



Analyse de la chlordécone dans les sols par GC/MSMS - Application à des procédés de décontamination des sols pollués et recherche de produits de dégradation.

Sébastien Bristeau, Christophe Mouvet, Laurence Amalric, Hanane Belghit,
Jim Mueller, Piyouz Adeg

► To cite this version:

Sébastien Bristeau, Christophe Mouvet, Laurence Amalric, Hanane Belghit, Jim Mueller, et al.. Analyse de la chlordécone dans les sols par GC/MSMS - Application à des procédés de décontamination des sols pollués et recherche de produits de dégradation.. 42e congrès du Groupe Français des Pesticides, May 2012, Poitiers, France. 2 p. hal-00698522

HAL Id: hal-00698522

<https://hal-brgm.archives-ouvertes.fr/hal-00698522>

Submitted on 16 Aug 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Analyse de la chlordécone dans les sols par GC/MSMS – Application à des procédés de décontamination des sols pollués et recherche de produits de dégradation.

Bristeau Sébastien (1), Christophe Mouvet (2), Amalric Laurence (1), Hanane Belghit (2), Jim Mueller (3), Piyouz Akeh (3).

1 BRGM, Département Métrologie, Monitoring et Analyse MMA/ENV,

2 BRGM, Département Environnement et Procédés Innovants, EPI/BGE

3 avenue Claude Guillemin, BP6009, 45060 Orléans Cedex, France

3 The Adventus Group, 871 W. Forest Rd - Suite 2, Freeport, IL USA 61032

La problématique « Chlordécone aux Antilles » est un enjeu environnemental, social et économique majeur. La chlordécone (CLD) insecticide utilisé en bananeraies, persiste dans les sols et dans les eaux, et atteint dans certains végétaux et poissons des teneurs qui interdisent leur consommation. Par ailleurs, un lien entre l'exposition à la chlordécone et le taux de cancer de la prostate a été mis en évidence (Multigner et al., 2010).

Le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer a mandaté en 2009 le BRGM pour travailler sur la décontamination de sols antillais (andosol, nitisol, ferralsol) contenant de la chlordécone.

Deux procédés de dépollution des sols ont été testés au BRGM ; ils impliquent l'ajout de compost, jusqu'à 30% en masse, pour le procédé Biogénie, et l'ajout, jusqu'à 12% en masse, d'un mélange de Fer(0) (45%) et de matière organique végétale (55 %) pour le procédé Daramend® ISCR (In Situ Chemical Reduction). Les fortes teneurs naturelles en matière organique des sols, notamment l'andosol (jusqu'à 13 – 15 %), et ces ajouts de matières organiques exogènes entraînent, après extraction des sols, une matrice très chargée.

Pour répondre aux besoins du projet de décontamination, une méthode analytique a été développée pour l'analyse de la chlordécone, la 5b-hydrochlordécone et la dihydrochlordécone dans les 3 principaux types de sols Antillais : Ferralsol, Andosol et Nitisol. La méthode consiste en une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (triple quadripôle) après une extraction par fluide pressurisé (ASE).

Les différentes caractéristiques de la méthode : étalonnage (linéaire), répétabilité (coefficient de variation $\leq 10\%$), reproductibilité (coefficient de variation $\leq 10\%$), spécificité de la méthode (avec et sans ajout de matière organique exogène), limite de quantification (0,03 mg/kg) et efficacité de l'extraction sont étudiées pour l'ensemble des 3 sols en adaptant la norme NF T 90-210 (2009) dédiée à l'eau. L'incertitude élargie ($k=2$) associée au résultat est de 40% pour des teneurs en chlordécone jusqu'à 1 mg/kg, et de 30% pour des valeurs supérieures à 1mg/kg. La justesse est évaluée uniquement par l'intermédiaire de taux de récupération par dopage du sol. Aucun essai inter-laboratoire et aucun essai matériau de référence ne sont disponibles pour cette méthode. La méthode d'analyse a été accréditée par le Cofrac dans le cadre de la portée flexible du service MMA du BRGM (Décembre 2011) et a permis l'analyse de sols traités par les 2 procédés.

Six mois de procédé d'ISCR-Daramend® permettent de diminuer de 74 % la teneur initiale en chlordécone du nitisol (passant de $1,24 \pm 0,17$ mg/kg, à $0,32 \pm 0,08$ mg/kg avec $n = 3$), de 71 % celle du ferralsol (passant de $2,6 \pm 0,1$ mg/kg à $0,76 \pm 0,17$ mg/kg avec $n = 3$), et de 21 % celle de l'andosol

(passant de $14,3 \pm 1,1$ mg/kg à $11,2 \pm 0,4$ mg/kg avec $n = 3$). Des produits de transformation partiellement déchlorés sont observés ; la monohydrochlordécone (5b-hydrochlordécone) est présente au départ dans les trois sols mais elle ne peut être quantifiée que dans l'andosol, et sa concentration n'augmente pas suite au traitement. La dihydrochlordécone, qui ne peut être quantifiée faute d'étalon analytique, n'est détectée que dans les sols traités, jamais dans les témoins non traités. La littérature fait état de 3 produits de transformation de la CLD, la monohydro- la dihydro-CLD et le chlordécol observés dans différentes matrices minérales et biologiques (e. g. Borsetti et Roach, 1978 ; Carver et Griffith, 1979; Fariss et al, 1980 ; Harless et al, 1978). Le chlordécol est quantifié dans les sols traités par le procédé et les contrôles. Sa concentration n'augmente pas suite aux différents procédés utilisés en la comparant aux sols contrôles.

Le procédé mettant en œuvre du compost ne permet en six mois de diminuer de manière significative et reproductible la teneur initiale en chlordécone d'aucun des trois sols. Aucune formation de monohydrochlordécone (5bhydrochlordécone) et dihydrochordécone n'est observée.

La recherche des produits de dégradation, autres que ceux référencés dans la littérature, est rendue très difficile par l'absence de standards et par le fait que la détection par GC-MS en impact électronique conduit à un spectre de masse assez fourni avec de nombreux fragments. L'utilisation en mode full scan MS (mode de détection non sélective et non spécifique) ne permet pas d'atteindre la sensibilité requise pour la détection de ces composés à l'état de traces et en matrices complexes. La détection par spectrométrie de masse des produits d'intérêt requiert l'utilisation de modes spécifiques qui impliquent de connaître les ions caractéristiques à détecter. Deux techniques permettent de connaître les ions caractéristiques des composés de dégradation de la chlordécone. La première méthode consiste à rechercher des fragments cyclopentadiène caractéristiques de la chlordécone (C_5Cl_6 avec m/z 270) et de ses produits de dégradations déchlorés ($C_5Cl_{6-n}H_n$) (Harless et al, 1978) ; la seconde consiste à rechercher les masses correspondantes aux ions moléculaires du composé. Ces ions moléculaires étant généralement présents avec une abondance très faible, il est préférable de rechercher également les fragments qui fournissent une abondance plus importante et qui se rapprochent le plus de la masse moléculaire du composé en recherchant la masse moléculaire avec une perte de chlore (M-Cl).

Ces techniques de recherche ont été mises en œuvre dans un extrait de sable dopé en chlordécone à 25 mg/kg. Le sable a ensuite subi le procédé ISCR avec Daramend® permettant une dégradation de la chlordécone à 80%. 14 produits de dégradation sont identifiés avec des pertes de chlores allant jusqu'à - 7 Cl (avec 2 isomères -5 Cl et -7 Cl) et 5 autres composés sont formés mais ne sont pour le moment pas identifiés.

La présence de ces composés est confirmée uniquement dans les sols traités par le procédé ISCR-Daramend®. Des recherches sont en cours pour confirmer par d'autres techniques analytiques les produits déchlorés jusqu'à -7 chlores et pour identifier les 5 composés inconnus.

Des travaux de recherche sont également entrepris pour la synthèse de certains de ces composés, ce qui permettrait la réalisation d'études toxicologique ainsi que la quantification de ces produits de dégradation dans les sols.

Mots-clés : chlordécone ; sol ; validation ; traitement ; GC/MS ; produit de dégradation