



HAL
open science

Mise en évidence d'une biodégradation efficace de la chlordécone en conditions méthanogènes

Déborah Martin, Delphine Muselet, Perla Alnajjar, Stéphane Pacaud, Yves Le Roux, Cyril Feidt, Pierre-Loïc Saaidi

► To cite this version:

Déborah Martin, Delphine Muselet, Perla Alnajjar, Stéphane Pacaud, Yves Le Roux, et al.. Mise en évidence d'une biodégradation efficace de la chlordécone en conditions méthanogènes. 50e congrès du Groupe Français de recherche sur les Pesticides, May 2022, Namur, Belgique. hal-04409811

HAL Id: hal-04409811

<https://hal.science/hal-04409811>

Submitted on 22 Jan 2024

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.

Mise en évidence d'une biodégradation efficace de la chlordécone en conditions méthanogènes

Déborah Martin (1), Delphine Muselet (1), Perla Alnajjar (2), Stéphane Pacaud (3), Yves Le Roux (2,3), Cyril Feidt (2) et Pierre-Loïc Saaidi (1)

- (1) UMR 8030 Génomique Métabolique, CEA, Institut de Biologie François Jacob, Genoscope, Université d'Evry Val d'Essonne, Université Paris-Saclay, Evry, France – plsaaidi@genoscope.cns.fr
- (2) Université de Lorraine-INRA (USC340), URAFPA, 2 Avenue de la Forêt de Haye, TSA 40602, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France – yves.leroux@univ-lorraine.fr
- (3) Chaire Agrométhé, Université de Lorraine-ENSAIA, URAFPA, 2 Avenue de la Forêt de Haye, TSA 40602, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy – [yves.leroux@univ-lorraine](mailto:yves.leroux@univ-lorraine.fr)

Mots-clés : chlordécone, produits de transformation, méthanisation, biodégradation

Introduction/ Mise en contexte

La chlordécone (CLD, $C_{10}Cl_{10}H_2O_2$) est un pesticide organochloré qui a été massivement utilisé aux Antilles entre les années 1972 et 1993 afin de lutter contre le charançon du bananier (*Cosmopolites sordidus*). La structure bis-homocubane perchlorée de la CLD lui confère une faible solubilité dans l'eau, une grande hydrophobicité et un caractère persistant dans l'environnement. Sa bioamplification tout au long de la chaîne alimentaire engendre une contamination de la population antillaise ayant de graves conséquences sanitaires du fait de la toxicité chronique avérée de la CLD chez l'homme (Dereumeaux et al. ; 2020, Legoff et al., 2021). Une des mesures prises pour limiter cette contamination est de déplacer les animaux d'élevage contaminés pour qu'ils éliminent naturellement la CLD via leurs déjections avant abattage (DAAF, 2013). Dans le contexte « zéro chlordécone » prôné par une part de plus en plus importante de la population locale, la gestion de ces effluents d'origine animale, pouvant atteindre plusieurs $\mu\text{g/L}$, constitue un enjeu majeur pour limiter la contamination de nouveaux espaces initialement « propres » en CLD.

Bien que récalcitrante, la CLD peut subir une dégradation dans des conditions réductrices se traduisant par la formation de plusieurs familles de produits de transformation (PTs). L'application de fer zéro-valent sur des sols contaminés par la CLD conduit notamment à la formation d'hydrochlordécones ($C_{10}Cl_{10-n}O_2H_{2+n}$, $1 \leq n \leq 5$) (Mouvet et al., 2017 ; Hellal et al., 2021). En laboratoire, la forme la plus réduite de la vitamine B12 (noyau cobalt au degré d'oxydation +I) induit la conversion de la CLD en hydrochlordécones, en polychloroindènes ($C_9Cl_{6-n}H_{2+n}$, $1 \leq n \leq 3$) ainsi qu'en acides polychloroindènedicarboxyliques ($C_{10}Cl_{5-n}H_{3+n}O_2$, $1 \leq n \leq 3$) (Schrauzer & Katz, 1978; Ranguin et al., 2017; Chevallier et al., 2019). De manière microbiologique, deux bactéries du genre *Citrobacter* (sp.86 et sp.92) ont été identifiées pour leur capacité à ouvrir la cage bis-homocubane de la CLD, aboutissant principalement à des polychloroindènes et acides polychloroindènedicarboxyliques (Chaussonnerie et al., 2016 ;

Chevallier et al., 2019). Des consortia bactériens ont même conduit à la formation d'un produit de transformation entièrement déchloré (Lomheim et al., 2021). Des dérivés thiol et méthylthioéther, issus d'une sulfuration réductrice de la CLD suivie le cas échéant d'une étape de méthylation, ont également été détectés en présence de certaines bactéries (Della-Negra et al., 2020 ; Hellal et al., 2021). Dans des conditions méthanogènes à 50°C, l'archée *Methanosarcina thermophila* a conduit à la transformation de la CLD en plusieurs PTs polaires et apolaires. L'efficacité particulière observée (85% d'abattement en seulement 10 jours) dénote par rapport aux autres expériences de biodégradation (Jablonski et al., 1996).

Globalement, les études de dégradation microbiologique de la CLD mettent en évidence l'importance des conditions particulières suivantes : l'usage d'un fort agent réducteur, l'absence d'oxygène, ainsi que la présence de micro-organismes capables de dégrader la CLD, notamment ceux produisant des corrinoïdes et/ou le coenzyme F430. Ces observations nous ont amenés à supposer que le processus de méthanisation, qui nécessite principalement i) un potentiel redox inférieur ou égal à -300 mV, ii) l'absence d'oxygène et iii) la présence de consortia de microorganismes (par exemple des producteurs de corrinoïdes et du facteur F430), pourrait être une stratégie efficace pour dégrader la CLD. On peut noter que les dégradations microbiologiques conduisent majoritairement à l'ouverture de la cage bis-homocubane de la CLD avec la perte d'au moins cinq atomes de chlore. Cette voie de dégradation semble donc particulièrement efficace pour atteindre son élimination complète. Enfin, Il faut rappeler que les procédés de méthanisation répondent également à des enjeux environnementaux et énergétiques, en particulier pour les territoires insulaires comme les Antilles.

Méthodologie

L'objectif de cette étude, à travers le projet DeChlorMeth, a été de montrer qu'un processus de méthanisation pouvait conduire à une dégradation efficace de la CLD. Pour cela, différentes conditions méthanogènes, mésophile (37,5°C) et thermophile (55°C), en batch, ont été testées sur un digestat préalablement supplémenté à 20 mg.L⁻¹ de CLD. Afin d'avoir un suivi de la dégradation de la CLD, différents temps d'incubation ont été mis en place avec une approche sacrificielle (0, 5, 20 et 40 jours) (cf. Figure 1).

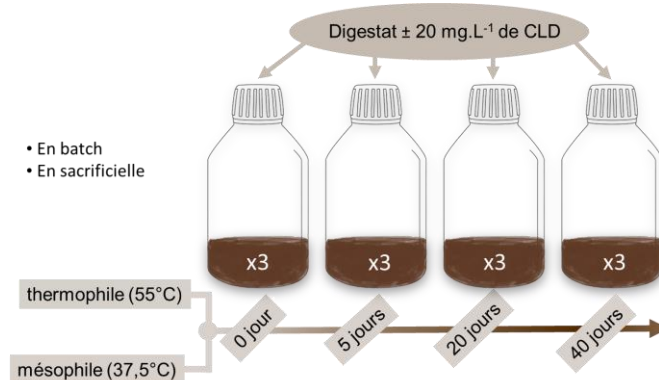


Figure 1: Schéma de l'expérience de dégradation de la CLD en conditions méthanogènes

Dans un premier temps, le développement d'un protocole d'extraction pour ce type de matrice a été réalisé. La méthode d'extraction QuEChERS (de l'anglais *Quick, Easy, Cheap*,

Effective, Rugged and Safe) a été retenue pour sa simplicité de mise en œuvre, son faible coût ainsi que son universalité. Pour cela, plusieurs paramètres ont été adaptés comme la quantité de digestat à extraire, le solvant d'extraction ou encore le pH d'extraction. Les différents tests réalisés nous ont conduit à extraire 1 mL de digestat, dans lequel les étalons internes ont été ajoutés, en présence de 9 mL d'eau avec 10 mL d'un mélange hexane-acétone (85/15, v/v) à pH 3 (cf. Figure 2). Une fois le protocole déterminé, les échantillons ont été extraits. Pour chaque temps, une gamme de calibration de la CLD ainsi que d'un pentachloroindène (B1) réalisée dans une matrice contrôle (sans CLD) au temps correspondant, a été extraite en duplicat. La $^{13}\text{C}_{10}$ -CLD, le pentachlorobenzène et le carboxyindane ont été utilisés comme étalons internes pour doser la CLD ainsi que les hydroCLDs, les polychloroindènes et les acides polychloroindènedicarboxyliques respectivement.

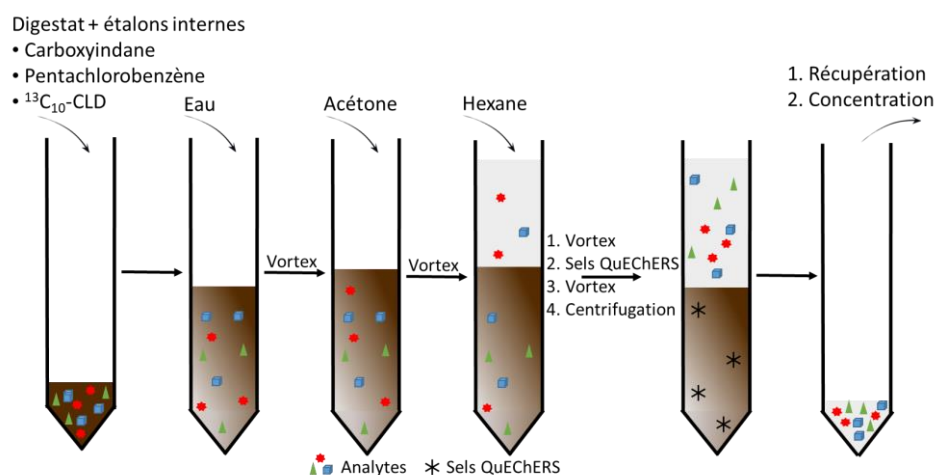


Figure 2: Schéma du protocole d'extraction QuEChERS développé pour la CLD et ses PTs dans le digestat

Une double analyse GC-MS et LC-HRMS a été effectuée afin de détecter les différentes familles de PTs. La GC-MS permet en effet la détection de la CLD, du CLDOH, de la famille B (polychloroindènes) ainsi que de la famille A (hydroCLDs). L'analyse LC-HRMS permet quant-à-elle la détection de la CLD, du CLDOH, des hydroCLDs et de la famille C (acides polychloroindènedicarboxyliques).

Résultats

Dans un premier temps, le suivi de la production de biogaz a été effectué au cours du temps. Les conditions thermophiles conduisent à une production de biogaz plus importante que les conditions mésophiles ce qui était attendu (Song et al., 2004). L'impact de la CLD a ensuite été évalué. Une production similaire de biogaz a été observée entre les incubations réalisées avec la CLD et sans la CLD. Cela indique que la présence de CLD, même à très forte concentration (20mg/L), n'a pas d'effet délétère sur la production de biogaz. Ceci conforte notre stratégie d'utiliser un processus de méthanisation pour envisager de dégrader simultanément la CLD.

Le suivi de la concentration de la CLD en fonction du temps d'incubation a permis d'observer une diminution de la concentration de la CLD entre 0 et 40 jours pour les deux conditions expérimentales (cf. Figure 3). Des tests statistiques ont été réalisés sur les résultats permettant de conclure à une diminution significative pour la condition mésophile et très significative pour la condition thermophile. Les taux d'abattement de la CLD à 40 jours ont été estimés selon les

techniques analytiques utilisées : $32 \pm 7\%$ en GC-MS et $42 \pm 8\%$ en LC-HRMS pour la condition mésophile, $87 \pm 4\%$ en GC-MS et $85 \pm 5\%$ en LC-HRMS pour la condition thermophile.

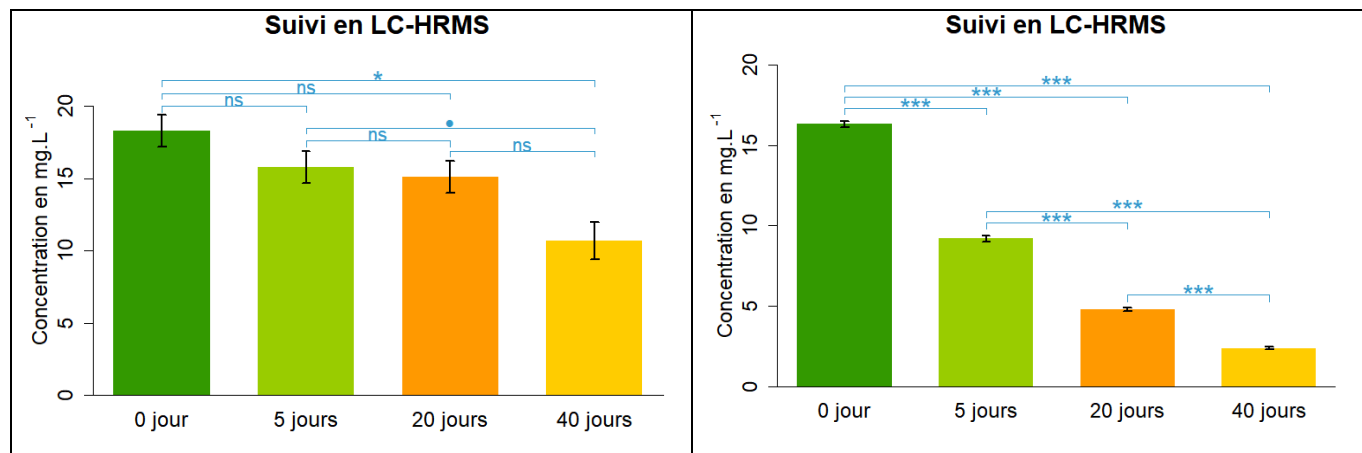


Figure 3: Diminution de la CLD en conditions mésophile (à gauche) et thermophile (à droite) en LC-HRMS

En parallèle, plusieurs PTs ont été détectés tels que des hydrochlorodécones (A1 et dihydroCLDs), des polychloroindènes (B1 et B3/B4) en GC-MS ainsi que des hydroCLDs (A1 et dihydroCLDs) et des acides polychloroindèncarboxyliques (C1/C2 et C3/C4) en LC-HRMS (cf. Figure 4 qui illustre la dégradation de la CLD en condition thermophile). Pour les composés B1 et B3/B4, une quantification de leur concentration en fonction du temps d'incubation a été réalisée. Les résultats laissent penser à une accumulation de ces composés au cours du temps. De manière plus qualitative, les signaux des autres PTs corrigés sur leur étalons internes semblent indiquer une augmentation de leur présence au cours du processus de méthanisation.

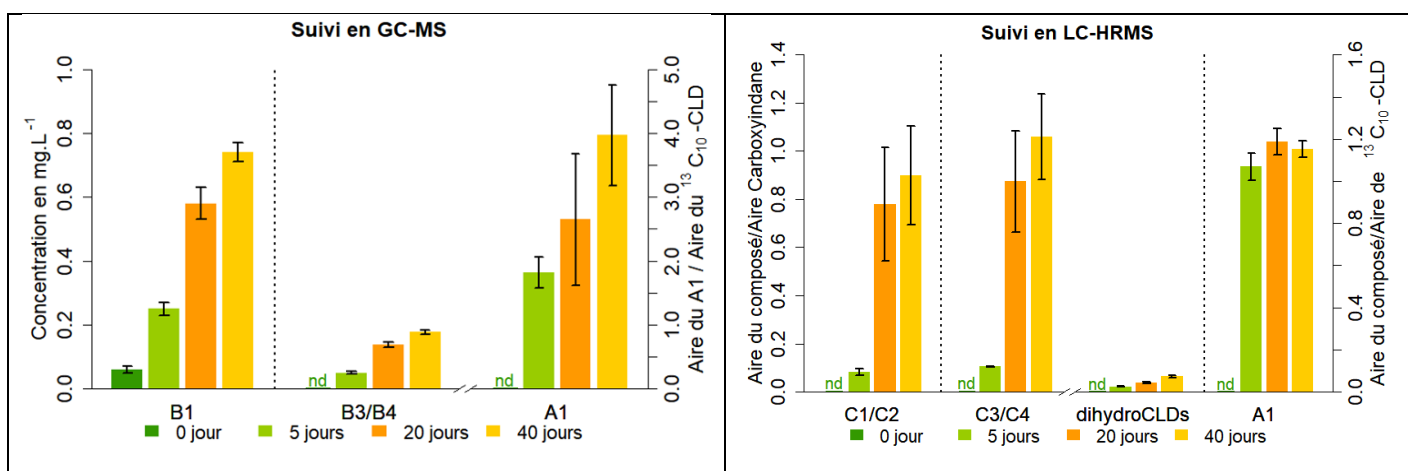


Figure 4 : Apparition des PTs au cours du temps en condition thermophile en GC-MS (à gauche) et en LC-HRMS (à droite)

Conclusion/Perspectives

La méthode analytique QuEChERS qui a été introduite pour l'analyse de la CLD dans les digestats a permis de réaliser, pour la première fois, un suivi temporel fiable de la concentration de la CLD et de ses PTs dans le cadre d'une expérience de biodégradation. Les

résultats montrent qu'un processus de méthanisation peut induire une transformation importante de la CLD en différentes familles de PTs. En effet, les taux d'abattement de la CLD ont été estimés à $87 \pm 4\%$ en GC-MS et $85 \pm 5\%$ en LC-HRMS en condition thermophile et à $32 \pm 4\%$ en GC-MS et $42 \pm 8\%$ en LC-HRMS en condition mésophile. L'apparition des différents PTs confirment la dégradation de la CLD en condition mésophile et thermophile. De futures analyses doivent encore être réalisées afin de quantifier les autres PTs détectés. Un bilan de matière rendant compte de la dégradation efficace de la CLD en conditions méthanogènes pourra alors être envisageable. Des expériences supplémentaires d'étude de la dégradation du CLDOH ainsi que du B1 et de la A1 seront réalisées afin de compléter nos connaissances. Des analyses non-ciblées seront également menées afin de rechercher des PTs encore inconnus permettant de compléter le bilan de matière.

Une approche par méthanisation émerge donc comme une solution possible aux problématiques environnementales et énergétiques des Antilles. Les déchets d'origine animale naturellement contaminés à la CLD qui seront traités par ce processus auront des teneurs beaucoup plus basses en CLD (de l'ordre de quelques $\mu\text{g/L}$ ou inférieures). De futurs tests à ces concentrations en CLD devront alors être réalisés, tout comme le passage à un réacteur en système continu, similaire aux pilotes industriels. Les méthodes analytiques de suivi devront alors être améliorées afin de vérifier que les nouvelles conditions, notamment à plus faible concentration en CLD, conduisent à des processus de dégradation analogues, à la fois en terme de profils de PTs formés et de cinétique de dégradation de la CLD.

Références

- Chaussonnerie, S., Saaidi, P.L., Ugarte, E., Barbance, A., Fossey, A., Barbe, V., Gyapay, G., Brüls, T., Chevallier, M., Couturat, L., Fouteau, S., Muselet, D., Pateau, E., Cohen, G.N., Fonknechten, N., Weissenbach, J., Le Paslier, D., 2016. Microbial Degradation of a Recalcitrant Pesticide: Chlordecone. *Front. Microbiol.*, 7:2025.
- 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. *Environ. Sci. Technol.*, 53, 11, 6133–6143.
- DAAF, 2013. Elevage et chlordécone, préconisations. Consulté le 11/01/2023. https://daaf.martinique.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/Plaqueette-Chlordecone-Elevage-2013_cle8cf6d4.pdf
- 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. *Sci. Rep.*, 10, 13545.
- Dereumeaux, C., Saoudi, A., Guldner, L., Pecheux, M., Chesneau, J., Thomé, J-P., Ledrans, M., Le Tertre, A., Denys, S., Fillol C., 2020. Chlordecone and organochlorine compound levels in the French West Indies population in 2013–2014. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27, 41033–41045.
- Hellal, J., Saaidi, P-L., Bristeau, S., Crampon, M., Muselet, D., Della-Negra, O., Mauffret, A., Mouvet, C., Jouliau, C., 2021. Microbial Transformation of Chlordecone and Two Transformation Products Formed During in situ Chemical Reduction. *Front. Microbiol.*, 12, 742039.
- Jablonski, P. E., Pheasant, D. J., Ferry, J. G., 1996. Conversion of Kepone by *Methanosarcina* thermophila. *FEMS Microbiol. Lett.*, 139, 2–3, 169–173.

- Legoff, L., D'Cruz, S. C., Lebosq, M., Gely-Pernot, A., Bouchekhchoukha, K., Monfort, C., Kernanec, P-Y., Tevosian, S., Multigner, L., Smagulova F., 2021. Developmental exposure to chlordecone induces transgenerational effects in somatic prostate tissue which are associated with epigenetic histone trimethylation changes. *Environ. Int.* 152, 106472.
- 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. *Environ. Sci. & Technol. Lett.*, 8, 8, 662-667
- Mouvet, C., Dictor, M. C., Bristeau, S., Breeze, D., Merci, A., 2017. Remediation by chemical reduction in laboratory mesocosms of three chlordecone-contaminated tropical soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 25500–25512.
- Ranguin, R., Durimel, A., Karioua, R., Gaspard, S., 2017. Study of chlordecone desorption from activated carbons and subsequent dechlorination by reduced cobalamin. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 24, 33, 25488-25499.
- Schrauzer, G. N., Katz, N. R., 1978. Reductive dechlorination and degradation of mirex and kepone with vitamin B12s. *Bioinorg. Chem.*, 9,2, 123-142.
- Song, Y-C., Kwon, S-J., Woo, J-H., 2004. Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge. *Water Res.*, 38,7, 1653-1662.