'apporter des pistes de solutions pour la gestion de cette contamination des sols, 4 techniques de décontaminations ont été testées durant ces travaux de thèses. La dégradation au ZVI et l'immobilisation par CA n'ont pas montré de résultats aussi probant que ceux fournis dans la littérature sur d'autres contaminants (Ali *et al*., 2019a; Comfort *et al*., 2001; Shea *et al*., 2004) principalement à cause des conditions d'expérimentation qui n'étaient pas optimisées. En revanche, les traitements au VLTTT et au SFE au CO_2 fournissent des résultats similaires sur un sol agricole anciennement contaminé par la dieldrine que sur des sols dopés en contaminant organiques (Al-Marzouqi *et al*., 2019; Falciglia *et al*., 2011a, 2011b).

Le traitement VLTTT à 90 °C avec renouvellement de la phase gazeuse et le traitement SFE au CO_2 à 200 bar et 50 °C en flux continu ont permis de diminuer les concentrations en dieldrine extractible de 85 %. Les concentrations dans le fluide d'extraction (CO_2) obtenues par calcul sont très faibles et même inférieures à la solubilité de la dieldrine dans l'eau. Ainsi, on peut se demander s'il y a une réelle solubilisation de la dieldrine dans le fluide et s'il est nécessaire d'utiliser un fluide apolaire tel que le CO_2 à l'état supercritique pour réduire la concentration en dieldrine du sol, puisque l'air à 90 °C provoque le même taux d'abattement avec moins de contraintes liées au dispositif (pompe et réacteur à haute pression, par exemple). Il est possible que le passage de n'importe quel fluide chaud (50-90 °C) à travers le sol suffise pour désorber et extraire la dieldrine du sol et ainsi diminuer la concentration disponible. Des tests en environnement plus contrôlé pour le VLTTT, avec des colonnes de sol et injections d'air à 90 °C pourraient par exemple compléter les données acquises. Des tests avec d'autres types de sols agricoles présentant d'autres niveaux de contamination, comme ceux de la parcelle A ou E, devraient être menées afin de confirmer les résultats observés dans le Chapitre 3.

Il faudrait également continuer à investiguer ces deux techniques de traitement des sols prometteuses, en réalisant des changements d'échelles avec des pilotes de tailles métriques. Ceci permettra de valider ou non les résultats obtenus dans cette étude mais également d'obtenir des estimations financières plus robustes. Aussi, la récupération du fluide vecteur (air ou CO_2), pour ces deux techniques, lors des changements d'échelle sera un enjeu crucial. En effet, la dieldrine volatilisée et transportée par ces fluides à la sortie du système pourrait être traitée par piégeage sur CA ou par dégradation (UV ou ozone semblent efficaces sur les contaminants organiques (Ajiboye *et al*., 2020)) afin de ne pas

simplement déplacer le problème de contamination de sol agricole à l'air ambiant qui se redistribuerait ensuite dans l'environnement (Miglioranza *et al*., 2003).

Des indications sur un seuil de décontamination à atteindre nous ont été fournies par les résultats des expériences de culture de Cucurbitacées sur sol décontaminé. Même si le seuil de décontamination atteint lors de **VLTTT-4** n'est pas connu avec exactitude à cause de la remobilisation de la dieldrine extractible, on sait qu'il n'est pas suffisant puisque les fruits de la variété 'Orélia' cultivés sur le sol décontaminé présentaient des concentrations supérieures à la LMR. Ainsi, il pourrait être envisagé de réaliser plusieurs cycles de VLTTT sur un même sol pour réduire au maximum la quantité de dieldrine bio-disponible pour les plantes. Toutefois, même après l'élimination à 100 % de la fraction extractible d'un contaminant, une grande partie de la molécule peut encore être présente mais irréversiblement liée, tout comme des métabolites peuvent encore être largement retrouvés (Mottes *et al*., 2021). Une étude, s'intéressant à la chlordécone (Clostre *et al*., 2017), s'est penchée sur la détermination d'un seuil de contamination à atteindre dans le sol afin d'obtenir une production saine de différents légumes. Une distinction est faite entre les végétaux non accumulateurs qui peuvent être cultivés sur des sols présentant une concentration de 1 mg kg^{-1} et les végétaux très accumulateurs comme les Cucurbitacées qui ne peuvent pas être cultivées sur un sol présentant une concentration supérieure à 0,1 mg kg^{-1}. Cependant, ils indiquent clairement que les seuils qu'ils ont déterminés sont spécifiques aux sols antillais. Ainsi, pour d'autres cas d'études il est impératif de déterminé empiriquement ces seuils à atteindre qui sont fonction des contaminants étudiés et des végétaux cultivés.

5.5. Transfert des POC vers les Cucurbitacées et phytomanagement de la contamination

Les résultats présentés dans le Chapitre 4 montrent que les variétés de *C. pepo* L. testées sont capables d'absorber la dieldrine provenant d'un sol anciennement contaminé et de la distribuer dans tous ces organes, comme cela a été démontrer pour d'autres POC et d'autres variétés (par exemple, Inui *et al.*, 2008; Mattina *et al.*, 2004; White *et al.*, 2003). Contrairement à ce qui est indiqué dans la bibliographie, nos résultats montrent que l'organe qui concentrent le plus la dieldrine est la tige et non les racines comme ce qui est classiquement montré (par exemple, Chhikara *et al.*, 2010; Lunney *et al.*, 2004). Bien qu'aucun mécanisme impliqué dans cette accumulation n'a été démontré, les éléments bibliographiques permettent de supposer que la composition chimique de cet organe ainsi que son rôle de support pourraient être à l'origine de ce phénomène d'accumulation.

Certaines études se sont penchées sur l'utilisation des Cucurbitacées très accumulatrices pour réduire la contamination en POP des sols (Campanella *et al.*, 2002; Eevers *et al.*, 2018, 2017; Lunney *et al.*, 2004; Matsumoto *et al.*, 2009; Whitfield Åslund *et al.*, 2007). Dans notre étude, le potentiel de phytoremédiation des variétés de *C. pepo* L. cultivées n'a pas été investigué. Cependant, quelques éléments peuvent être apportés ici.

Lors d'une saison de culture, les maraichers ne récoltent que les fruits destinés à être commercialisés et laissent sur le champ les organes végétatifs afin qu'ils se dégradent et reforment de la MON pour la saison suivante (Figure 5.2). Ceci implique aussi la quantité de dieldrine sur le champ n'est quasiment pas modifiée au cours du temps puisque seule la quantité se trouvant dans ces fruits a été exportée des sols. Cela signifie également que la dieldrine contenue dans les organes végétatifs est remise à disposition l'année suivante et que cette quantité peut être remobilisée à chaque culture. Ainsi, dans l'éventualité d'une phytoremédiation, l'ensemble des organes devrait être récoltés. Toutefois, cela impliquerait un travail supplémentaire pour les exploitants et nécessiterait d'apporter des intrants extérieurs pour rééquilibrer ces pertes de MON dans les sols.

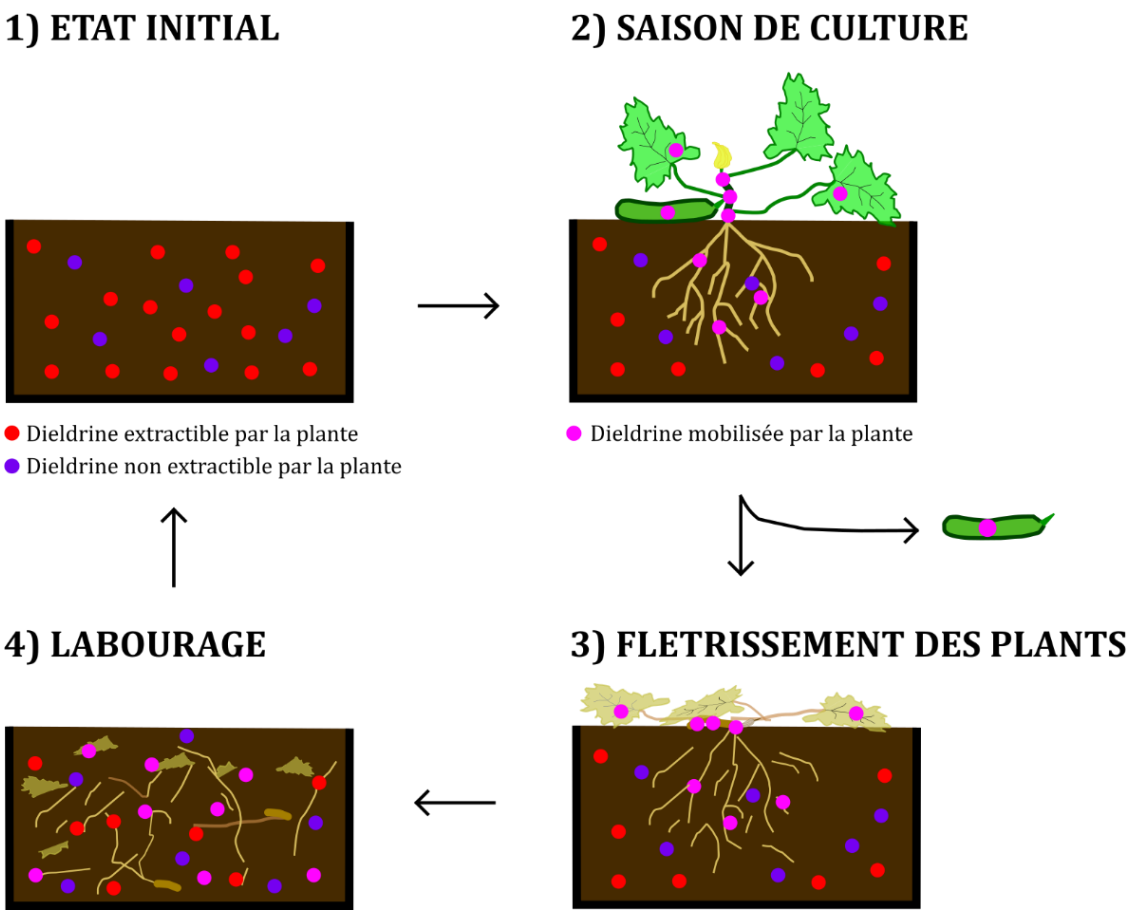


Figure 5.2 : Schéma conceptuel de la remobilisation de la dieldrine dans les sols agricoles

D'après l'expérience 1 du Chapitre 4, il est possible d'estimer le pourcentage de dieldrine absorbée par les plantes par rapport à la quantité extractible totale dans les pots de culture. Après 90 jours de culture, ce pourcentage se situe entre 1 et 5 % selon la variété et la concentration dans le sol. Ces résultats sont à prendre avec précautions au regard des potentielles absorptions de dieldrine en dehors des pots, de la non quantification de l'intégralité des plants (pertes de racines, fleurs éphémères, premières feuilles fanées, par exemple) et des teneurs non extractibles du sol. Néanmoins, puisque la majeure partie (≈ 80 %) de la dieldrine se situe dans les parties aériennes, il serait préférable, de favoriser la culture de plantes produisant une biomasse importante des parties aériennes (notamment des tiges) qui sont les organes les plus accumulateurs de cette molécule afin de les récolter et de les envoyer en filière de traitement. On peut supposer que, dans le cas d'une phytoremédiation des sols contaminés par la dieldrine, la variété 'Gold Rush' serait la plus efficace car produisant des biomasses d'organes aériens plus importantes. Si la phytoremédiation est envisagée, elle sera tout de même à comparer

avec les techniques de remédiation physico-chimique afin de juger des avantages et inconvénients de chaque méthode.

Pour les deux variétés de *C. pepo* L. testées ('Allegria' et 'Gold Rush'), des relations quasi linéaires entre les concentrations dans les organes et le sol ont été montrées, avec de plus des BCFs identiques pour les tiges et les feuilles de ces variétés. Cela signifie qu'en connaissant la concentration dans les organes et le BCF de la variété, il est possible de recalculer la concentration dans le sol. Il serait alors possible d'envisager ces plantes comme nouvel indicateur de l'état de contamination des sols.

Le prélèvement d'échantillons de feuilles ou de tiges (plus délicat à mettre en place pour ne pas endommager la plante) de Cucurbitacées et leurs analyses permettraient peut-être d'avoir une cartographie plus précise et rapide de l'état de contamination des sols. En effet, grâce à leur système racinaire développé, les plantes investiguent un volume de sol très important par rapport à des prélèvements ponctuels de quelques grammes de sol, ce qui donne des indications plus représentative du sol. Toutefois, ceci implique une connaissance totale de la plante utilisée comme indicateur, c'est-à-dire sa capacité d'extraction en fonction des contaminants impliqués (BCF). Cela suppose également que soit la variété utilisée est toujours la même, soit que la caractérisation précises des BCFs est menée pour chaque variété.

D'un point de vue réglementaire, une recommandation pourrait être formulée sur le fait d'éplucher les fruits de courgettes pour la consommation humaine. Cette recommandation ne fonctionne pas pour toutes les variétés, puisque la LMR est dépassée dans les fruits entiers (incluant la peau) mais aussi dans la pulpe seule de la variété 'Gold Rush'. Cependant, la règlementation en vigueur ne tient pas compte de ces éventualités d'épluchage de fruits puisque les LMR sont définies pour le fruit entier. On peut alors se demander s'il ne serait pas envisageable d'intégrer les modes de consommations (épluchages, cuissons, etc.) à la réglementation, puisque ceux-ci sont principalement culturels et qu'ils peuvent avoir un impact sur les risques de contamination selon la partie du fruit consommée. De plus, nos résultats ont montré que les fleurs de courgettes, qui peuvent également être consommées, présentent des concentrations en dieldrine supérieures aux LMR des fruits (Figure 4.9). Ainsi, selon les éléments évoqués, il est légitime de se poser la question d'une règlementation plus adaptée pour les fruits et la détermination d'une LMR spécifique aux fleurs.

Enfin, les résultats ont montré qu'entre les trois variétés de *C. pepo* L. testées, les fruits sont plus ou moins contaminés en dieldrine, supposant une influence de la variété sur sa capacité de transport et d'accumulation des POC (Affhloder *et al*., 2022 ; White *et al*., 2003). Une solution alternative, qui consisterait à sélectionner en amont des variétés non accumulatrices afin de réduire les risques, pourrait être envisagée. Le choix devra considérer des aspects économiques et culturaux pour les exploitant mais également l'acceptation culturelle pour les consommateurs prêts à consommer des variétés différentes ou méconnues. Toutefois, ce changement de variété suppose qu'aucune véritable action de remédiation des sols n'est réalisée et donc que la contamination persistera dans les sols. Il faudra alors attendre que les phénomènes naturels réduisent davantage la part de contaminants bio-disponibles, pour pouvoir cultiver à nouveau les variétés accumulatrices.

Conclusion générale

La contamination des sols par des POC est aujourd'hui encore un problème à l'échelle mondiale. En France, malgré l'interdiction d'utilisation de ces produits dans le domaine agricole depuis près de 50 ans, il a été constaté qu'ils ont laissé une marque permanente dans les sols à cause de leur persistance. Cela pose notamment des problèmes sur les sols agricoles, puisque cette contamination constitue la source d'imprégnation des végétaux par les POC, plus particulièrement des Cucurbitacées, destinées à la consommation humaine.

Dans un premier temps, ces travaux de thèse ont mis en évidence que la contamination des sols de la zone d'étude est majoritairement due à la présence de dieldrine. Grâce à la stratégie d'échantillonnage adaptée aux dimensions de la zone d'étude, il a été démontré que cette contamination est homogène à l'échelle parcellaire et hétérogène à l'échelle de la zone maraichère péri-urbaine. De plus, 85 % de la contamination se situe en proche surface, entre 0 et 40 cm de profondeur. Cette distribution repose sur différents facteurs qui peuvent être d'origine anthropiques (épandage, labourage) ou naturels (teneur en MON, répartition granulométrique). Des investigations complémentaires sur la composition et la qualité de MON sur les différentes fractions granulométriques permettraient peut-être de mieux comprendre ces différences de disponibilité de la dieldrine.

Un second volet de recherches concernait la mise en place de tests de décontamination des sols par des procédés physico-chimiques sans altérer leurs qualités agronomiques. Parmi les 4 techniques testées, le traitement thermique à basse température (< 100 °C) et l'extraction au CO_2 supercritique ont montré la capacité à diminuer la concentration en dieldrine des sols de 85 % en moins de 24 h sans modifier leurs qualités agronomiques. Les coûts de ces deux méthodes de traitement semblent raisonnables mais sont à prendre avec précautions puisque tous les paramètres n'ont pas été pris en compte dans les estimations. Ces résultats confirment donc que ces techniques de traitement des sols pourraient être applicables à des sols agricoles historiquement contaminés par la dieldrine. Toutefois, nous avons vu que la durabilité de la remédiation par traitement thermique est limitée à cause d'une remobilisation de la dieldrine mais que la fraction bio-disponible pour les Cucurbitacées a quand même été réduite. Il faut garder à l'esprit que les tests ont été conduits à l'échelle du laboratoire et donc qu'il reste encore des phases (i) de tests pour confirmer et optimiser les processus et (ii) de changement l'échelle, en passant sur des pilotes de taille métrique avant d'envisager des applications de ces procédés directement sur le terrain.

Enfin la mise en place de culture de diverses variétés de Cucurbitacées (*C. pepo* L.) a révélé que l'imprégnation des végétaux se fait principalement par absorption racinaire puis un transfert vers les autres organes (tiges, feuilles, fleurs et fruits). La concentration en dieldrine dans les organes végétatifs (tiges, feuilles, racines) augmente continuellement avec la concentration dans le sol alors que pour les organes reproducteurs (fruits et fleurs), un plateau est atteint à partir d'une certaine concentration dans le sol. La distribution et l'accumulation de la dieldrine dans les plantes a révélé que 80 % de la quantité se situe dans les organes aériens et que la contamination spécifique des fruits montre que, selon la variété, l'accumulation peut se faire principalement dans la peau. Des recommandations sur l'épluchage des courgettes pourraient être faites afin de réduire, dans un premier temps, les risques d'exposition à la dieldrine par ingestion de ces légumes et pourraient permettre aux exploitants de reprendre la production de certaines variétés de Cucurbitacées.

Ces travaux de thèse ont donc permis de mieux comprendre l'impact de la contamination en dieldrine des sols sur l'imprégnation des Cucurbitacées mais également d'apporter des premières pistes de solution de traitement des sols. Il faudra à l'avenir compléter ces recherches pour trouver, à terme, des solutions de gestion ou de remédiation adaptées et pérennes qui permettront de cultiver des Cucurbitacées sans risque pour la consommation humaine.

Références

Affholder, M.-C., Cohen, G.J.V., Gombert-Courvoisier, S., Mench, M., 2022. Inter and intraspecific variability of dieldrin accumulation in Cucurbita fruits: New perspectives for food safety and phytomanagement of contaminated soils. Sci. Total Environ. 859, 160152. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160152

Agency, E.M., 2011. European Medicines Agency: An unacceptable choice. Prescrire Int. 20, 278.

Agreste, 2021. Recensement agricole 2020, Nouvelle Aquitaine, Etude n°28.

Aichner, B., Bussian, B., Lehnik-Habrink, P., Hein, S., 2013. Levels and spatial distribution of persistent organic pollutants in the environment: A case study of German forest soils. Environ. Sci. Technol. 47, 12703–12714. https://doi.org/10.1021/es4019833

Ajiboye, T.O., Kuvarega, A.T., Onwudiwe, D.C., 2020. Recent strategies for environmental remediation of organochlorine pesticides. Appl. Sci. 10, 6286. https://doi.org/10.3390/APP10186286

Al-Marzouqi, A.H., and Abdulrazag Y. Zekri, Azzam, A.A., Alraeesi, A.Y., 2019. Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Hydrocarbons from a Contaminated Soil: An Experimental Approach. Int. J. Environ. Sci. Dev. 10, 301–309. https://doi.org/10.18178/ijesd.2019.10.10.1191

Al-Marzouqi, A.H., Zekri, A.Y., Jobe, B., Dowaidar, A., 2007. Supercritical fluid extraction for the determination of optimum oil recovery conditions. J. Pet. Sci. Eng. 55, 37–47. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.04.011

Al-Nasir, F.M., Jiries, A.G., Al-Rabadi, G.J., Alu'datt, M.H., Tranchant, C.C., Al-Dalain, S.A., Alrabadi, N., Madanat, O.Y., Al-Dmour, R.S., 2020. Determination of pesticide residues in selected citrus fruits and vegetables cultivated in the Jordan Valley. Lwt 123, 109005. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.109005

Alexander, M., 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. Environ. Sci. Technol. 34, 4259–4265. https://doi.org/10.1021/es001069+

Ali, N., Khan, S., Li, Y., Zheng, N., Yao, H., 2019a. Influence of biochars on the accessibility of organochlorine pesticides and microbial community in contaminated soils. Sci. Total Environ. 647, 551–560. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.425

Ali, N., Khan, S., Yao, H., Wang, J., 2019b. Biochars reduced the bioaccessibility and

(bio)uptake of organochlorine pesticides and changed the microbial community dynamics in agricultural soils. Chemosphere 224, 805–815. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.163

Alonso, E., Cantero, F.J., García, J., Cocero, M.J., 2002. Scale-up for a process of supercritical extraction with adsorption of solute onto active carbon. Application to soil remediation. J. Supercrit. Fluids 24, 123–135. https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00016-5

Andreu, V., Picó, Y., 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: Critical review and comparison of methods. TrAC - Trends Anal. Chem. 23, 772–789. https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.07.008

Anitescu, G., Tavlarides, L.L., 2006. Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments. J. Supercrit. Fluids 38, 167–180. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.024

Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., García-Río, L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agric. Ecosyst. Environ. 123, 247–260. https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.011

Atteia, O., Dubois, J.P., Webster, R., 1994. Geostatistical analysis of soil contamination in the Swiss Jura. Environ. Pollut. 86, 315–327. https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90172-4

Baldissarelli, D.P., Vargas, G.D.L.P., Korf, E.P., Galon, L., Kaufmann, C., Santos, J.B., 2019. Remediation of soils contaminated by pesticides using physicochemical processes: A brief review. Planta Daninha 37. https://doi.org/10.1590/S0100-83582019370100054

Barrie, L.A., Gregor, D., Hargrave, B., Lake, R., Muir, D., Shearer, R., Tracey, B., Bidleman, T., 1992. Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. Sci. Total Environ. 122, 1–74. https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90245-N

Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., Soulas, G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols. Etude Gest. des sols 3–4, 279–296.

Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration

of contaminated soils. Environ. Pollut. 159, 3269–3282. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023

Benner, B.A., 2015. Supercritical Fluid Extraction of Organics in Environmental Analysis. https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0871.pub2

Bernardes, M.F.F., Pazin, M., Pereira, L.C., Dorta, D.J., 2015. Impact of Pesticides on Environmental and Human Health, in: Toxicology Studies - Cells, Drugs and Environment. InTech. https://doi.org/10.5772/59710

Bielská, L., Šmídová, K., Hofman, J., 2013. Supercritical fluid extraction of persistent organic pollutants from natural and artificial soils and comparison with bioaccumulation in earthworms. Environ. Pollut. 176, 48–54. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.005

Bolan, N.S., Baskaran, S., 1996. Biodegradation of 2,4-D herbicide as affected by its adsorption- desorption behaviour and microbial activity of soils. Aust. J. Soil Res. 34, 1041–1053. https://doi.org/10.1071/SR9961041

Boparai, H.K., Shea, P.J., Comfort, S.D., Machacek, T.A., 2008. Sequencing zerovalent iron treatment with carbon amendments to remediate agrichemical-contaminated soil. Water. Air. Soil Pollut. 193, 189–196. https://doi.org/10.1007/s11270-008-9682-3

Bourguet, D., Guillemaud, T., 2016. The Hidden and External Costs of Pesticide Use, in: Sustainable Agriculture Reviews. Springer International Publishing, pp. 35–120. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26777-7_2

Boussahel, R., Harik, D., Mammar, M., Lamara-Mohamed, S., 2007. Degradation of obsolete DDT by Fenton oxidation with zero-valent iron. Desalination 206, 369–372. https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.059

Bruand, A., O.Duval, Cousin, I., 2004. Estimation des proprietes de retention en eau des sols a partir de la base de donnees SOLHYDRO : Une premiere proposition combianant le type d'horizon, sa texture et sa densite apparente. Etude Gest. des Sols 11, 323–334.

Bünemann, E.K., Bongiorno, G., Bai, Z., Creamer, R.E., De Deyn, G., de Goede, R., Fleskens, L., Geissen, V., Kuyper, T.W., Mäder, P., Pulleman, M., Sukkel, W., van Groenigen, J.W., Brussaard, L., 2018. Soil quality – A critical review. Soil Biol. Biochem. 120, 105–125. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.01.030

Caliman, F.A., Robu, B.M., Smaranda, C., Pavel, V.L., Gavrilescu, M., 2011. Soil and groundwater cleanup: Benefits and limits of emerging technologies. Clean Technol. Environ. Policy 13, 241–268. https://doi.org/10.1007/s10098-010-0319-z

Campanella, B.E., Bock, C., Schröder, P., 2002. Phytoremediation to increase the degradation of PCBs and PCDD/Fs: Potential and limitations. Environ. Sci. Pollut. Res. 9, 73–85. https://doi.org/10.1007/bf02987318

Cao, M., Wang, Linling, Wang, Li, Chen, J., Lu, X., 2013. Remediation of DDTs contaminated soil in a novel Fenton-like system with zero-valent iron. Chemosphere 90, 2303–2308. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.098

Cario, A., Aubert, G., Alcaraz, J.P., Borra, J.P., Jidenko, N., Barrault, M., Bourrous, S., Mocho, V., Ouf, F.X., Marre, S., Cinquin, P., Aymonier, C., 2022. Supercritical carbon dioxide-based cleaning and sterilization treatments for the reuse of filtering facepiece respirators FFP2 in the context of COVID-19 pandemic. J. Supercrit. Fluids 180, 105428. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105428

Castelo-Grande, T., Augusto, P.A., Monteiro, P., Estevez, A.M., Barbosa, D., 2010. Remediation of soils contaminated with pesticides: A review. Int. J. Environ. Anal. Chem. 90, 438–467. https://doi.org/10.1080/03067310903374152

Centofanti, T., McConnell, L.L., Chaney, R.L., Beyer, N.W., Andrade, N.A., Hapeman, C.J., Torrents, A., Nguyen, A., Anderson, M.O., Novak, J.M., Jackson, D., 2016. Organic amendments for risk mitigation of organochlorine pesticide residues in old orchard soils. Environ. Pollut. 210, 182–191. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.039

Chhikara, S., Paulose, B., White, J.C., Dhankher, O.P., 2010. Understanding the physiological and molecular mechanism of persistent organic pollutant uptake and detoxification in cucurbit species (zucchini and squash). Environ. Sci. Technol. 44, 7295–7301. https://doi.org/10.1021/es100116t

Chianese, S., Fenti, A., Iovino, P., Musmarra, D., Salvestrini, S., 2020. Sorption of Organic Pollutants by Humic Acids: A Review. Molecules 25, 918. https://doi.org/10.3390/molecules25040918

Chopra, A.K., Sharma, M.K., Chamoli, S., 2011. Bioaccumulation of organochlorine pesticides in aquatic system-an overview. Environ. Monit. Assess. 173, 905–916. https://doi.org/10.1007/s10661-010-1433-4

Clostre, F., Letourmy, P., Lesueur-Jannoyer, M., 2017. Soil thresholds and a decision tool to manage food safety of crops grown in chlordecone polluted soil in the French West Indies. Environ. Pollut. 223, 357–366. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.032

Cocero, M.J., Alonso, E., Lucas, S., 2000. Pilot plant for soil remediation with supercritical CO2 under quasi-isobaric conditions. Ind. Eng. Chem. Res. 39, 4597–4602. https://doi.org/10.1021/ie000183y

Comfort, S.D., Shea, P.J., Machacek, T.A., Gaber, H., Oh, B.-T., 2001. Field-Scale Remediation of a Metolachlor-Contaminated Spill Site Using Zerovalent Iron. J. Environ. Qual. 30, 1636–1643. https://doi.org/10.2134/jeq2001.3051636x

Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., Van Noort, P.C.M., 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. Environ. Sci. Technol. 39, 6881–6895. https://doi.org/10.1021/es050191b

Dahmer, C.P., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2017. The Use of Zero-Valent Iron (ZVI) Technology to Promote DDT and Dieldrin Degradation at Point Pelee National Park. Remediation 27, 65–76. https://doi.org/10.1002/rem.21511

Dearth, M.A., Hites, R.A., 1991. Complete Analysis of Technical Chlordane Using Negative Ionization Mass Spectrometry. Environ. Sci. Technol. 25, 245–254. https://doi.org/10.1021/es00014a005

Delannoy, M., Yehya, S., Techer, D., Razafitianamaharavo, A., Richard, A., Caria, G., Baroudi, M., Montargès-Pelletier, E., Rychen, G., Feidt, C., 2018. Amendment of soil by biochars and activated carbons to reduce chlordecone bioavailability in piglets. Chemosphere 210, 486–494. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.181

Denyes, M.J., Langlois, V.S., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2012. The use of biochar to reduce soil PCB bioavailability to Cucurbita pepo and Eisenia fetida. Sci. Total Environ. 437, 76–82. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.081

Denyes, M.J., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2016. Bioavailability assessments following biochar and activated carbon amendment in DDT-contaminated soil. Chemosphere 144, 1428–1434. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.029

Denyes, M.J., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2013. In situ application of activated carbon and biochar to PCB-contaminated soil and the effects of mixing regime. Environ. Pollut. 182, 201–208. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.016

Department of Gironde, 2015. Validation du programme d'actions du Périmètre de protection et de mise en valeur des Espaces Agricoles et Naturels Périurbains des Jalles.

Ding, D., Song, X., Wei, C., LaChance, J., 2019. A review on the sustainability of thermal treatment for contaminated soils. Environ. Pollut. 253, 449–463. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.118

Dombek, T., Dolan, E., Schultz, J., Klarup, D., 2001. Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions. Environ. Pollut. 111, 21–27. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00033-6

Donnarumma, L., Pompi, V., Faraci, A., Conte, E., 2009. Dieldrin uptake by vegetable crops grown in contaminated soils. J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes 44, 449–454. https://doi.org/10.1080/03601230902935113

Duan, L., Naidu, R., Liu, Y., Palanisami, T., Dong, Z., Mallavarapu, M., Semple, K.T., 2015. Effect of ageing on benzo[a]pyrene extractability in contrasting soils. J. Hazard. Mater. 296, 175–184. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.050

Eevers, N., Hawthorne, J.R., White, J.C., Vangronsveld, J., Weyens, N., 2018. Endophyte-enhanced phytoremediation of DDE-contaminated using Cucurbita pepo: A field trial. Int. J. Phytoremediation 20, 301–310. https://doi.org/10.1080/15226514.2017.1377150

Eevers, N., White, J.C., Vangronsveld, J., Weyens, N., 2017. Bio- and Phytoremediation of Pesticide-Contaminated Environments, in: Phytoremediation. Elsevier, pp. 277–318. https://doi.org/10.1016/bs.abr.2017.01.001

El-Shahawi, M.S., Hamza, A., Bashammakh, A.S., Al-Saggaf, W.T., 2010. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. Talanta 80, 1587–1597. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.055

Falciglia, P.P., Giustra, M.G., Vagliasindi, F.G.A., 2011a. Soil texture affects adsorption capacity and removal efficiency of contaminants inex situremediation by thermal

desorption of diesel-contaminated soils. Chemisrty Ecol. 27, 119–130. https://doi.org/10.1080/02757540.2010.534087

Falciglia, P.P., Giustra, M.G., Vagliasindi, F.G.A., 2011b. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. J. Hazard. Mater. 185, 392–400. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.046

Fiedler, H., 2000. Persistent organic pollutants — chemical identity and properties. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102, 45–49. https://doi.org/10.1002/(sici)1438-9312(200001)102:1<45::aid-ejlt45>3.0.co;2-b

Fujita, K., Inui, H., 2021a. How does the Cucurbitaceae family take up organic pollutants (POPs, PAHs, and PPCPs)? Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 20, 751–779. https://doi.org/10.1007/s11157-021-09578-w

Fujita, K., Inui, H., 2021b. Review: Biological functions of major latex-like proteins in plants. Plant Sci. 306, 110856. https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2021.110856

Gao, Y., Yang, T., Jin, J., 2015. Nanoparticle pollution and associated increasing potential risks on environment and human health: a case study of China. Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 19297–19306. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5497-0

Gao, Y., Zhu, L., 2004. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils. Chemosphere 55, 1169–1178. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.037

Gao, Y.F., Yang, H., Zhan, X.H., Zhou, L.X., 2013. Scavenging of BHCs and DDTs from soil by thermal desorption and solvent washing. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 1482–1492. https://doi.org/10.1007/s11356-012-0991-0

García-Corona, R., Benito, E., De Blas, E., Varela, M.E., 2004. Effects of heating on some soil physical properties related to its hydrological behaviour in two north-western Spanish soils. Int. J. Wildl. Fire 13, 195–199. https://doi.org/10.1071/WF03068

Garvin, N., Doucette, W.J., White, J.C., 2015. Investigating differences in the root to shoot transfer and xylem sap solubility of organic compounds between zucchini, squash and soybean using a pressure chamber method. Chemosphere 130, 98–102. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.075

Gatignol, C., Étienne, J.-C., 2010. Rapport sur Pesticides et santé, Office Parlementaire

d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.

Gavrilescu, M., 2009. Emerging processes for soil and groundwater cleanup-potential benefits and risks. Environ. Eng. \& Manag. J. 8.

Gavrilescu, M., 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. Eng. Life Sci. 5, 497–526. https://doi.org/10.1002/elsc.200520098

Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C., 2000. Bound pesticide residues in soils: A review. Environ. Pollut. 108, 3–14. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00197-9

Gonçalves, C., Carvalho, J.J., Azenha, M.A., Alpendurada, M.F., 2006. Optimization of supercritical fluid extraction of pesticide residues in soil by means of central composite design and analysis by gas chromatography-tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. A 1110, 6–14. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.01.089

Gong, Z.M., Tao, S., Xu, F.L., Dawson, R., Liu, W.X., Cui, Y.H., Cao, J., Wang, X.J., Shen, W.R., Zhang, W.J., Qing, B.P., Sun, R., 2004. Level and distribution of DDT in surface soils from Tianjin, China. Chemosphere 54, 1247–1253. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.021

Goto, J., Iwabuchi, A., Yoshihara, R., Kodama, N., Matsui, T., Hirota, M., Eun, H., Inui, H., 2019. Uptake mechanisms of polychlorinated biphenyls in Cucurbita pepo via xylem sap containing major latex-like proteins. Environ. Exp. Bot. 162, 399–405. https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2019.03.019

Green, D.W., Southard, M.Z., 2019. Perry's chemical engineers' handbook. McGraw-Hill Education.

Greenwood, S.J., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2011. The absorption and translocation of polychlorinated biphenyl congeners by Cucurbita pepo ssp pepo. Environ. Sci. Technol. 45, 6511–6516. https://doi.org/10.1021/es200598u

Guan, X., Sun, Y., Qin, H., Li, J., Lo, I.M.C., He, D., Dong, H., 2015. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014). Water Res. 75, 224–248. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.034

Hara, J., 2011. The effect of oxygen on chemical dechlorination of dieldrin using iron sulphides. Chemosphere 82, 1308–1313.

https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.015

Harner, T., Wideman, J.L., Jantunen, L.M.M., Bidleman, T.F., Parkhurst, W.J., 1999. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils. Environ. Pollut. 106, 323–332. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00110-4

Hashimoto, Y., 2005. Dieldrin residue in the soil and cucumber from agricultural field in Tokyo. J. Pestic. Sci. 30, 397–402. https://doi.org/10.1584/jpestics.30.397

Hawthorne, S.B., Galy, A.B., Schmitt, V.O., Miller, D.J., 1995. Effect of SFE flow rate on extraction rates: classifying sample extraction behavior. Anal. Chem. 67, 2723–2732.

Hill, A.R.C., Reynolds, S.L., 1999. Guidelines for in-house validation of analytical methods for pesticide residues in food and animal feeds. Analyst 124, 953–958. https://doi.org/10.1039/a900603f

Honeycutt, M., Shirley, S., 2014. Dieldrin, in: Encyclopedia of Toxicology: Third Edition. Elsevier, pp. 107–110. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00132-9

Hossard, L., Guichard, L., Pelosi, C., Makowski, D., 2017. Lack of evidence for a decrease in synthetic pesticide use on the main arable crops in France. Sci. Total Environ. 575, 152–161. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.008

Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. Appl. Geochemistry 18, 955–972. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00205-6

INERIS, 2011a. Toxicological and environmental data sheet for chemical substances, DIELDRINE, Institut National de l'énvironnement industriel et des risques.

INERIS, 2011b. Toxicological and environmental data sheet for chemical substances, ALDRINE.

INERIS, 2011c. Toxicological and environmental data sheet for chemical substances, CHLORDANE.

INRS, 2019. Fiche toxicologique Hexane 1–15.

INRS, 2008. Fiche toxicologique Heptane 1–3.

INRS, 2007. Fiche toxicologique Dieldrine.

Inui, H., Sawada, M., Goto, J., Yamazaki, K., Kodama, N., Tsuruta, H., Eun, H., 2013. A major

latex-like protein is a key factor in crop contamination by persistent organic pollutants. Plant Physiol. 161, 2128–2135. https://doi.org/10.1104/pp.112.213645

Inui, H., Wakai, T., Gion, K., Kim, Y.S., Eun, H., 2008. Differential uptake for dioxin-like compounds by zucchini subspecies. Chemosphere 73, 1602–1607. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.013

Inui, H., Wakai, T., Gion, K., Yamazaki, K., Kim, Y.S., Eun, H., 2011. Congener specificity in the accumulation of dioxins and dioxin-like compounds in Zucchini plants grown hydroponically. Biosci. Biotechnol. Biochem. 75, 705–710. https://doi.org/10.1271/bbb.100833

Isleyen, M., Sevim, P., 2012. Accumulation of weathered p,p′-DDE in xylem sap of grafted watermelon. Int. J. Phytoremediation 14, 403–414. https://doi.org/10.1080/15226514.2011.620655

Isleyen, M., Sevim, P., Hawthorne, J., Berger, W., White, J.C., 2013. Inheritance Profile of Weathered Chlordane and P,P′-DDTs Accumulation by cucurbita pepo hybrids. Int. J. Phytoremediation 15, 861–876. https://doi.org/10.1080/15226514.2012.760519

Isleyen, M., Sevim, P., White, J.C., 2012. Accumulation of weathered p,p'-DDTs in hybridized Cucurbita pepo cultivars. Environ. Toxicol. Chem. 31, 1699–1704. https://doi.org/10.1002/etc.1887

Iwabuchi, A., Katte, N., Suwa, M., Goto, J., Inui, H., 2020. Factors regulating the differential uptake of persistent organic pollutants in cucurbits and non-cucurbits. J. Plant Physiol. 245, 153094. https://doi.org/10.1016/j.jplph.2019.153094

Jayashree, R., Vasudevan, N., 2007. Organochlorine pesticide residues in ground water of Thiruvallur district, India. Environ. Monit. Assess. 128, 209–215. https://doi.org/10.1007/s10661-006-9306-6

Jeke, N.N., Zvomuya, F., Cicek, N., Ross, L., Badiou, P., 2015. Biomass, Nutrient, and Trace Element Accumulation and Partitioning in Cattail (Typha latifolia L.) during Wetland Phytoremediation of Municipal Biosolids . J. Environ. Qual. 44, 1541–1549. https://doi.org/10.2134/jeq2015.02.0064

Jiang, Y.F., Wang, X.T., Jia, Y., Wang, F., Wu, M.H., Sheng, G.Y., Fu, J.M., 2009. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China. J. Hazard. Mater. 170, 989–997.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.082

Jiries, A., Al-Nasir, F., Hijazin, T.J., Al-Alawi, M., El Fels, L., Mayyas, A., Al-Dmour, R., Al-Madanat, O.Y., 2022. Polycyclic aromatic hydrocarbons in citrus fruit irrigated with fresh water under arid conditions: Concentrations, sources, and risk assessment. Arab. J. Chem. 15, 104027. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104027

Jones, K.C., De Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. Environ. Pollut. 100, 209–221. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6

Jorgenson, J.L., 2001. Aldrin and dieldrin: A review of research on their production, environmental deposition and fate, bioaccumulation, toxicology, and epidemiology in the United States. Environ. Health Perspect. 109, 113–139. https://doi.org/10.1289/ehp.01109s1113

Kah, M., Beulke, S., Brown, C.D., 2007. Factors influencing degradation of pesticides in soil. J. Agric. Food Chem. 55, 4487–4492. https://doi.org/10.1021/jf0635356

Kanthasamy, A.G., Kitazawa, M., Kanthasamy, A., Anantharam, V., 2005. Dieldrin-induced neurotoxicity: relevance to Parkinson's disease pathogenesis. Neurotoxicology 26, 701–719.

Kelsey, J.W., Colino, A., Koberle, M., White, J.C., 2006. Growth conditions impact 2,2-bis (p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene (p,p′ -DDE) accumulation by Cucurbita pepo. Int. J. Phytoremediation 8, 261–271. https://doi.org/10.1080/15226510600846830

Khalid, S., Shahid, M., Murtaza, B., Bibi, I., Natasha, Asif Naeem, M., Niazi, N.K., 2020. A critical review of different factors governing the fate of pesticides in soil under biochar application. Sci. Total Environ. 711, 134645. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134645

Khan, S.U., 1995. Supercritical Fluid Extraction of Bound Pesticide Residues from Soil and Food Commodities. J. Agric. Food Chem. 43, 1718–1723. https://doi.org/10.1021/jf00054a058

Khorram, M.S., Zhang, Q., Lin, D., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y., 2016. Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. J. Environ. Sci. (China) 44, 269–279. https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.027

Koinecke, A., Kreuzig, R., Bahadir, M., 1997. Effects of modifiers, adsorbents and eluents in supercritical fluid extraction of selected pesticides in soil. J. Chromatogr. A 786,

155–161. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00689-4

Kookana, R.S., Sarmah, A.K., Van Zwieten, L., Krull, E., Singh, B., 2011. Biochar application to soil. agronomic and environmental benefits and unintended consequences, in: Advances in Agronomy. Elsevier, pp. 103–143. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385538-1.00003-2

Kreuzig, R., Koinecke, A., Bahadir, M., 2000. Use of supercritical fluid extraction in the analysis of pesticides in soil. J. Biochem. Biophys. Methods 43, 403–409. https://doi.org/10.1016/S0165-022X(00)00056-7

Krohn, C., Jin, J., Ryan, J., Fabijański, P., Franks, A.E., Tang, C., 2019. Composition of soil organic matter drives total loss of dieldrin and dichlorodiphenyltrichloroethane in high-value pastures over thirty years. Sci. Total Environ. 691, 135–145. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.497

Krohn, C., Zhang, P., Wood, J.L., Hayden, H.L., Franks, A.E., Jin, J., Tang, C., 2022. Biochar reduced extractable dieldrin concentrations and promoted oligotrophic growth including microbial degraders of chlorinated pollutants. J. Hazard. Mater. 423, 127156. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127156

Kuppusamy, S., Palanisami, T., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Naidu, R., 2016. In-situ remediation approaches for the management of contaminated sites: A comprehensive overview, in: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer International Publishing, pp. 1–115. https://doi.org/10.1007/978-3-319-20013-2_1

Kuppusamy, S., Thavamani, P., Venkateswarlu, K., Lee, Y.B., Naidu, R., Megharaj, M., 2017a. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. Chemosphere 168, 944–968. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115

Kuppusamy, S., Venkateswarlu, K., Megharaj, M., Mayilswami, S., Lee, Y.B., 2017b. Risk-based remediation of polluted sites: A critical perspective. Chemosphere 186, 607–615. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.043

Kupryianchyk, D., Hale, S., Zimmerman, A.R., Harvey, O., Rutherford, D., Abiven, S., Knicker, H., Schmidt, H.P., Rumpel, C., Cornelissen, G., 2016. Sorption of hydrophobic organic compounds to a diverse suite of carbonaceous materials with emphasis on biochar.

Chemosphere 144, 879–887. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.055

La Mori, P., Kirkland, E., Faircloth, H., Bogert, R., Kershner, M., 2010. Combined thermal and zero-valent iron in situ soil mixing remediation technology. Remediation 20, 9–25. https://doi.org/10.1002/rem.20237

Lee, W.Y., Iannucci-Berger, W.A., Eitzer, B.D., White, J.C., Mattina, M.J.I., 2003. Plant uptake and translocation of air-borne chlordane and comparison with the soil-to-plant route. Chemosphere 53, 111–121. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00353-9

Lehmann, J., Kuzyakov, Y., Pan, G., Ok, Y.S., 2015. Biochars and the plant-soil interface. Plant Soil 395, 1–5. https://doi.org/10.1007/s11104-015-2658-3

Li, Q., Lu, Y., Wang, P., Wang, T., zhang, Y., Suriyanarayanan, S., Liang, R., Baninla, Y., Khan, K., 2018. Distribution, source, and risk of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban and rural soils around the Yellow and Bohai Seas, China. Environ. Pollut. 239, 233–241. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.055

Li, X.Q., Elliott, D.W., Zhang, W.X., 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 31, 111–122. https://doi.org/10.1080/10408430601057611

Ling, Y.C., Liao, J.H., 1996. Matrix effect on supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides from sulfur-containing soils. J. Chromatogr. A 754, 285–294. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00375-5

Liu, M., Yang, Y., Yun, X., Zhang, M., Wang, J., 2015. Occurrence and assessment of organochlorine pesticides in the agricultural topsoil of Three Gorges Dam region, China. Environ. Earth Sci. 74, 5001–5008. https://doi.org/10.1007/s12665-015-4512-6

Lodolo, A., Gonzalez-Valencia, E., Miertus, S., 2001. Overview of remediation technologies for persistent toxic substances. Arh. Hig. Rada Toksikol. 52, 253–280.

Lunney, A.I., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2010. Effect of organic matter additions on uptake of weathered DDT by cucurbita pepo ssp. pepo cv. Howden. Int. J. Phytoremediation 12, 404–417. https://doi.org/10.1080/15226510903051773

Lunney, A.I., Zeeb, B.A., Reimer, K.J., 2004. Uptake of weathered DDT in vascular plants:

Potential for phytoremediation. Environ. Sci. Technol. 38, 6147–6154. https://doi.org/10.1021/es030705b

Marr, R., Gamse, T., 2000. Use of supercritical fluids for different processes including new developments - a review. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 39, 19–28. https://doi.org/10.1016/S0255-2701(99)00070-7

Martinez-Iñigo, M.J., Almendros, G., 1992. Pesticide Sorption on Soils Treated with Evergreen Oak Biomass at Different Humification Stages. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 23, 1717–1729. https://doi.org/10.1080/00103629209368699

Matsumoto, E., Kawanaka, Y., Yun, S.J., Oyaizu, H., 2009. Bioremediation of the organochlorine pesticides, dieldrin and endrin, and their occurrence in the environment. Appl. Microbiol. Biotechnol. 84, 205–216. https://doi.org/10.1007/s00253-009-2094-5

Mattina, M.I., Berger, W.A., Eitzer, B.D., 2007. Factors affecting the phytoaccumulation of weathered, soil-borne organic contaminants: Analyses at the ex Planta and in Planta sides of the plant root. Plant Soil 291, 143–154. https://doi.org/10.1007/s11104-006-9182-4

Mattina, M.I., Isleyen, M., Eitzer, B.D., Iannucci-Berger, W., White, J.C., 2006. Uptake by cucurbitaceae of soil-borne contaminants depends upon plant genotype and pollutant properties. Environ. Sci. Technol. 40, 1814–1821. https://doi.org/10.1021/es051572s

Mattina, M.J., Iannucci-Berger, W., Dykas, L., 2000. Chlordane uptake and its translocation in food crops. J. Agric. Food Chem. 48, 1909–1915. https://doi.org/10.1021/jf990566a

Mattina, M.J.I., Eitzer, B.D., Iannucci-Berger, W., Lee, W.Y., White, J.C., 2004. Plant uptake and translocation of highly weathered, soil-bound technical chlordane residues: Data from field and rhizotron studies. Environ. Toxicol. Chem. 23, 2756–2762. https://doi.org/10.1897/03-570

Mattina, M.J.I., Iannucci-Berger, W., Dykas, L., Pardus, J., 1999. Impact of long-term weathering, mobility, and land use on chlordane residues in soil. Environ. Sci. Technol. 33, 2425–2431. https://doi.org/10.1021/es990012o

Mattina, M.J.I., Lannucci-Berger, W., Musante, C., White, J.C., 2003. Concurrent plant uptake

of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. Environ. Pollut. 124, 375–378. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00060-5

Mattina, M.J.I., White, J., Eitzer, B., Iannucci-Berger, W., 2002. Cycling of weathered chlordane residues in the environment: Compositional and chiral profiles in contiguous soil, vegetation, and air compartments. Environ. Toxicol. Chem. 21, 281–288. https://doi.org/10.1002/etc.5620210209

Mayer, D.G., Butler, D.G., 1993. Statistical validation. Ecol. Modell. 68, 21–32.

Maynard, L., 2007. Cucurbit crop growth and development, in: University of Purdue Conference Proceedings, Indiana, United States of America. Disponible En Linea: Https://Www. Agry. Purdue. Edu/CCA/2007/2007/Proceedi Ngs/Liz\% 20Maynard-CCA\% 20proceedings\% 201_KLS. Pdf.

McDougall, K.W., Harris, C.R., Fenton, I.G., Dowman, A., 1995. Persistence and effect of management practices on organochlorine residues in soils of subtropical New South Wales. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 54, 177–184. https://doi.org/10.1007/BF00197428

Meijer, S.N., Halsall, C.J., Harner, T., Peters, A.J., Ockenden, W.A., Johnston, A.E., Jones, K.C., 2001. Organochlorine pesticide residues in archived UK soil. Environ. Sci. Technol. 35, 1989–1995. https://doi.org/10.1021/es0000955

Meskar, M., Sartaj, M., Infante Sedano, J.A., 2019. Assessment and comparison of PHCs removal from three types of soils (sand, silt loam and clay) using supercritical fluid extraction. Environ. Technol. (United Kingdom) 40, 3040–3053. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1466917

Meskar, M., Sartaj, M., Sedano, J.A.I., 2018. Optimization of operational parameters of supercritical fluid extraction for PHCs removal from a contaminated sand using response surface methodology. J. Environ. Chem. Eng. 6, 3083–3094. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.048

Miglioranza, K.S.B., Aizpún de Moreno, J.E., Moreno, V.J., 2003. Dynamics of organochlorine pesticides in soils from a southeastern region of Argentina. Environ. Toxicol. Chem. 22, 712–717. https://doi.org/10.1002/etc.5620220405

Mikes, O., Cupr, P., Trapp, S., Klanova, J., 2009. Uptake of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides from soil and air into radishes (Raphanus sativus).

Environ. Pollut. 157, 488–496. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.007

Mishra, K., Sharma, R.C., Kumar, S., 2012. Contamination levels and spatial distribution of organochlorine pesticides in soils from India. Ecotoxicol. Environ. Saf. 76, 215–225. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.014

Monson, S.J., Ma, L., Cassada, D.A., Spalding, R.F., 1998. Confirmation and method development for dechlorinated atrazine from reductive dehalogenation of atrazine with Fe0. Anal. Chim. Acta 373, 153–160. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00390-0

Morillo, E., Villaverde, J., 2017. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. Sci. Total Environ. 586, 576–597. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.020

Mottes, C., Sabatier, P., Evrard, O., Cottin, N., Arnaud, F., Comte, I., Piot, C., Lesueur Jannoyer, M., Lichtfouse, E., Poulenard, J., 2021. Pesticide resurrection. Environ. Chem. Lett. https://doi.org/10.1007/s10311-021-01347-z

Mrema, E.J., Rubino, F.M., Brambilla, G., Moretto, A., Tsatsakis, A.M., Colosio, C., 2013. Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity. Toxicology 307, 74–88. https://doi.org/10.1016/j.tox.2012.11.015

Muir, D., Sverko, E., 2006. Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: A critical appraisal. Anal. Bioanal. Chem. 386, 769–789. https://doi.org/10.1007/s00216-006-0765-y

Murano, H., Otani, T., Makino, T., Seike, N., Sakai, M., 2009. Effects of the application of carbonaceous adsorbents on pumpkin (Cucurbita maxima) uptake of heptachlor epoxide in soil. Soil Sci. Plant Nutr. 55, 325–332. https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2009.00361.x

Murano, H., Otani, T., Seike, N., 2010a. Dieldrin-dissolving abilities of the xylem saps of several plant families, particularly Cucurbita pepo L. Environ. Toxicol. Chem. 29, 2269–2277. https://doi.org/10.1002/etc.288

Murano, H., Otani, T., Seike, N., Sakai, M., 2010b. Dieldrin uptake and translocation in plants growing in hydroponic medium. Environ. Toxicol. Chem. 29, 142–148. https://doi.org/10.1002/etc.10

Nam, J.J., Gustafsson, O., Kurt-Karakus, P., Breivik, K., Steinnes, E., Jones, K.C., 2008.

Relationships between organic matter, black carbon and persistent organic pollutants in European background soils: Implications for sources and environmental fate. Environ. Pollut. 156, 809–817. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.05.027

Namiki, S., Otani, T., Motoki, Y., Seike, N., Iwafune, T., 2018. Differential uptake and translocation of organic chemicals by several plant species from soil. J. Pestic. Sci. 43, 96–107. https://doi.org/10.1584/jpestics.D17-088

Namiki, S., Otani, T., Seike, N., 2013. Fate and plant uptake of persistent organic pollutants in soil. Soil Sci. Plant Nutr. 59, 669–679. https://doi.org/10.1080/00380768.2013.813833

Namiki, S., Otani, T., Seike, N., Satoh, S., 2015. Differential uptake and translocation of β-HCH and dieldrin by several plant species from hydroponic medium. Environ. Toxicol. Chem. 34, 536–544. https://doi.org/10.1002/etc.2815

Nanasato, Y., Tabei, Y., 2018. Phytoremediation of persistent organic pollutants (POPs) utilizing transgenic hairy root cultures: Past and future perspectives, in: Hairy Roots: An Effective Tool of Plant Biotechnology. Springer, pp. 227–241. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2562-5_10

Nash, R.G., Woolson, E.A., 1967. Persistence of chlorinated hydrocarbon insecticides in soils. Science (80-.). 157, 924–927. https://doi.org/10.1126/science.157.3791.924

Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Gourdon, R., 2007. Effects of aging on the extractability of naphthalene and phenanthrene from Mediterranean soils. J. Hazard. Mater. 146, 378–384. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.032

Northcott, G.L., Jones, K.C., 2001. Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration. Environ. Sci. Technol. 35, 1103–1110. https://doi.org/10.1021/es000071y

Nowack, B., Bucheli, T.D., 2007. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. Environ. Pollut. 150, 5–22. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006

O'Brien, P.L., DeSutter, T.M., Casey, F.X.M., Derby, N.E., Wick, A.F., 2016. Implications of Using Thermal Desorption to Remediate Contaminated Agricultural Soil: Physical

Characteristics and Hydraulic Processes. J. Environ. Qual. 45, 1430–1436. https://doi.org/10.2134/jeq2015.12.0607

O'Brien, P.L., DeSutter, T.M., Casey, F.X.M., Khan, E., Wick, A.F., 2018. Thermal remediation alters soil properties – a review. J. Environ. Manage. 206, 826–835. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.052

O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C., 2013. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. Adv. Water Resour. 51, 104–122. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.02.005

Official Journal of the European Union, 2008.

Oliver, M.A., Webster, R., 1986. Combining Nested and Linear Sampling for Determining the Scale and Form of Spatial Variation of Regionalized Variables. Geogr. Anal. 18, 227–242. https://doi.org/10.1111/j.1538-4632.1986.tb00095.x

Orton, T.G., Saby, N.P.A., Arrouays, D., Jolivet, C.C., Villanneau, E.J., Marchant, B.P., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O., 2013. Spatial distribution of Lindane concentration in topsoil across France. Sci. Total Environ. 443, 338–350. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.103

Otani, T., Seike, N., Sakata, Y., 2007. Differential uptake of dieldrin and endrin from soil by several plant families and Cucurbita genera. Soil Sci. Plant Nutr. 53, 86–94. https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2007.00102.x

Ouvrard, S., Leglize, P., Morel, J.L., 2014. PAH Phytoremediation: Rhizodegradation or Rhizoattenuation? Int. J. Phytoremediation 16, 46–61. https://doi.org/10.1080/15226514.2012.759527

Patzel, N., Sticher, H., Karlen, D.L., 2000. Soil fertility—phenomenon and concept. J. Plant Nutr. Soil Sci. 163, 129–142.

Pavel, L.V., Gavrilescu, M., 2008. Overview of ex situ decontamination techniques for soil cleanup. Environ. Eng. Manag. J. 7, 815–834. https://doi.org/10.30638/eemj.2008.109

Pignatello, J.J., 1998. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. Adv. Colloid Interface Sci. 76–77, 445–467. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00055-4

Pignatello, J.J., Nason, S.L., 2020. Importance of Soil Properties and Processes on Bioavailability of Organic Compounds, in: The Handbook of Environmental Chemistry. Springer International Publishing, pp. 7–41. https://doi.org/10.1007/698_2020_510

Pignatello, J.J., Xing, B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. Environ. Sci. Technol. 30, 1–11. https://doi.org/10.1021/es940683g

Piutti, S., El Wanny, N., Laflotte, A., Baroudi, M., Caria, G., Perronnet, K., Jurjanz, S., Slezack, S., Feidt, C., Delannoy, M., 2022. Assessment of an NDL-PCBs Sequestration Strategy in Soil Using Contrasted Carbonaceous Materials through In Vitro and Cucurbita pepo Assays. Appl. Sci. 12, 3921. https://doi.org/10.3390/app12083921

Poorter, H., Jagodzinski, A.M., Ruiz-Peinado, R., Kuyah, S., Luo, Y., Oleksyn, J., Usoltsev, V.A., Buckley, T.N., Reich, P.B., Sack, L., 2015. How does biomass distribution change with size and differ among species? An analysis for 1200 plant species from five continents. New Phytol. 208, 736–749. https://doi.org/10.1111/nph.13571

Pullagurala, V.L.R., Rawat, S., Adisa, I.O., Hernandez-Viezcas, J.A., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., 2018. Plant uptake and translocation of contaminants of emerging concern in soil. Sci. Total Environ. 636, 1585–1596.

Qu, C., Albanese, S., Chen, W., Lima, A., Doherty, A.L., Piccolo, A., Arienzo, M., Qi, S., De Vivo, B., 2016. The status of organochlorine pesticide contamination in the soils of the Campanian Plain, southern Italy, and correlations with soil properties and cancer risk. Environ. Pollut. 216, 500–511. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.089

Qu, C., Albanese, S., Li, J., Cicchella, D., Zuzolo, D., Hope, D., Cerino, P., Pizzolante, A., Doherty, A.L., Lima, A., De Vivo, B., 2019. Organochlorine pesticides in the soils from Benevento provincial territory, southern Italy: Spatial distribution, air-soil exchange, and implications for environmental health. Sci. Total Environ. 674, 159–170. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.029

R Core Team, 2016. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. http://www.R.-project.org/,3-0051-07-0.

Rakowska, M.I., Kupryianchyk, D., Harmsen, J., Grotenhuis, T., Koelmans, A.A., 2012. In situ remediation of contaminated sediments using carbonaceous materials. Environ.

Toxicol. Chem. 31, 693–704. https://doi.org/10.1002/etc.1763

Rana, M.K., 2017. Vegetable Crop Science. CRC Press.

Ranguin, R., Jean-Marius, C., Yacou, C., Gaspard, S., Feidt, C., Rychen, G., Delannoy, M., 2020. Reduction of chlordecone environmental availability by soil amendment of biochars and activated carbons from lignocellulosic biomass. Environ. Sci. Pollut. Res. 27, 41093–41104. https://doi.org/10.1007/s11356-019-07366-2

Reimer, G.J., Noot, D., Suarez, A., 1995. Supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides from soil. Int. J. Environ. Anal. Chem. 59, 91–96. https://doi.org/10.1080/03067319508041319

Ren, X., Zeng, G., Tang, L., Wang, J., Wan, J., Liu, Y., Yu, J., Yi, H., Ye, S., Deng, R., 2018. Sorption, transport and biodegradation – An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. Sci. Total Environ. 610–611, 1154–1163. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.089

Ribes, A., Grimalt, J.O., Torres Garcia, C.J., Cuevas, E., 2002. Temperature and organic matter dependence of the distribution of organochlorine compounds in mountain soils from the subtropical atlantic (Teide, Tenerife Island). Environ. Sci. Technol. 36, 1879–1885. https://doi.org/10.1021/es010272h

Richardson, P.T., Baker, D.A., Ho, L.C., 1982. The chemical composition of cucurbit vascular exudates. J. Exp. Bot. 33, 1239–1247. https://doi.org/10.1093/jxb/33.6.1239

Risoul, V., Renauld, V., Trouvé, G., Gilot, P., 2002. A laboratory pilot study of thermal decontamination of soils polluted by PCBs. Comparison with thermogravimetric analysis. Waste Manag. 22, 61–72. https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00051-4

Ritter, L., Solomon, K.R., Forget, J., Stemeroff, M., O'Leary, C., 1996. Les polluants organiques persistants. Rapp. d'évaluation, Réseau Can. des Centres Toxicol. Canada.

Rodier, J., 1978. L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie (Dunod technique) (French Edition). distributed by S.M.P.F. Corp.

Saito, T., Otani, T., Seike, N., Murano, H., Okazaki, M., 2011. Suppressive effect of soil application of carbonaceous adsorbents on dieldrin uptake by cucumber fruits. Soil Sci. Plant Nutr. 57, 157–166. https://doi.org/10.1080/00380768.2010.551281

Saito, T., Otani, T., Seike, N., Okazaki, M., 2012. A comparison of dieldrin residues in various vegetable crops cultivated in a contaminated field. Soil Sci. Plant Nutr. 58, 373–383. https://doi.org/10.1080/00380768.2012.694802

Sakai, M., Seike, N., Murano, H., Otani, T., 2009. Relationship between dieldrin uptake in cucumber and solvent-Extractable residue in soil. J. Agric. Food Chem. 57, 11261–11266. https://doi.org/10.1021/jf902573k

Saldaña, M.D.A., Nagpal, V., Guigard, S.E., 2005. Remediation of contaminated soils using supercritical fluid extraction: A review (1994-2004). Environ. Technol. 26, 1013–1032. https://doi.org/10.1080/09593332608618490

Salehi, B., Sharifi-Rad, J., Capanoglu, E., Adrar, N., Catalkaya, G., Shaheen, S., Jaffer, M., Giri, L., Suyal, R., Jugran, A.K., Calina, D., Docea, A.O., Kamiloglu, S., Kregiel, D., Antolak, H., Pawlikowska, E., Sen, S., Acharya, K., Bashiry, M., Selamoglu, Z., Martorell, M., Sharopov, F., Martins, N., Namiesnik, J., Cho, W.C., 2019. Cucurbita plants: From farm to industry. Appl. Sci. 9, 3387. https://doi.org/10.3390/app9163387

Samsøe-Petersen, L., Larsen, E.H., Larsen, P.B., Bruun, P., 2002. Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils. Environ. Sci. Technol. 36, 3057–3063. https://doi.org/10.1021/es015691t

Samuel, T., Pillai, M.K.K., 1991. Impact of repeated application on the binding and persistence of [14C]-DDT and [14C]-HCH in a tropical soil. Environ. Pollut. 74, 205–216. https://doi.org/10.1016/0269-7491(91)90070-D

Sánchez-Osorio, J.L., Macías-Zamora, J.V., Ramírez-Álvarez, N., Bidleman, T.F., 2017. Organochlorine pesticides in residential soils and sediments within two main agricultural areas of northwest Mexico: Concentrations, enantiomer compositions and potential sources. Chemosphere 173, 275–287. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.010

Satapanajaru, T., Comfort, S.D., Shea, P.J., 2003. Enhancing Metolachlor Destruction Rates with Aluminum and Iron Salts during Zerovalent Iron Treatment. J. Environ. Qual. 32, 1726–1734. https://doi.org/10.2134/jeq2003.1726

Schön, J.H., 2015. Thermal Properties, in: Developments in Petroleum Science. Elsevier, pp. 369–414. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100404-3.00009-3

Schwab, A.P., Dermody, C.L., 2021. Pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons

assimilation by plants growing in contaminated soils, in: Advances in Agronomy. Elsevier, pp. 193–250. https://doi.org/10.1016/bs.agron.2021.03.002

Schwitzguébel, J.P., 2017. Phytoremediation of soils contaminated by organic compounds: hype, hope and facts. J. Soils Sediments 17, 1492–1502. https://doi.org/10.1007/s11368-015-1253-9

Semple, K.T., Morriss, A.W.J., Paton, G.I., 2003. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. Eur. J. Soil Sci. 54, 809–818.

Ševců, A., El-Temsah, Y.S., Filip, J., Joner, E.J., Bobčíková, K., Černík, M., 2017. Zero-valent iron particles for PCB degradation and an evaluation of their effects on bacteria, plants, and soil organisms. Environ. Sci. Pollut. Res. 24, 21191–21202. https://doi.org/10.1007/s11356-017-9699-5

Shabir, G.A., John Lough, W., Arain, S.A., Bradshaw, T.K., 2007. Evaluation and application of best practice in analytical method validation. J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 30, 311–333. https://doi.org/10.1080/10826070601084753

Shea, P.J., Machacek, T.A., Comfort, S.D., 2004. Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron. Environ. Pollut. 132, 183–188. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.003

Shegunova, P., Klánová, J., Holoubek, I., 2007. Residues of organochlorinated pesticides in soils from the Czech Republic. Environ. Pollut. 146, 257–261. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.03.057

Simonich, S.L., Hites, R.A., 1996. Organic pollutant accumulation in vegetation,. Environ. Pollut. 93, 106. https://doi.org/10.1016/0269-7491(96)81531-4

Sovocool, G.W., Lewis, R.G., Hariess, R.L., Wilson, N.K., Zehr, R.D., 1977. Analysis of Technical Chlordane by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Anal. Chem. 49, 734–740. https://doi.org/10.1021/ac50014a018

Sun, J., Pan, L., Tsang, D.C.W., Zhan, Y., Zhu, L., Li, X., 2018. Organic contamination and remediation in the agricultural soils of China: A critical review. Sci. Total Environ. 615, 724–740. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.271

Sunarso, J., Ismadji, S., 2009. Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. J. Hazard. Mater.

161, 1–20. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.069

Suthersan, S.S., 2001. Natural and Enhanced Remediation Systems, Natural and Enhanced Remediation Systems. Crc Press. https://doi.org/10.1201/9781420033069

Tan, H., Li, Q., Zhang, H., Wu, C., Zhao, S., Deng, X., Li, Y., 2020. Pesticide residues in agricultural topsoil from the Hainan tropical riverside basin: Determination, distribution, and relationships with planting patterns and surface water. Sci. Total Environ. 722, 137856. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137856

Tao, S., Liu, W., Li, Y., Yang, Y., Zuo, Q., Li, B., Cao, J., 2008. Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China. Environ. Sci. Technol. 42, 8395–8400. https://doi.org/10.1021/es8019676

Thakur, M., Pathania, D., 2020. Environmental fate of organic pollutants and effect on human health, in: Abatement of Environmental Pollutants. Elsevier, pp. 245–262. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818095-2.00012-6

Trapp, S., 2002. Dynamic root uptake model for neutral lipophilic organics. Environ. Toxicol. Chem. 21, 203–206. https://doi.org/10.1002/etc.5620210128

Trapp, S., Legind, C.N., 2011. Uptake of Organic Contaminants from Soil into Vegetables and Fruits, in: Dealing with Contaminated Sites. Springer Netherlands, pp. 369–408. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9757-6_9

Truex, M.J., Gillie, J.M., Powers, J.G., Lynch, K.P., 2009. Assessment of in situ thermal treatment for chlorinated organic source zones. Remediation 19, 7–17. https://doi.org/10.1002/rem.20198

Ukalska-Jaruga, A., Bejger, R., Debaene, G., Smreczak, B., 2021. Characterization of Soil Organic Matter Individual Fractions (Fulvic Acids, Humic Acids, and Humins) by Spectroscopic and Electrochemical Techniques in Agricultural Soils. Agronomy 11, 1067. https://doi.org/10.3390/agronomy11061067

Van der Velde, E.G., Dietvorst, M., Swart, C.P., Ramlal, M.R., Kootstra, P.R., 1994. Optimization of supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides from real soil samples. J. Chromatogr. A 683, 167–174. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(94)89113-3

Vidonish, J.E., Zygourakis, K., Masiello, C.A., Sabadell, G., Alvarez, P.J.J., 2016. Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for

Sustainable Remediation. Engineering 2, 426–437. https://doi.org/10.1016/j.eng.2016.04.005

Villeneuve, 2017. Problématique de la contamination des sols au chlordane et à la dieldrine sur la zone maraîchère des Jalles (Bordeaux) : Mise en place de traitements et culture de cucurbitacées in situ. Bordeaux.

Wang, B., Wu, A., Li, X., Ji, L., Sun, C., Shen, Z., Chen, T., Chi, Z., 2021. Progress in fundamental research on thermal desorption remediation of organic compound-contaminated soil. Waste Dispos. Sustain. Energy 3, 83–95. https://doi.org/10.1007/s42768-021-00071-2

Wang, B., Wu, C., Liu, W., Teng, Y., Luo, Y., Christie, P., Guo, D., 2016. Levels and patterns of organochlorine pesticides in agricultural soils in an area of extensive historical cotton cultivation in Henan province, China. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 6680–6689. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5864-x

Wang, L., Xue, C., Zhang, Y., Li, Z., Liu, C., Pan, X., Chen, F., Liu, Y., 2018. Soil aggregate-associated distribution of DDTs and HCHs in farmland and bareland soils in the Danjiangkou Reservoir Area of China. Environ. Pollut. 243, 734–742. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.019

Wang, X., Piao, X., Chen, J., Hu, J., Xu, F., Tao, S., 2006. Organochlorine pesticides in soil profiles from Tianjin, China. Chemosphere 64, 1514–1520. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.052

Wang, X., White, J.C., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Mattina, M.I., 2004. Phytoextraction of weathered p,p′-DDE by zucchini (Cucurbita pepo) and cucumber (Cucumis sativus) under different cultivation conditions. Int. J. Phytoremediation 6, 363–385. https://doi.org/10.1080/16226510490888910

Wang, Y., Lu, Y., Horton, R., Ren, T., 2019. Specific Heat Capacity of Soil Solids: Influences of Clay Content, Organic Matter, and Tightly Bound Water. Soil Sci. Soc. Am. J. 83, 1062–1066. https://doi.org/10.2136/sssaj2018.11.0434

Wang, Yu, Zhou, D., Wang, Yujun, Zhu, X., Jin, S., 2011. Humic acid and metal ions accelerating the dechlorination of 4-chlorobiphenyl by nanoscale zero-valent iron. J. Environ. Sci. 23, 1286–1292. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60543-8

Wania, F., Mackay, D., 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants.

Environ. Sci. Technol. 30, 390A--396A. https://doi.org/10.1016/s0926-3373(97)80026-4

Wenzel, K.D., Manz, M., Hubert, A., Schüürmann, G., 2002. Fate of POPs (DDX, HCHs, PCBs) in upper soil layers of pine forests. Sci. Total Environ. 286, 143–154. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00972-X

White, J.C., 2002. Differential bioavailability of field-weathered p,p′-DDE to plants of the Cucurbita and Cucumis genera. Chemosphere 49, 143–152. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00277-1

White, J.C., 2001. Plant-facilitated mobilization and translocation of weathered 2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene(p,p′-DDE) from an agricultural soil. Environ. Toxicol. Chem. 20, 2047. https://doi.org/10.1897/1551-5028(2001)020<2047:pfmato>2.0.co;2

White, J.C., Kottler, B.D., 2002. Citrate-mediated increase in the uptake of weathered 2,2-bis(p-chlorophenyl)1,1-dichloroethylene residues by plants. Environ. Toxicol. Chem. 21, 550. https://doi.org/10.1897/1551-5028(2002)021<0550:cmiitu>2.0.co;2

White, J.C., Parrish, Z.D., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Isleyen, M., Incorvia Mattina, M., 2006a. Soil Amendments, Plant Age, and Intercropping Impact p , p ′-DDE Bioavailability to Cucurbita pepo. J. Environ. Qual. 35, 992–1000. https://doi.org/10.2134/jeq2005.0271

White, J.C., Parrish, Z.D., Isleyen, M., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Kelsey, J.W., Mattina, M.I., 2006b. Influence of citric acid amendments on the availability of weathered PCBs to plant and earthworm species. Int. J. Phytoremediation 8, 63–79. https://doi.org/10.1080/15226510500507102

White, J.C., Wang, X., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Schultes, N.P., Arienzo, M., Mattina, M.I., 2003. Subspecies-level variation in the phytoextraction of weathered p,p′-DDE by Cucurbita pepo. Environ. Sci. Technol. 37, 4368–4373. https://doi.org/10.1021/es034357p

Whitfield Åslund, M.L., Zeeb, B.A., Rutter, A., Reimer, K.J., 2007. In situ phytoextraction of polychlorinated biphenyl—(PCB) contaminated soil. Sci. Total Environ. 374, 1–12.

Wong, F., Alegria, H.A., Bidleman, T.F., 2010. Organochlorine pesticides in soils of Mexico and the potential for soil-air exchange. Environ. Pollut. 158, 749–755.

https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.013

Wu, Y., Wang, Y., Huang, X., Chen, S., Zhong, X., Ni, Z., Cai, X., Liu, X., Simonnot, M.O., Qiu, R., 2017. Zerovalent iron in conjunction with surfactants to remediate sediments contaminated by polychlorinated biphenyls and nickel. Chemosphere 189, 479–488. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.038

Yang, S.C., Lei, M., Chen, T. Bin, Li, X.Y., Liang, Q., Ma, C., 2010. Application of zerovalent iron (Fe0) to enhance degradation of HCHs and DDX in soil from a former organochlorine pesticides manufacturing plant. Chemosphere 79, 727–732. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.046

Yehya, S., 2017. Modulation de l'absorption intestinale de la chlordécone (CLD) par l'utilisation de substances séquestrantes: application à l'élevage en zones contaminées.

Yehya, S., Delannoy, M., Fournier, A., Baroudi, M., Rychen, G., Feidt, C., 2017. Activated carbon, a useful medium to bind chlordecone in soil and limit its transfer to growing goat kids. PLoS One 12, e0179548. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179548

Yi, Y.M., Park, S., Munster, C., Kim, G., Sung, K., 2016. Changes in Ecological Properties of Petroleum Oil-Contaminated Soil after Low-Temperature Thermal Desorption Treatment. Water. Air. Soil Pollut. 227, 108. https://doi.org/10.1007/s11270-016-2804-4

Yoshihara, R., Matsuo, S., Iwata, T., Inui, H., 2014. Effect of amending soil with organic acids on perylene uptake into Cucurbita pepo. J. Pestic. Sci. 39, 162–164. https://doi.org/10.1584/jpestics.D14-054

Yu, H.Y., Li, F.B., Yu, W.M., Li, Y.T., Yang, G.Y., Zhou, S.G., Zhang, T. Bin, Gao, Y.X., Wan, H.F., 2013. Assessment of organochlorine pesticide contamination in relation to soil properties in the Pearl River Delta, China. Sci. Total Environ. 447, 160–168. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.070

Yu, X.Y., Ying, G.G., Kookana, R.S., 2009. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. Chemosphere 76, 665–671. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.001

Zhang, A., Liu, W., Yuan, H., Zhou, S., Su, Y., Li, Y.F., 2011. Spatial distribution of hexachlorocyclohexanes in agricultural soils in Zhejiang Province, China, and

correlations with elevation and temperature. Environ. Sci. Technol. 45, 6303–6308. https://doi.org/10.1021/es200488n

Zhang, H., Luo, Y., Li, Q., 2009. Burden and depth distribution of organochlorine pesticides in the soil profiles of Yangtze River Delta Region, China: Implication for sources and vertical transportation. Geoderma 153, 69–75. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.07.016

Zhang, H.B., Luo, Y.M., Zhao, Q.G., Wong, M.H., Zhang, G.L., 2006. Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils. Chemosphere 63, 633–641. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.006

Zhang, L., Dong, L., Shi, S., Zhou, L., Zhang, T., Huang, Y., 2009. Organochlorine pesticides contamination in surface soils from two pesticide factories in Southeast China. Chemosphere 77, 628–633. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.055

Zhang, N., Yang, Y., Tao, S., Liu, Y., Shi, K.L., 2011. Sequestration of organochlorine pesticides in soils of distinct organic carbon content. Environ. Pollut. 159, 700–705. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.12.011

Zhang, W.X., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. J. Nanoparticle Res. 5, 323–332. https://doi.org/10.1023/A:1025520116015

Zhao, C., Dong, Yan, Feng, Y., Li, Y., Dong, Yong, 2019. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review. Chemosphere 221, 841–855. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.079

Zhao, C., Xie, H.J., Zhang, J., Xu, J., Liang, S., 2013. Spatial distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and effect of soil characters: A case study of a pesticide producing factory. Chemosphere 90, 2381–2387. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.029

Zhao, X., Liu, W., Cai, Z., Han, B., Qian, T., Zhao, D., 2016. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. Water Res. 100, 245–266. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.019

Zhou, M., Trubey, R.K., Keil, Z.O., Sparks, D.L., 1997. Study of the effect of environmental variables and supercritical fluid extraction parameters on the extractability of pesticide residues from soils using a multivariate optimization scheme. Environ. Sci.

Technol. 31, 1934–1939. https://doi.org/10.1021/es960709z

Zhou, W., Anitescu, G., Rice, P.A., Tavlarides, L.L., 2004. Supercritical fluid extraction-oxidation technology to remediate PCB-contaminated soils/sediments: An economic analysis. Environ. Prog. 23, 222–231. https://doi.org/10.1002/ep.10025