

## Devenir des hydrochlordécones, du mirex et du chlordécol en condition de (bio)dégradation réductive

Oriane Della-Negra, Marion Chevallier, Sébastien Chaussonnerie, Agnès Barbance, Delphine Muselet, Eddy Elisée, Denis Le Paslier, Gilles Frison, Pierre-Loïc Saaidi

### ▶ To cite this version:

Oriane Della-Negra, Marion Chevallier, Sébastien Chaussonnerie, Agnès Barbance, Delphine Muselet, et al.. Devenir des hydrochlordécones, du mirex et du chlordécol en condition de (bio)dégradation réductive. Rencontres Chlordécone 2022 - Chlordécone, connaître pour agir, Dec 2022, Le Gosier (Guadeloupe), France. CPSN, CLoReCA, 2022. Actes du colloque scientifique "Chlorde cone, connaître pour agir". Le Gosier, Guadeloupe, 12-14 de cembre 2022, pp.133-134, 2022. hal-04288083

### HAL Id: hal-04288083

https://hal.science/hal-04288083

Submitted on 15 Nov 2023

**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.

# Devenir des hydrochlordécones, du mirex et du chlordécol en condition de (bio)dégradation réductive

Oriane Della-Negra<sup>1\*</sup>, Marion Chevallier<sup>2</sup>, Sébastien Chaussonnerie<sup>3</sup>, Agnès Barbance<sup>3</sup>, Delphine Muselet<sup>3</sup>, Eddy Elisée<sup>3</sup>, Denis Le Paslier<sup>3</sup>, Gilles Frison<sup>4</sup>, <u>Pierre-Loïc Saaidi</u><sup>3</sup>

- <sup>1</sup> Aix Marseille Univ., CNRS, Centrale Marseille, iSm2, Marseille, France
- <sup>2</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DTNM, 38000 Grenoble
- <sup>3</sup> UMR 8030 Génomique métabolique/CEA/Institut de Biologie François Jacob/Genoscope/Université d'Evry Val d'Essonne/Université Paris-Saclay, France
- <sup>4</sup> Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, Paris, France
- \* oriane.della-negra@orange.fr

#### Mots-clés:

Cage-bishomocubane Hydrochlordécone Mirex Dégradation Mécanisme

### Messages-clés:

- Les hydrochlordécones qui possèdent un atome d'Hydrogène sur le carbone 10 sont réfractaires aux conditions de dégradation microbiologiques efficaces sur la chlordécone et pourraient être plus persistants que la molécule mère dans l'environnement.
- Pour la première fois, nous apportons la preuve que le mirex et le chlordécol peuvent être biodégradés en conditions réductrices.
- En utilisant les résultats expérimentaux et des calculs de chimie quantique DFT, nous proposons un mécanisme de dégradation générique de toutes les cages bishomocubanes.

Parmi les Polluants Organiques Persistants, le mirex (C<sub>10</sub>Cl<sub>12</sub>) et la chlordécone (C<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) partagent la même structure en forme de cage bishomocubane. Jusqu'à présent très peu d'études font état d'une biodégradation du mirex et seul le 10monohydromirex a été identifié comme produit de transformation (PT)<sup>1</sup>. Concernant la chlordécone, plusieurs équipes ont mis en évidence sa dégradabilité par voie chimique, microbiologique ou encore directement dans les sols<sup>2-5</sup>. Il a même été possible de dégrader la chlordécone en conditions réelles grâce à un procédé de réduction chimique ISCR. Dans ce cas, les analyses ont montré la d'une formation multitude d'hydrochlordécones ( $C_{10}Cl_{10-n}O_2H_{2+n}$ ; n= 1-5). En laboratoire, des bactéries, comme Citrobacter sp.86, ont également été identifiées comme transformant cette hydrochlordécones. molécule en polychloroindènes, acides polychloroindènecarboxyliques ou encore chlordecthiol<sup>2-3</sup>. Ces PTs ont été retrouvés dans l'environnement et s'ajoutent aux impuretés contenues dans les formulations commerciales utilisées historiquement qui contaminent encore les sols (chlordécol et 8-monohydrochlordécone=A2). Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la biodégradabilité de tous les dérivés de la chlordécone comportant la cage bishomocubane, ainsi qu'au mirex.

Différentes stratégies de synthèse chimique nous ont permis d'obtenir cinq hydrochlordécones ( $C_{10}Cl_{10-n}O_2H_{2+n}$ ; n= 1,2 et 5). Nous avons ensuite suivi leur biodégradation en les plaçant en présence de *Citrobacter* sp.86, bactérie connue pour dégrader la chlordécone en condition réductrice. Des dégradations chimiques biomimétiques ont également été effectuées afin de faciliter les identifications des produits.

Les hydrochlordécones A2 et A3 (2,8-

dihydrochlordécone) se transforment de similaire à la chlordécone conduisaient à la formation d'autres hydrochlordécones, de polychloroindènes et d'acides polychloroindènecarboxyliques. Par contre pour les hydrochlordécones A1, A4 et (10-monohydrochlordécone, A5 8,10dihydrochlordécone. 2,3,6,7,10pentahydrochlordécone respectivement) aucune dégradation n'a pu être observée : la présence d'un atome d'Hydrogène en position 10 bloquant l'ouverture de la cage bishomocubane. Ce résultat est d'importance car le procédé ISCR conduit majoritairement à ce type d'hydrochlordécones. Ces dérivés apparaitraient donc plus réfractaires à une dégradation microbiologique naturelle.

Concernant le chlordécol. une biodégradation partielle a été observée au bout d'un temps d'incubation nettement plus long que pour la chlordécone. Des produits partiellement déchlorés et possédant une structure « ouverte » ont notamment été identifiés. A l'issu de 35 semaines, une biodégradation partielle du mirex a pu être constatée, aboutissant à la présence de plusieurs hydromirex et de plusieurs composés inconnus. De manière inattendue, le 2,4,5,6,7-pentachlorobenzène B1 connu pour être l'un des PTs principaux de la chlordécone a également été formé au cours de la biodégradation du mirex. La formation possible de B1 dans l'environnement via la dégradation du mirex accentue la nécessité de développer des méthodes de monitoring adaptée à ce composé.

Enfin, des calculs de chimie quantique DFT ont permis de rationaliser les observations expérimentales. Un mécanisme général de dégradation de toutes les cages bishomocubanes chlorés a été proposé; il peut servir à prédire le devenir de composés de structure similaire.

### Références bibliographiques :

- 1. Andrade P., Wheeler W. B., & Carlson D. A. 1975. Identification of a Mirex metabolite. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 14 (4), 473–479.
- 2. Chevallier M. L., Della-Negra O., Chaussonnerie S., Barbance A., Muselet D., Lagarde F., Darii E., Ugarte E., Lescop E., Fonknechten N., Weissenbach J., Woignier T., Gallard J.-F., Vuilleumier S., Imfeld G., Le Paslier D., & Saaidi P.-L. 2019. Natural Chlordecone Degradation Revealed by Numerous Transformation Products Characterized in Key French West Indies Environmental Compartments. *Environmental Science & Technology*, 53 (11), 6133–6143.
- 3. Della-Negra O., Chaussonnerie S., Fonknechten N., Barbance A., Muselet D., Martin D. E., Fouteau S., Fischer C., Saaidi P.-L., & Le Paslier D. 2020. Transformation of the recalcitrant pesticide chlordecone by Desulfovibrio sp.86 with a switch from ring-opening dechlorination to reductive sulfidation activity. *Scientific Reports*, 10 (1), 13545.
- 4. Lomheim L., Flick R., Rambinaising S., Gaspard S., & Edwards E. A. 2021. Identification of a Fully Dechlorinated Product of Chlordecone in Soil Microcosms and Enrichment Cultures. *Environmental Science & Technology Letters*, 8 (8), 662–667.
- 5. Lomheim L., Laquitaine L., Rambinaising S., Flick R., Starostine A., Jean-Marius C., Edwards E. A., & Gaspard S. 2020. Evidence for extensive anaerobic dechlorination and transformation of the pesticide chlordecone (C10Cl100) by indigenous microbes in microcosms from Guadeloupe soil. *PLOS ONE*, 15 (4), e0231219.