



**HAL**  
open science

## Devenir des hydrochlorodécones, du mirex et d'autres analogues en condition de (bio)dégradation réductive

Oriane Della-Negra, Marion L. Chevallier, Sebastien Chaussonnerie, Agnès Barbance, Delphine Muselet, Eddy Elisée, Denis Le Paslier, Gilles Frison, Pierre-Loic Saaidi

### ► To cite this version:

Oriane Della-Negra, Marion L. Chevallier, Sebastien Chaussonnerie, Agnès Barbance, Delphine Muselet, et al.. Devenir des hydrochlorodécones, du mirex et d'autres analogues en condition de (bio)dégradation réductive. 50e congrès du Groupe Français de recherche sur les Pesticides,, May 2022, Namur, Belgium. hal-04409949

**HAL Id: hal-04409949**

**<https://hal.science/hal-04409949>**

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.

## **Devenir des hydrochlorodécones, du mirex et d'autres analogues en condition de (bio)dégradation réductive**

Della-Negra Oriane (1), Chevallier Marion (2), Chaussonnerie Sébastien (3), Barbance Agnès (3), Muselet Delphine (3), Elisée Eddy (3), Le Paslier Denis (3), Frison Gilles (4), Saaidi Pierre-Loïc (3)

- (1) Aix Marseille Univ., CNRS, Centrale Marseille, iSm2, Marseille, France – oriane.della-negra@centrale-marseille.fr.
- (2) Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DTNM, 38000 Grenoble, France - marion.chevallier@cea.fr
- (3) UMR 8030 Génomique métabolique/CEA/Institut de Biologie François Jacob/Genoscope/Université d'Evry Val d'Essonne/Université Paris-Saclay, France – plsaaiddi@genoscope.cns.fr
- (4) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, Paris, France - gilles.frison@cnr.fr

### Résumé étendu :

Parmi les Polluants Organiques Persistants répertoriés dans la Convention de Stockholm, le mirex et la chlordécone partagent tous deux la même structure particulière en forme de cage bishomocubane. Le mirex, de formule brute  $C_{10}Cl_{12}$ , a été utilisé mondialement aux Etats-Unis, au Canada, en Chine, Amérique du Sud et en Afrique comme pesticide ou retardateur de feu (Bell et al., 1978). Il est aujourd'hui responsable d'une pollution à long terme, notamment dans la région des Grands Lacs au Canada (Gandhi et al., 2015; Jia et al., 2011). Jusqu'à présent très peu d'études font état d'une biodégradation du mirex et seul le 10-monohydromirex a pu être identifié comme produit de transformation (PT) (Andrade et al., 1975). La chlordécone, de formule brute  $C_{10}Cl_{10}O_2H_2$ , a quant à elle été majoritairement utilisée aux Antilles Françaises comme pesticide pour lutter contre le charançon du bananier (Le Déaut & Procaccia, 2009). Du fait de sa toxicité chronique et de sa persistance, elle est aussi responsable d'une pollution à long terme de ces territoires, ainsi que de problèmes de santé publique et socio-économiques (Lesueur-Jannoyer et al., 2016). Plusieurs équipes ont pu mettre en évidence sa dégradabilité par voie chimique, microbiologique ou encore directement dans les sols (Chevallier et al., 2019; Della-Negra et al., 2020; Lomheim et al., 2020, 2021). Plus spécifiquement, des bactéries ont été identifiées comme transformant cette molécule en hydrochlorodécones, polychloroindènes, acides polychloroindèncarboxyliques ou encore chlordecthiol ; PTs qui ont été retrouvés dans l'environnement en plus de ceux présents comme impureté des formulations commerciales de la chlordécone ou provenant de sa dégradation par voie photochimique : le chlordécol, la 8-monohydrochlorodécone (Cattan et al., 2019; Devault et al., 2016). Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés ici à la dégradabilité des contaminants comportant cette même structure de cage bishomocubane polychlorée.

Par différentes stratégies de synthèse chimique, nous avons tout d'abord obtenu cinq hydrochlorodécones comportant entre 9 et 5 atomes d'hydrogène : deux monohydrochlorodécones,

deux dihydrochlorodécènes, une pentahydrochlorodécène. Nous avons ensuite suivi leur biodégradation en les plaçant en présence de la bactérie anaérobie facultative *Citrobacter* sp.86, connue pour dégrader la chlordécène en condition réductrice (Chaussonnerie et al., 2016). Des réactions de dégradations chimiques biomimétiques en présence de vitamine B<sub>12</sub> réduite ont également été réalisées afin de confirmer les tendances observées lors des dégradations microbiologiques et d'obtenir des résultats plus rapidement (quelques heures par rapport à plusieurs mois pour les expériences microbiologiques). Cela a aussi facilité l'identification et la caractérisation des produits formés. La similitude générale entre dégradations chimiques et microbiologiques semble indiquer que les caractéristiques intrinsèques des molécules étudiées dictent en premier lieu leur biodégradabilité.

Nous avons pu mettre en évidence que les hydrochlorodécènes A2 et A3 (8-monohydrochlorodécène et 2,8-dihydrochlorodécène respectivement), se transformaient de façon similaire à la chlordécène et conduisaient à la formation d'autres hydrochlorodécènes, de polychloroindènes et d'acides polychloroindènedicarboxyliques (Figure 1). De plus d'après les résultats obtenus, nous avons observé que la présence d'atomes d'hydrogène en position 2 et 8 orientait la dégradation vers les acides polychloroindènedicarboxyliques uniquement.

Par contre pour les hydrochlorodécènes A1, A4 et A5 (la 10-monohydrochlorodécène, la 8,10-dihydrochlorodécène et la 2,3,6,7,10-pentahydrochlorodécène respectivement) aucune dégradation microbiologique n'a pu être observée : la présence d'un atome d'hydrogène en position 10 bloquant manifestement l'ouverture de la cage bishomocubane.

Ce résultat est d'importance car le composé A1 issu de la dégradation microbiologique est déjà présent dans l'environnement (Chevallier et al., 2019) et est largement produit lors de la dégradation de la chlordécène par le procédé chimique « *In Situ Chemical Reduction* » (Mouvet et al., 2017). Ce procédé actuellement à l'étude a montré une certaine efficacité sur les sols antillais pour dégrader la chlordécène et semble générer des hydrochlorodécènes ayant majoritairement un atome d'hydrogène sur la position 10 (Belghit et al., 2015). Même s'ils possèdent moins d'atomes de chlore que la chlordécène, les produits issus du procédé ISCR apparaîtraient donc plus réfractaires à une dégradation microbiologique naturelle.

Concernant le chlordécol également présent aux Antilles, une biodégradation partielle a également été observée au bout d'un temps d'incubation nettement plus long que pour la chlordécène. Des produits partiellement déchlorés et possédant une structure « ouverte » ont notamment été identifiés. Le chlordecthiol a conduit à l'obtention d'hydrochlordecthiols et de composés encore indéterminés. Finalement, à l'issue de 35 semaines, des traces d'une biodégradation du mirex a pu être constatée, aboutissant à la présence de plusieurs hydromirex et de plusieurs composés inconnus. De manière inattendue, le PT B1 (le 2,4,5,6,7-pentachloroindène) connu pour être l'un des PT principaux observés lors de la dégradation microbiologique de la chlordécène a également été formé au cours de la biodégradation du mirex. La formation possible de B1 dans l'environnement peut donc être également issue de la dégradation du mirex ce qui accentue la nécessité de développer des méthodes de monitoring adaptées à ce composé.

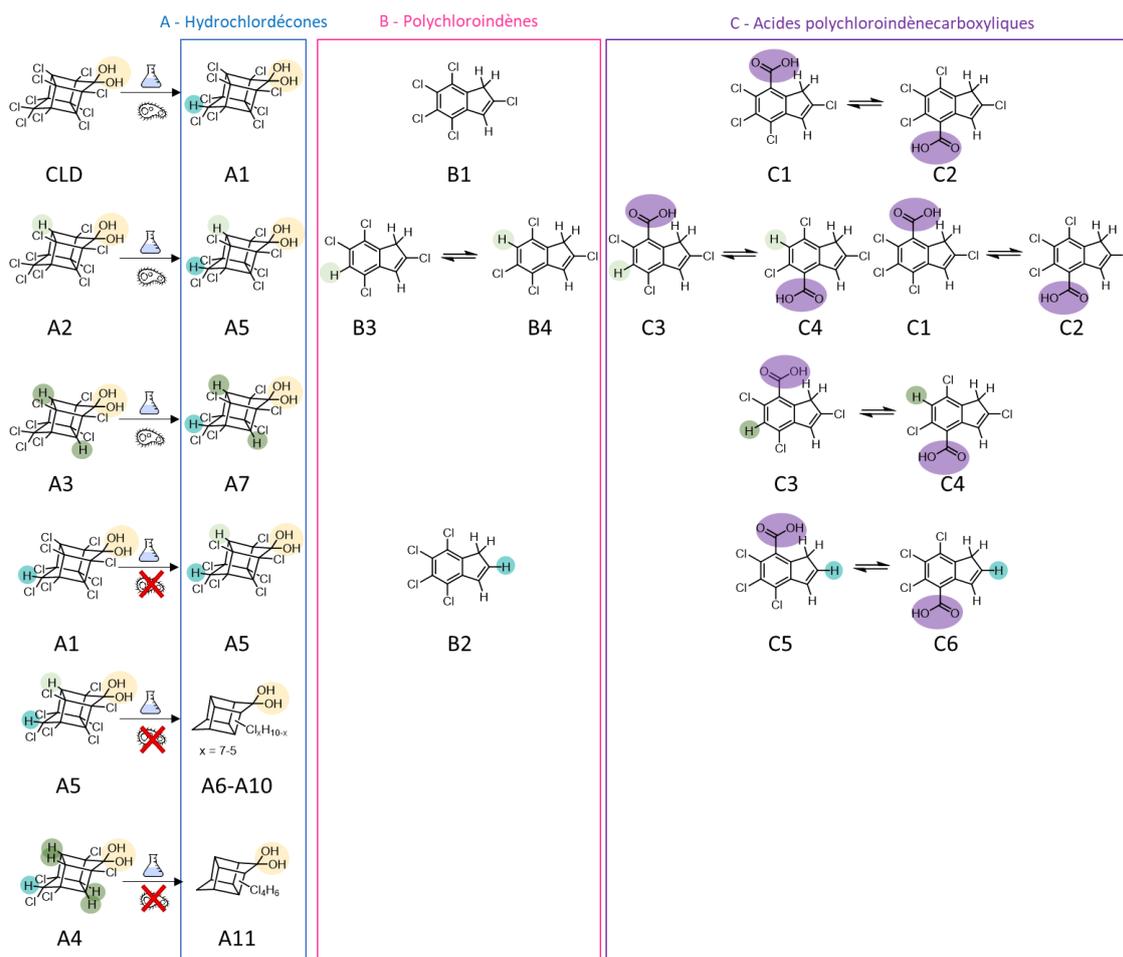


Figure 1 : Résumé des PTs majoritairement formés lors de la dégradation de la chlordécone et des hydrochlorodécones en présence de *Citrobacter* sp.86, en condition réductrice (symbole bactérie), en condition chimique à l'aide de vitamine B<sub>12</sub> réduite (symbole erlenmeyer). Des résultats similaires ont été observés dans ces deux conditions sauf avec A1, A4 et A5 où aucune dégradation microbologique n'a été constatée.

Enfin, des calculs de chimie quantique DFT ont permis de rationaliser les observations expérimentales et de proposer un mécanisme pour la dégradation réductive de la chlordécone. Plus précisément, les modélisations ont permis de mettre en évidence que la première étape menant à l'ouverture de la cage bishomocubane était thermodynamiquement défavorisée par la présence d'un atome d'hydrogène en position 10, ce qui expliquerait la différence de réactivité observée entre la chlordécone et A1. Ces calculs ont également pu mettre en évidence plusieurs intermédiaires clés orientant l'ouverture de la cage et l'éventuelle perte de fragments carbonés. Les résultats indiquent que la présence d'atomes d'hydrogène sur certaines positions influence la sélectivité des familles de produits de transformation observées (familles B et C).

Un mécanisme général de dégradation de toutes les cages bishomocubanes chlorés (chlordécone, hydrochlorodécones, mirex, chlordécol et chlordecthiol) est actuellement à l'étude. Il permettra de prédire les structures des PTs pouvant être formés et contribuera à améliorer la compréhension du devenir de ce type de polluants organiques persistants dans l'environnement.

## Références :

Andrade P., Wheeler W. B., & Carlson D. A. 1975. Identification of a Mirex metabolite. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, [en ligne], 14 (4), 473–479.

Belghit H., Colas, C., Bristeau S., Mouvet C., & Maunit B. 2015. Liquid chromatography–high-resolution mass spectrometry for identifying aqueous chlordecone hydrate dechlorinated transformation products formed by reaction with zero-valent iron. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, [en ligne], 95(2), 93–105.

Bell M. A., Ewing R. A., & Lutz G. A. 1978. Reviews of the environmental effects of pollutants. I. Mirex and Kepone. [Effects on aquatic and terrestrial organisms] (EPA-600/1-78-013). Battelle Columbus Labs., OH (USA).

Cattan P., Charlier J.-B., Clostre F., Letourmy P., Arnaud L., Gresser J., & Jannoyer M. 2019. A conceptual model of organochlorine fate from a combined analysis of spatial and mid- to long-term trends of surface and ground water contamination in tropical areas (FWI). *Hydrology and Earth System Sciences*, [en ligne], 23 (2), 691–709.

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. *Frontiers in Microbiology*, [en ligne] 7.

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*, [en ligne], 53 (11), 6133–6143.

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. [en ligne] *Scientific Reports*, 10 (1), 13545.

Devault D. A., Laplanche C., Pascaline H., Bristeau S., Mouvet C., & Macarie H. 2016. Natural transformation of chlordecone into 5b-hydrochlordecone in French West Indies soils: Statistical evidence for investigating long-term persistence of organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, [en ligne] 23 (1), 81–97.

Gandhi N., Tang R. W. K., Bhavsar S. P., Reiner E. J., Morse D., Arhonditsis G. B., Drouillard K., & Chen, T. 2015. Is mirex still a contaminant of concern for the North American Great Lakes? *Journal of Great Lakes Research*, [en ligne], 41 (4), 1114–1122.

Jia H., Sun Y., Liu X., Yang M., Wang D., Qi H., Shen L., Sverko E., Reiner E. J., & Li Y.-F. 2011. Concentration and Bioaccumulation of Dechlorane Compounds in Coastal Environment of Northern China. *Environmental Science & Technology*, [en ligne] 45 (7), 2613–2618.

Le Déaut J.-Y., & Procaccia C. 2009. *Impacts de l'utilisation de la chlordécone et des pesticides aux Antilles : Bilan et perspectives d'évolution* (Office Parlementaire d'évaluation Des Choix Scientifiques et Technologiques Rapport n° 487 (2008-2009); pp. 1–223).

Lesueur-Jannoyer M., Cattan P., Woignier T., & Clostre F. 2016. Crisis Management of Chronic Pollution: Contaminated Soil and Human Health. CRC Press.

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*, [en ligne], 8 (8), 662–667.

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 (C10Cl10O) by indigenous microbes in microcosms from Guadeloupe soil. *PLOS ONE*, [en ligne], 15 (4), e0231219.

Mouvet C., Dictor M.-C., Bristeau S., Breeze D., & Mercier A. 2017. Remediation by chemical reduction in laboratory mesocosms of three chlordecone-contaminated tropical soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (33), 25500–25512.