



La chlordécone est elle biodégradable et biodisponible? Quelques considérations issues de la littérature et résultats expérimentaux préliminaires

Herve Macarie, Damien A Devault, Isabel Sastre, Luc Rangon, Alain Soler,
Yoan Labrousse, Claude Charpy-Roubaud, Sevastianos Roussos, Daniel
Guiral, Jan Dolfing, et al.

► To cite this version:

Herve Macarie, Damien A Devault, Isabel Sastre, Luc Rangon, Alain Soler, et al.. La chlordécone est elle biodégradable et biodisponible? Quelques considérations issues de la littérature et résultats expérimentaux préliminaires. XXXXIème congrès du Groupe Français des Pesticides, May 2011, Orléans, France. ird-02949747

HAL Id: ird-02949747

<https://ird.hal.science/ird-02949747>

Submitted on 26 Sep 2020

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.

La chlordécone est elle biodégradable et biodisponible? Quelques considérations issues de la littérature et résultats expérimentaux préliminaires.

**Hervé Macarie⁽¹⁾, Damien Devault⁽²⁾, Isabel Sastre Conde⁽³⁾, Luc Rangon⁽¹⁾,
Alain Soler⁽⁴⁾, Yoan Labrousse⁽⁵⁾, Claude Charpy-Roubaud⁽⁵⁾,
Sevastianos Roussos⁽⁵⁾, Daniel Guiral⁽⁵⁾, Jan Dolfing⁽⁶⁾, Igor Novak⁽⁷⁾,
Alain Archelas⁽⁸⁾, Thierry Woignier⁽¹⁾**

⁽¹⁾ IRD - CNRS - PRAM, UMR IMEP, Martinique - herve.macarie@ird.fr, ⁽²⁾ IFREMER, Station d'Arcachon, ⁽³⁾ IRFAP, Palma de Majorque, Espagne, ⁽⁴⁾ Cirad - PRAM, Martinique, ⁽⁵⁾ IRD, UMR-IMEP, Marseille, ⁽⁶⁾ Newcastle Univ., Grande Bretagne, ⁽⁷⁾ Charles Sturt Univ., Australie, ⁽⁸⁾ CNRS, UMR ISM2, Marseille

I. INTRODUCTION

La chlordécone (CLD) (1,1a,3,3a,4,5,5a,5b,6-decachloro-octahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta[cd]pentalen-2-one dans la nomenclature CAS ; perchloropentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decan-5-one dans la nomenclature IUPAC), de formule brute C₁₀Cl₁₀O, est un insecticide organochloré de la famille des bishomocubanes, responsable de troubles neurologiques et de la reproduction chez l'homme, dont la fabrication et l'utilisation ont été interdites aux USA en 1976 suite à un désastre industriel (1). Cependant elle a continué à être employée dans les Antilles françaises pour lutter contre le charançon du bananier jusqu'en 1993. On estime qu'environ 300 tonnes du produit, soit 1/6 de la production mondiale auraient été utilisées en Guadeloupe et Martinique (2). Au moment de la rédaction de cet article, c'est-à-dire 17 ans après l'interdiction de son utilisation dans les Antilles la molécule est toujours rémanente dans les sols où elle a été épanchée (3). Il a été découvert par la suite que cela entraînait la contamination des « légumes pays » (manioc, igname, patate douce et dachine) fortement consommés localement (4) lorsqu'ils sont cultivés sur ces sols et que sous l'action du régime des pluies tropicales la CLD s'était mobilisée vers les nappes phréatiques, les eaux de surfaces et jusqu'au milieu marin en contaminant au passage les ressources en eau potable, mais aussi les poissons, et crustacées entrant dans la diète des populations antillaises (5, 6, 7). A l'heure actuelle, plus de 70% de cette population contiendrait de la chlordécone à des niveaux détectables dans le sang (8) qui serait notamment responsable du taux anormalement élevé de cancer de la prostate observé dans les Antilles et pourrait aussi être impliqué dans le nombre de cas croissant de cancer du sein enregistré (9). Aujourd'hui, les crises sanitaires et économiques liées à la chlordécone sont globalement gérées. Les interdictions de cultures sensibles sur les sols pollués, de pêche dans les rivières et dans certaines zones côtières ainsi que la fermeture de fermes aquacoles, le contrôle des denrées mises en vente et la mise en place de systèmes de filtration sur charbon actif pour l'eau potable ont en effet coupé la contamination de la population par voie alimentaire tandis que de nouveaux débouchés agricoles ont été proposés pour les terres contaminées (e.g. cultures alimentaires non sensibles, cultures non alimentaires à visée énergétique). Une solution définitive au problème consisterait toutefois à en éliminer la source, c'est à dire à détruire la chlordécone présente dans les sols. L'une des voies de destruction parmi les moins coûteuses et les plus respectueuses de l'environnement correspond à la dégradation microbienne surtout qu'elle doit pouvoir en principe être incorporée sans trop de difficultés aux pratiques agricoles. Jusqu'à présent, dues à ses caractéristiques chimiques (structure en cage, fort encombrement stérique, faible solubilité et forte hydrophobicité), la chlordécone est toutefois considérée comme non biodégradable par la communauté scientifique nationale, une conclusion renforcée par le fait que les concentrations de chlordécone résiduelle actuellement présente dans les sols antillais s'expliquent très bien par un simple modèle de lessivage sous l'action des pluies par rapport aux concentrations initialement apportées au sol (10).

Dans ce travail nous allons nous attacher (i) à montrer que plusieurs indices disponibles dans la littérature ancienne générée suite à la crise environnementale de 1976 aux USA suggèrent que la chlordécone pourrait être beaucoup plus susceptible à une attaque microbienne qu'elle n'y paraît et (ii) à rapporter les résultats préliminaires d'une étude thermodynamique théorique en cours et d'analyses de chlordécone à l'entrée et à la sortie de méthaniseurs traitant des vinasses de distillerie de rhum qui renforcent cette idée. L'article cherchera également à proposer des pistes pour expliquer l'absence apparente de dégradation de la chlordécone dans les sols antillais et s'intéressera au devenir de cette molécule lorsque les particules de sol entrent en contact avec le milieu aquatique.

II. BIODEGRADABILITE DE LA CHLORDECONE DANS LA LITTERATURE DE 1976 A 1996.

II.1. Conditions aérobies : transformation limitée mais quantitative de la CLD – impact de la déchloration sur la toxicité

Des tests réalisés avec des sédiments de la James River (Virginie, USA) contaminés par la CLD incubés statiquement sous une atmosphère d'air (condition partiellement aérobie) ont montré qu'après 12 semaines à 25°C, ils pouvaient convertir 10% de la CLD initiale en 8-monohydro-CLD plus connu sous le nom de chlordécone-5b-Hydro (11). Une culture d'enrichissement obtenue à partir de l'eau d'une lagune contenant des boues de station d'épuration contaminées par de la CLD ainsi qu'une souche pure de *Pseudomonas aeruginosa* (souche KO3) isolée de cet enrichissement ont aussi été capables de convertir, en une semaine dans des conditions aérobie en présence de peptone, d'acétone (solvant utilisé pour préparer la solution mère de CLD) et d'extrait de levure 28 à 30%, de la CLD (5 mg/l) en un mélange de 8-monohydro-CLD, une dihydro-CLD et de chlordécol (ce dernier seulement détecté dans le cas de l'enrichissement). Les transformations observées ont pu être attribuées sans ambiguïté à une activité biologique grâce à la mise en place de témoins adéquats (CLD repurifiée et pureté vérifiée par CPG, pas de photolyse possible). Ce travail a montré que la CLD ne pouvait pas être utilisée comme seule source de carbone et d'énergie par les microorganismes aérobies et qu'une déchloration n'était possible qu'en présence d'un cosubstrat. Il semble de plus que les microorganismes aérobies ne puissent arracher qu'un ou deux chlores dans ces conditions de cométabolisme et qu'ils soient incapables d'ouvrir le cycle bishomocubane. Les travaux de Soileau & Moreland (12) sur la toxicité de la CLD et de certains de ses dérivés pour les mitochondries de cellules de foie de rats montrent que: toxicité CLD alcool $\geq$ CLD > 8-monohydro-CLD >>> 2,8-dihydro-CLD. Ceci suggère que même des transformations mineures de la CLD comme celles observées par Orndorff & Colwell (11) pourraient fortement diminuer la toxicité des environnements contaminés et qu'un procédé permettant de telles transformations pourrait par conséquent être déjà une solution en soit sans nécessiter d'aller jusqu'à une minéralisation complète de la CLD.

II.2 Conditions anaérobies

II.2.1 Déchloration extensive *in vitro* de la CLD par la vitamine B₁₂ – première évidence d'ouverture de la structure en “cage”

La vitamine B₁₂ est un coenzyme à métal de transition (Co). D'autres coenzymes de ce type utilisent comme métal de transition Fe ou Ni. Ils sont tous très répandus dans le monde des procaryotes et sont connus pour être impliqués dans la déchloration réductive (conditions anaérobies) fortuite et non spécifique d'atomes de chlore liés à des carbones alkyles (halo-méthane, éthane, éthène, DDT, lindane) ou aryles (benzène, PCP) (13). Ils interviendraient également dans le fonctionnement de la plupart des déhalogénases des bactéries halo-respirantes étudiées à ce jour (14). En utilisant différentes combinaisons de conditions opératoires, Schrauzer & Katz (15) ont montré *in vitro* que la vitamine B₁₂ tant en concentration catalytique que stoechiométrique était capable de déchloration de façon extensive la chlordécone (jusqu'à 4 chlores de moins) mais surtout qu'elle pouvait dans certaines conditions réactionnelles permettre une transformation plus importante de sa structure avec la formation de composés de formules C₉Cl_{8-n}H_n (avec n = 3-5) résultant de l'ouverture de la “cage” bishomocubane. La capacité de réaliser une déchloration réductive de la CLD n'est probablement pas limitée à la vitamine B₁₂, mais une propriété répandue parmi les coenzymes à métaux de transition des procaryotes étant donné qu'une porphyrine (coenzyme à fer) s'est avérée capable d'arracher plusieurs chlores à un autre bishomocubane, le mirex, de formule C₁₀Cl₁₂ (16). Suite à ces résultats, Schrauzer & Katz (15) ont suggéré que “la déchloration réductive devrait être sérieusement envisagée comme un moyen de décontamination des sols”.

II.2.2 Possible déchloration extensive et ouverture de la “cage” de la CLD *in vivo* en condition méthanogénique.

Jablonski et al. (17) ont montré que l'*Archaea* méthanogène, *Methanosarcina thermophila*, était capable de convertir 86% de [¹⁴C]-CLD (0.79 g/l) en produits qui donnent, par chromatographie en couche mince, un profil similaire à celui obtenu avec la vitamine B₁₂. Cela suggère que de façon similaire à ce qui a été observé *in vitro* avec ce coenzyme à métal de transition, *M. thermophila* devrait avoir la capacité de déchloration et ouvrir la structure bishomocubane. Cette conclusion reste toutefois encore à valider par l'identification des intermédiaires. Dans cette étude moins de 1% de la radioactivité initialement présente dans la CLD a été retrouvée sous la forme de CH₄. Cela signifie que la CLD n'est pas minéralisée, ce qui est logique puisque comme toutes les méthanogènes, *M. thermophila*, ne peut utiliser de sources de carbones de plus de deux carbones. Le facteur III du complexe enzymatique de la monooxyde de carbone déshydrogénase de *M. thermophila* ainsi que son facteur F₄₃₀ ont également donné des profils similaires lorsque mis en présence de CLD et semblent donc impliqués dans le processus. Ils correspondent tous deux à des complexes à métaux de transition (le facteur III est un coenzyme à Co/Fe-S analogue à la vitamine B₁₂; le facteur F₄₃₀ est un coenzyme à Ni). Le facteur F₄₃₀ déjà connu pour sa participation dans la déhalogénéation d'autres organochlorés (13) est associé à la méthyl-CoM réductase qui catalyse la dernière étape de la méthanogénèse, laquelle est commune à toutes les

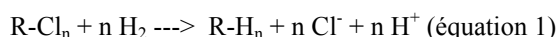
méthanogènes indépendamment de la source d'énergie et/ou de carbone qu'elles utilisent et quelle que soit leur température de croissance (18). Cela suggère que toutes les méthanogènes (pas seulement les acétoclastes, mais aussi les hydrogénotrophes et les méthylotrophes et pas seulement les thermophiles) devraient avoir la capacité d'attaquer la CLD. Cela est supporté expérimentalement par le fait qu'une boue de digesteur urbain (source naturelle de méthanogènes) ait montré la capacité à déchlorer l'autre insecticide de la série des bishomocubanes, le mirex, même si la réaction était restreinte à l'élimination d'un seul chlore (19).

Une autre caractéristique intéressante des méthanogènes correspond au fait qu'elles semblent très résistantes à la toxicité de la CLD comparées à d'autres procaryotes. Aucune toxicité n'a été observée à 0,79 g/l dans le cas de *M. thermophila* (17) et jusqu'à 100 mg CLD/kg poids sec de sédiments pour des méthanogènes marines (20), c'est à dire des concentrations très supérieures à celles qui sont normalement rencontrées dans les sols et les environnements aquatiques antillais.

Les considérations précédentes montrent que Jablonski et al. (17) avaient certainement raison de conclure à partir de leur travail que "...des études supplémentaires étaient nécessaires pour déterminer si des producteurs de méthane...pourraient être utilisés pour la biorémédiation de sédiments contaminés par la chlordécone...". Les recherches sur la CLD se sont malheureusement arrêtées aux Etats Unis étant donné que toutes les solutions de rémediations des sédiments de la James River étaient économiquement inenvisageables (1) et que ces derniers se trouvant dans une zone de forte sédimentation, les autorités américaines ont décidé de laisser agir la nature dont l'action devait aboutir à l'ensevelissement des sédiments contaminés sous une couche de sédiments propres coupant le transfert de CLD vers la chaîne trophique (21).

III. CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES

La découverte dans les années 1980 de nouvelles bactéries anaérobies capables d'utiliser les organochlorés comme accepteur d'électron (13, 14) en réalisant l'équation 1 nous a conduit à chercher si un tel métabolisme serait envisageable dans le cas de la chlordécone.



Dans ce but, nous avons estimé si les réactions de déchloration successive de cette molécule (arrachage d'1 chlore par étape donnant des mono-hydro puis dihydro, puis trihydro-CLD, etc) sont thermodynamiquement favorables, c'est à dire si leur variation d'énergie libre de Gibbs ($\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}}$) est négative (réaction exergonique) et si l'énergie libérée serait suffisante pour permettre la synthèse d'ATP (Adénosine triphosphate, forme de réserve d'énergie des êtres vivants) et par la même la croissance microbienne. Le calcul du $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}}$ se fait à partir de l'énergie libre de Gibbs de formation (ΔG_f°) des réactants et produits de réactions. Le ΔG_f° de la CLD et de ses dérivés moins chlorés n'étant pas disponible dans la littérature, il a fallu les estimer au moyen d'une méthode de chimie théorique et du programme Gaussian®. Cette étape a été précédée par la recherche de la structure de tous les isomères de déchloration possibles (noyau bishomocubane portant de 0 à 9 Cl) dont le nombre s'est avéré s'élever en tout à 285 et cela sans compter 2 fois les énantiomères (isomères correspondant à l'image non superposables l'une de l'autre dans un miroir) qui sont énergiquement identiques. Pour l'instant nous avons pu estimer le ΔG_f° de 65 composés.

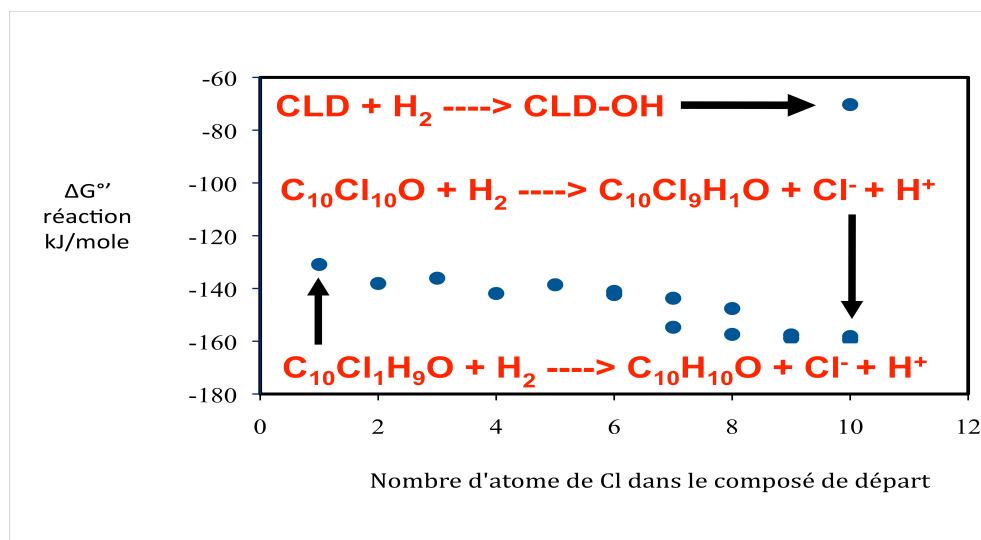


Figure 1 : évolution du ΔG° des réactions de déchloration de la CLD et de ses dérivés moins chlorés en fonction du nombre de chlores initialement présents sur les molécules (le donneur d'électron utilisé pour la réaction est H_2).

Les premiers calculs de $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}}$ réalisés (figure 1) montrent que les réactions de déchloration successives ainsi que la réduction de la fonction cétone pour former du chlordécol sont toutes exergoniques. La quantité d'énergie libérée pour chaque étape de déchloration diminue avec le nombre de chlore porté par la molécule de départ. Elle passe en effet de -160 à -131 kJ/réaction suivant que l'on arrache 1 Cl à la CLD ou 1 Cl à la nonahydro-CLD ($\text{C}_{10}\text{Cl}_1\text{H}_9\text{O}$). Cette diminution reste toutefois modérée et les valeurs obtenues indiquent que 3 à 4 moles d'ATP devraient pouvoir être synthétisées à chaque étape de déchloration (il faut 35,17 kJ pour synthétiser une mole d'ATP à partir d'ADP - adénosine diphosphate - à pH 7). La formation du chlordécol se révèle être thermodynamiquement beaucoup moins favorable que la déchloration ce qui pourrait expliquer pourquoi cette molécule qui à priori semble être la plus facile à former sur le plan chimique ne soit pas en définitive un intermédiaire de transformation majoritairement détecté dans les études anciennes de dégradation de la CLD surtout qu'elle peut aussi correspondre à un simple artefact analytique étant donné qu'elle peut se former dans l'injecteur des chromatographes en phase gazeuse lorsque la chlordécone est associée à un alcool souvent utilisé comme solvant d'extraction (22).

Le même type de calcul appliqué aux réactions de minéralisation ultime de la CLD (produits finaux CO_2 , H_2O , HCl , CH_4) en présence de différents accepteurs d'électrons (O_2 , NO_3^- , Fe_3^+ , SO_4^{2-} , CO_2) ont également montré qu'elles étaient toutes thermodynamiquement favorables et qu'il n'y avait donc pas de blocage thermodynamique à la dégradation de cette molécule. Les résultats présentés ont été calculés dans les conditions standards (concentration de tous les réactifs à 1 M et des gaz à 1 atm) et à pH 7. Les conclusions que l'on peut en tirer restent valables aux concentrations beaucoup plus faibles normalement rencontrées dans l'environnement (par exemple, 2 μg CLD et 38-48 mg Cl^- par litre pour un pH de 7,17-7,27 dans l'eau interstitielle d'un andosol contenant 5,4 mg CLD/kg MS, communication personnelle d'Yves-Marie Cabidoche, INRA-Guadeloupe)

IV. SUIVI DE LA CLD EN ENTREE ET SORTIE DE METHANISEURS OPERANT SUR VINASSE DE RHUM

La présence dans les Antilles de méthaniseurs traitant des vinasses de distillerie de rhum et le fait que ces dernières puissent contenir de la chlordécone étant donnée que certaines rhumeries opèrent avec de la canne à sucre cultivées sur des sols contaminés donnait l'opportunité de vérifier la capacité des méthanogènes à attaquer cette molécule. Pour cela, nous avons fait déterminer au LDA26 la concentration de chlordécone à l'entrée et à la sortie de deux de ces méthaniseurs ainsi que dans leur biomasse appelée boue dans le jargon des traiteurs d'eau. Comme on peut le voir dans le tableau 1, 87 à 91% de la chlordécone mesurée en entrée de ces systèmes n'ont pas été retrouvés à leur sortie tandis que la 8-monohydro-CLD (CLD-5b-hydro) également présente en entrée n'y était plus détectée.

Tableau 1 : bilan de matière de CLD et de la 8-monohydro-CLD sur 2 méthaniseurs antillais

Paramètre	Méthaniseur	
	FAFD*	UASB*
[CLD] entrée ($\mu\text{g/l}$)	2,28	0,42
[CLD] sortie ($\mu\text{g/l}$)	0,28	0,036
Elimination CLD (%)	87,28	91,4
[CLD] boue mesurée ($\mu\text{g/kg MES}^*$)	54-82	10
[CLD] boue théorique si absence dégradation ($\mu\text{g/kg MES}$)	438	388-712
[CLD-5b-hydro] entrée ($\mu\text{g/l}$)	0,34	0,018
[CLD-5b-hydro] sortie ($\mu\text{g/l}$)	< 0,045	< 0,013
Elimination CLD-5b-hydro (%)	$\geq 86,7$	$\geq 23,2$
[CLD-5b-hydro] boue mesurée ($\mu\text{g/kg MES}$)	< 10	< 10
[CLD-5b-hydro] boue théorique si absence dégradation ($\mu\text{g/kg MES}$)	73	18-32,5

*MES : Matières en suspension, FAFD : Filtre Anaérobie à Flux Descendant, UASB : Upflow Anaerobic Sludge Blanket,

Un bilan de matière tenant compte de (i) la quantité de CLD et CLD-5b-hydro reçue par les méthaniseurs au cours d'une campagne, (ii) la quantité de biomasse (MES) dans les méthaniseurs et (iii) la quantité de biomasse qui est purgée au cours d'une campagne ont permis de voir que si la CLD et la CLD-5b-hydro avaient été éliminées par simple piégeage sur la biomasse composée au moins à 50% (poids/poids) de matière organique, les concentrations mesurées dans cette dernière auraient dû être 5 à 72 fois plus importantes pour la CLD et bien au dessus de la limite de détection pour la CLD-5b-hydro. Dans ces conditions à moins que ces deux composés ne se soient fixés sur les parois des réacteurs qui sont en acier, le garnissage plastique à l'intérieur de l'un des deux systèmes (FAFD) où les conduites d'alimentation dont certaines sont en matériaux plastiques, cela va dans le sens que la CLD et ses dérivés moins chlorés

pourraient être transformés biologiquement dans de telles conditions environnementales et qu'il vaudrait la peine de le confirmer par des expériences de laboratoire réalisées de façon beaucoup plus contrôlées.

V. POSSIBLES RAISONS A L'ABSENCE APPARENTE DE DEGRADATION DE LA CLD DANS LES SOLS

V.1 Absence de microorganismes ou conditions environnementales non favorables

Comme cela a été développé précédemment, la structure chimique de la chlordécone ne semble pas en soit la rendre réfractaire à une attaque microbienne. L'absence apparente de dégradation dans les trois types de sols antillais contaminés (andosols, ferralsols et nitisols) pourrait donc être liée au fait que bien que pratiquement 2 décennies se soient écoulées depuis l'arrêt de son utilisation, ils ne contiennent pas d'agents microbiens autochtones ayant la capacité de le faire. Deux autres conditions semblent toutefois aussi requises pour qu'une dégradation significative de la CLD puisse avoir lieu, à savoir l'anaérobiose et la présence d'un cosubstrat organique jouant à la fois le rôle de source de carbone et de donneur d'électrons. Hors il se trouve que les sols antillais sont très oxiques (potentiel redox mesuré avec une électrode de Pt et référence Ag/AgCl $> +400$ mV) et que la matière organique qu'ils contiennent ne puisse probablement pas jouer de façon efficace le rôle de donneur d'électrons car très peu biodégradable en tout cas pour ce qui est des andosols (23) pourtant particulièrement riche en elle (5 à 15%) et qui représentent une grande partie des sols contaminés. Dans ces conditions l'absence de dégradation pourrait ne pas être liée à l'absence de microorganismes autochtones mais à des conditions environnementales inadéquates ne permettant pas à leur potentiel métabolique de s'exprimer.

V.2 Non-disponibilité de la molécule – cas des andosols

En plus de la présence de microorganismes et de conditions environnementales adéquates, pour être dégradée, la chlordécone doit aussi être physiquement accessible aux microorganismes ou à leurs enzymes. Tous les types de sols pollués ne semblent pas identiques quant à leur capacité à échanger la chlordécone qu'ils contiennent. Ainsi, des travaux précédents ont montré que les andosols bien que fortement pollués sont, paradoxalement, moins contaminants pour l'eau de ruissellement et les plantes qui y sont cultivées que les autres sols antillais contenant pourtant moins de chlordécone (10). Les andosols diffèrent essentiellement des autres catégories de sols par le type d'argile qu'ils contiennent. Il s'agit d'une argile amorphe que l'on appelle allophane et qui leur confère des propriétés très particulières (24). Les allophanes proviennent de l'altération des roches volcaniques, ce sont des minéraux aluminosiliciques amorphes fortement hydratés. Comme on peut le voir sur la figure 2, alors que la structure classique des argiles (cas d'un sol à halloysite) se présente sous forme de feuillets dont la longueur est de l'ordre de 500 nm, la microstructure des allophanes est complètement différente, plus poreuse et formée d'amas sphériques de tailles variables (10-200 nm). A noter sur la figure les petites particules d'allophane de taille inférieure à 5 nm qui s'agrègent pour former des objets plus gros; eux mêmes formant d'autres agrégats encore plus gros pouvant atteindre 200 nm.

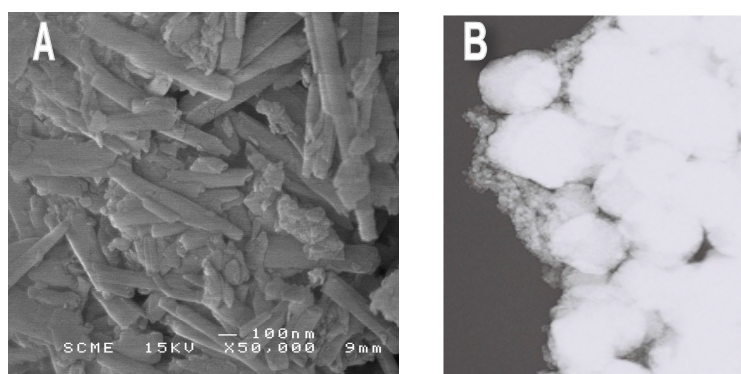


Figure 2 : Comparaison de la structure d'argile halloysite (A) et d'agrégat d'allophane (B) observée respectivement par microscopie électronique à balayage et à transmission (largeur de la micrographie = 2000 nm pour A, 500 nm pour B)

Les agrégats d'allophanes ont des propriétés de porosité particulières: grandes porosités (40-70%), larges distributions en taille de pores (de la micro à la macroporosité) entraînant de grandes surfaces spécifiques (> 100 m²/g) (23). Par ailleurs, dans la littérature certains auteurs ont fait l'hypothèse que les agrégats d'allophane pouvaient avoir une structure fractale (25, 26) ce que nous avons confirmé expérimentalement (23). Les agrégats d'allophane sont décrits comme une sorte d'éponge à structure interne labyrinthique, ayant des incidences sur les propriétés du sol à l'échelle nanoscopique. Les transports de fluides (liquides et gazeux) ou d'espèces chimiques ou biologiques se feront en effet forcément difficilement à travers certaines zones du réseau poreux (les agrégats fractals), à cause de la faible

accessibilité à l'intérieur de ces agrégats. La modélisation, a mis en évidence que la perméabilité et la diffusivité à l'intérieur des agrégats d'allophane chute notablement (27). Ces faibles propriétés de transport qui diminuent lorsque l'échelle de longueur devient petite expliquent pourquoi les andosols peuvent être fortement contaminés mais comparativement moins contaminants. La CLD s'y trouve piégée par confinement et les échanges avec des espèces chimiques seront peu nombreux. Ainsi la CLD retenue dans ces structures tortueuses aura beaucoup de difficultés à en être extraite. Ces résultats signifient aussi que les cellules microbiennes ou leurs enzymes auront de grandes difficultés à se déplacer à l'intérieur de la microstructure des agrégats fractals. La faible accessibilité à l'intérieur de la microstructure des agrégats d'allophane limitera donc la biodisponibilité de la CLD et correspond sans nul doute à un facteur supplémentaire qui contribue à l'absence apparente de dégradation de cette molécule dans ce type de sol.

VI. DISPONIBILITE DE LA CLD EN MILIEU AQUATIQUE – INFLUENCE DE LA SALINITE

Afin de déterminer le potentiel de désorption de la CLD depuis les 3 principaux types de sols antillais dans les environnements aquatiques, des échantillons de sols de contamination connue ont été maintenus en conditions de rivière durant 30 jours (expérience 1). Parallèlement, dans le cas des andosols, la même expérience a été réalisée avec des conditions de salinité croissantes durant 24 heures pour simuler un environnement estuarien (expérience 2). Tous les tests ont été réalisés avec 3 g sol/l mis en suspension sous agitation par bullage intense. La concentration en chlordécone des phases solides et liquides a été suivie par la technique de SPME-CPG-SM mise au point au PRAM.

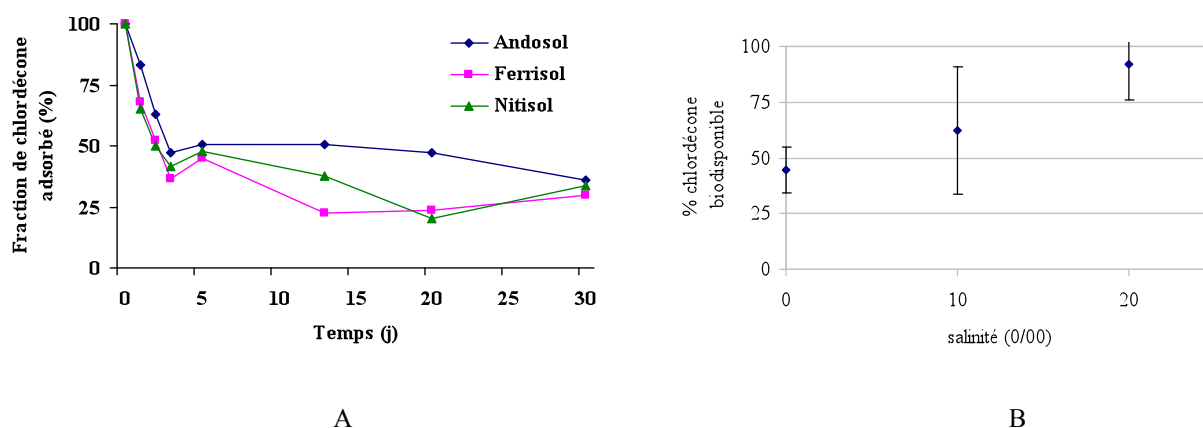


Figure 3 : (A) évolution au cours du temps du pourcentage de CLD adsorbée sur des sols historiquement contaminés lorsqu'ils sont immergés dans de l'eau distillée, (B) évolution de la biodisponibilité et donc de la solubilité de la CLD en fonction de la salinité (‰)

Le profil de désorption de la chlordécone à partir tant des andosols que des autres sols locaux en eau douce montre une désorption majoritaire au terme de trois jours (figure 3A, noter que l'erreur standard dû à la méthode d'analyse est de l'ordre de 20%), ce qui ne correspond pas au comportement attendu d'un organochloré de cette gamme de lipophilie. Le temps de résidence de l'eau dans les cours d'eau antillais est au maximum de trois jours. La proportion de chlordécone biodisponible à 0‰ dans l'expérience 2 corrobore les résultats obtenus dans l'expérience 1 après 24 heures (figure 3B). Ils mettent aussi en évidence une désorption de la chlordécone croissante en fonction de la salinité : à 20‰, la part de chlordécone dissoute à partir d'andosols contaminés après 24 heures est significativement supérieure à ce qui est observé pour des andosols après 30 jours de désorption dans l'expérience 1, de telle sorte que le phénomène de désorption accrue pourrait avoir des conséquences sur la chlordécone fortement liée à la matrice (« aging »). Ces résultats mettent en lumière que la rétention de la chlordécone par les andosols est altérée (rupture de liaison faible ? collapse des structures allophaniques ?) en contexte d'eau de transition (estuaire). Dans ces deux cas (10 et 20‰), les résultats observés dans l'expérience 2 présentent une chlordécone significativement plus biodisponible que dans l'expérience 1. Par conséquent, la chlordécone semble s'associer d'autant moins aux particules en suspension que la salinité augmente. Ce phénomène n'a jamais été observé pour aucun contaminant organique similaire (PCB...). Le résultat obtenu mérite néanmoins de plus amples investigations pour être validé sur le terrain : Si ce phénomène a été qualifié en laboratoire, il convient de le quantifier sur le terrain par des expériences relativement simples (échantillonnage passif). Dans le cas où un tel phénomène était avéré in situ, il expliquerait en partie l'accumulation de chlordécone dans la ressource halieutique et la relativement faible concentration des sédiments marins.

VII. CONCLUSIONS

Contrairement au consensus actuel qui considère la chlordécone comme non biodégradable, les données bibliographiques, thermodynamiques et expérimentales présentées dans ce travail montrent que ce n'est apparemment pas le cas et que pour le moins la structure chimique particulière de la CLD ne semble pas en soit la rendre réfractaire à

une attaque microbienne. Les données présentées apportent également un indice supplémentaire pour renforcer les travaux qui dès 1996 annonçaient la capacité des méthanogènes à attaquer cette molécule. L'absence apparente de dégradation dans les sols Antillais pourrait n'être dû qu'à des conditions environnementales inadéquates pour permettre à l'activité des microorganismes capable d'attaquer cette molécule de s'exprimer où au fait que la CLD associée aux argiles des sols, particulièrement les allophanes, ne leur soit pas accessible. Les résultats préliminaires présentés montrent toutefois que la CLD présente sur des particules de sols pourrait s'en désorber facilement pendant leur transport dans les rivières et encore plus lorsque la salinité augmente, c'est à dire au niveau des estuaires et de la mer. La compréhension de ces différents aspects correspond au défi qui s'offre à nous afin de mettre au point un procédé de biorémédiation des environnements antillais chlordéconés.

Références bibliographiques

- (1) Hugget R.J., Bender M.E., 1980 - Kepone in James River. *Environmental Science and Technology*, 14 : 918-923
- (2) Le Déaut J.Y., Procaccia C. 2009. Rapport sur l'impact de l'utilisation de la chlordécone et des pesticides aux Antilles : bilan et perspectives d'évolution. OPECST (Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologique), 223 pp. (<http://www.senat.fr/rap/r08-487/r08-4871.pdf>)
- (3) Brunet D., Woignier T., Lesueur-Jannoyer M., Achard R., Rangon L., Barthès B.G., 2009 - Determination of soil content in chlordecone (organochlorine pesticide) using near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Environmental Pollution*, 157 : 3120–3125
- (4) Dubuisson C., Héraud F., Leblanc J.-C., Gallotti S., Flamand C., Bateau A., Quenel P., Volatier J.-L., 2007 - Impact of subsistence production on the management options to reduce the food exposure of the Martinican population to chlordecone. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 49 : 5–16
- (5) Bocquené G., Franco A., 2005 - Pesticide contamination of the coastline of Martinique. *Marine Pollution Bulletin*, 51 : 612–619
- (6) Coat S., Bocquené G., Godard R., 2006 - Contamination of some aquatic species with the organochlorine pesticide chlordecone in Martinique. *Aquatic Living Resources* 19 : 181–187
- (7) Gourcy L., Baran N., Vittecoq B., 2009 - Improving the knowledge of pesticide transfer processes using age-dating Tools (CFC, SF6, 3H) in a volcanic Island (Martinique, French West Indies). *Journal of Contaminant Hydrology*, 108 : 107-117
- (8) Multigner L., Cordier S., Kadhel P., Huc-Terki F., Blanchet P., Bataille H., Janky E., 2007. Pollution par le chlordécone aux Antilles - Quel impact sur la santé de la population ? *Environnement Risques et Santé*, 6 : 405–407.
- (9) Landau-Ossondo M., Rabia N., Jos-Pelage J., Marquet L.M., Isidore Y., Saint-Aimé C., Martin M., Irigaray P., Belpomme D., 2009 - Why pesticides could be a common cause of prostate and breast cancers in the French Caribbean Island, Martinique. An overview on key mechanisms of pesticide-induced cancer. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 63 : 383-395
- (10) Cabidoche Y.M., Achard R., Cattani P., Clermont-Dauphin C., Massat F., Sansoulet J., 2009 - Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: A simple leaching model accounts for current residue. *Environmental Pollution*, 157 : 1697-1705
- (11) Orndorff S.A., Colwell R.R. 1980 - Microbial transformation of kepone. *Applied and Environmental Microbiology*, 39 : 398-406.
- (12) Soileau S.D., Moreland D.E., 1983 - Effects of chlordecone and its alteration products on isolated rat liver mitochondria. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 67 : 89-99
- (13) Mohn W.W., Tiedje J.M., 1992 - Microbial reductive dehalogenation. *Microbiology Reviews*, 56: 482-507.
- (14) Smidt H., de Vos W.M. 2004 - Anaerobic microbial dehalogenation. *Annual Review of Microbiology*, 58 : 43-73.
- (15) Schrauzer G.N., Katz R.N., 1978 - Reductive dechlorination and degradation of mirex and kepone with vitamine B_{12s}. *Bioinorganic Chemistry*, 9 : 123-143

- (16) Holmstead R.L., 1976 - Studies of the degradation of mirex with an Iron(II) porphyrin model system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 24 : 620-624
- (17) Jablonski P.E., Pheasant D.J., Ferry J.G., 1996 - Conversion of Kepone by *Methanosarcina thermophila*. *FEMS Microbiology Letters*, 139 : 169-173
- (18) Ferry J.G., Kastead K.A., 2007 - Methanogenesis. In: *Archaea: Molecular and Cellular Biology*, Chapter 13, Cavicchioli R. (Ed.), ASM Press, Washington D.C., USA, pp. 288-314.
- (19) Andrade P.S.L., Wheeler W.B., Carlson D.A., 1975 - Identification of a mirex metabolite. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 14 : 473-479
- (20) Kiene R.P., Capone D.G., 1984 - Effects of organic pollutants on methanogenesis, sulfate reduction and carbon dioxide evolution in salt marsh sediments. *Marine Environmental Research*, 13 : 141-160
- (21) Luellen D.R., Vadas G.G., Unger M.A., 2006 - Kepone in James River fish: 1976-2002. *Science of the Total Environment*, 358 : 286-297
- (22) Soine W.H., Forrest T.R., Smith J.D., 1983 - Thermal reduction of chlordecone in the presence of alcohol. *Journal of Chromatography*, 281 : 95-99
- (23) Chevallier T., Woignier T., Toucet J., Blanchart E., 2010 - Organic carbon stabilization in the fractal pore structure of Andosols. *Geoderma*, 159 : 182-188
- (24) Wada K., 1985 - The distinctive properties of Andosol. In: *Advances in Soil Sciences*, vol. 2, Stewart, B.A. (Ed.), Springer Verlag, New York, USA, pp. 173-229.
- (25) Adashi Y., Karube K., 1999 - Application of a scaling law to analysis of allophane aggregates. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 43 : 151-155
- (26) Denaix L., Lamy I., Bottero J.Y., 1999 - Structure and affinity towards Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} of synthetic colloidal amorphous alimino silicates and their precursors, *Colloids and surfaces A :Physicochemical and Engineering Aspects*, 158 : 315-325
- (27) Chevallier T., Woignier T., Toucet J., Blanchard E., Dieudonné P., 2008 - Fractal structure in natural gels : effect on carbon sequestration in volcanic soils, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 48 : 231-238