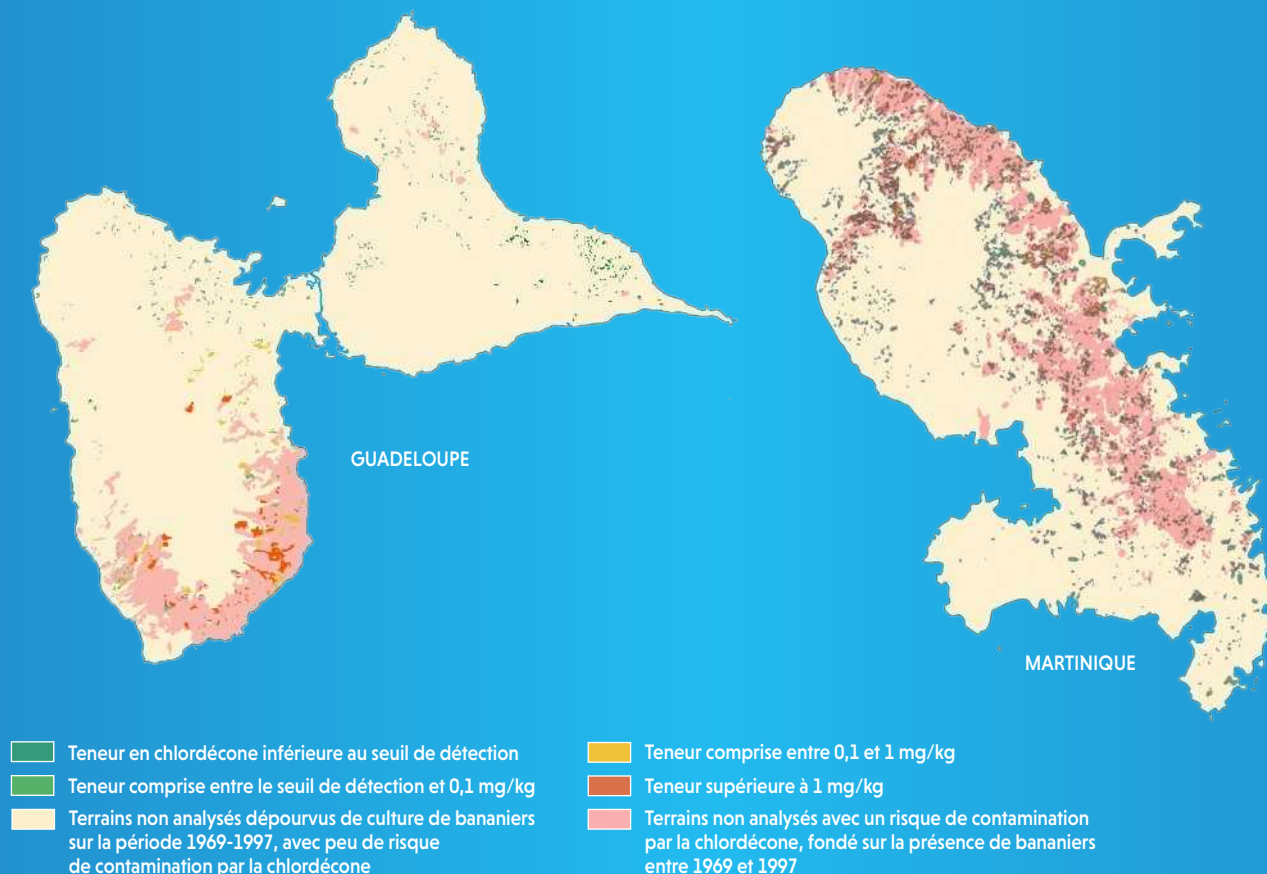




Les zones les plus contaminées de la Guadeloupe et de la Martinique sont souvent liées aux bananeraies où le produit a été massivement utilisé. Des prélèvements ont permis d'établir une carte des zones touchées.

contamination dans la population est d'autant plus inquiétante que la molécule possède une toxicité liée à une exposition chronique.

Les premières études des années 1970 jusqu'à celles publiées récemment montrent un potentiel cancérigène chez des modèles animaux, ce qui a conduit le Circ (Centre international de recherche sur le cancer) à classer la chlordécone comme cancérigène probable en 1979. Au cours de la dernière décennie, plusieurs études épidémiologiques ont établi un lien entre l'exposition chronique à la chlordécone aux Antilles et une augmentation du risque de survenue et de récurrence du cancer de la prostate. Le mécanisme d'action reste à préciser. Cependant, grâce à plusieurs résultats *in vitro* et *in vivo* chez la souris, Samuel Legeay et ses collègues de l'université d'Angers ont montré que la chlordécone présenterait des effets proangiogéniques : la molécule stimulerait la vascularisation des cellules tumorales, dont le développement serait ainsi favorisé.

L'exposition prénatale constatée aux Antilles, quant à elle, conduit à un risque accru de prématurité. Les conséquences vont même au-delà puisque les nouveau-nés exposés *in utero* sont aussi statistiquement plus sujets à des retards de développement, à la fois psychomoteur et statur pondéral. Dans les suivis à 18 mois, ces troubles sont surtout marqués chez les enfants de sexe masculin.

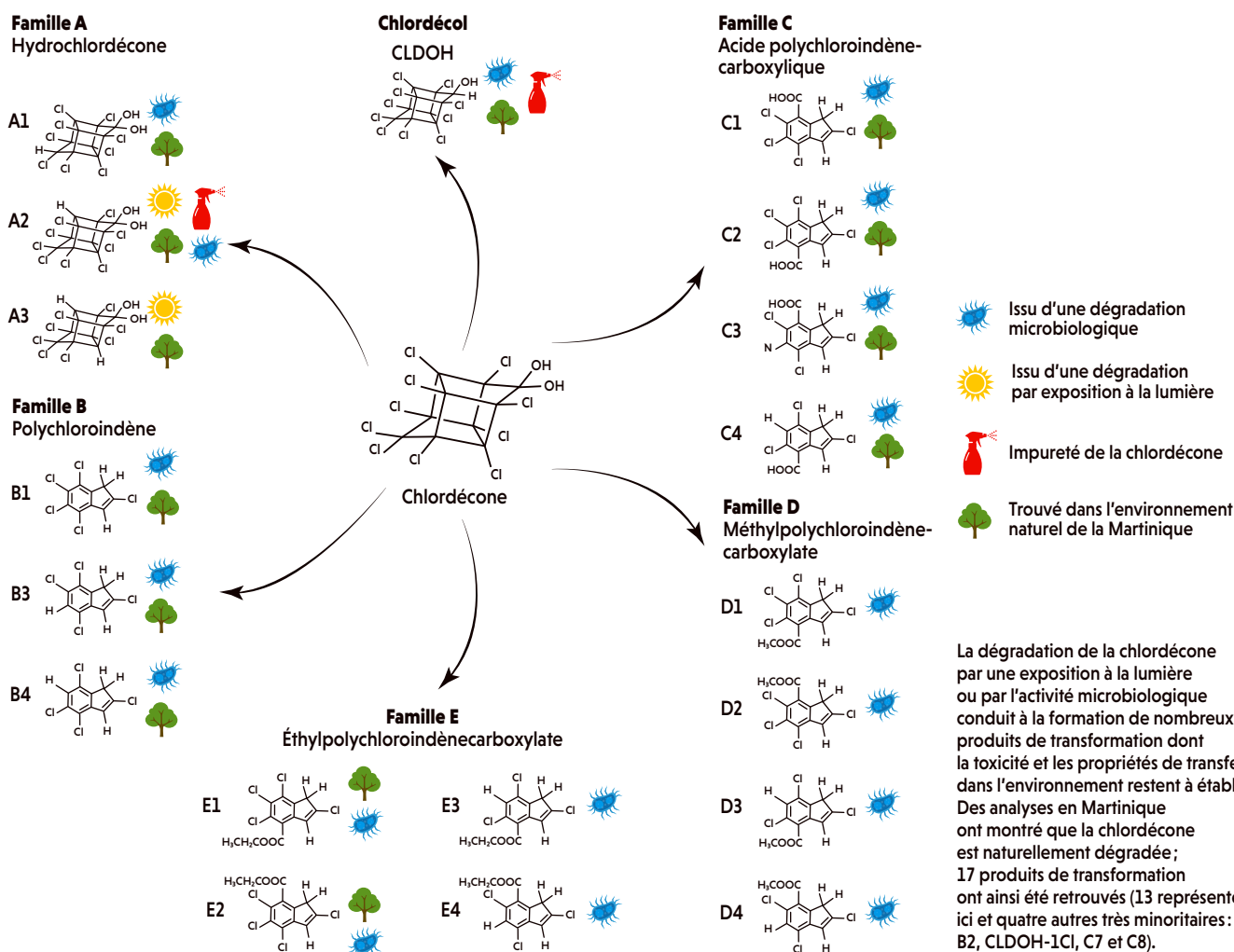
Dès 1979, Bruce Hammond et ses collègues, de l'université de l'Illinois, avaient mis en évidence le caractère de perturbateur endocrinien

de la chlordécone, qui imite notamment l'activité des œstrogènes. Récemment, l'équipe de Luc Multigner, de l'Inserm et de l'université de Rennes, en faisant une synthèse des travaux publiés, a suggéré que ce rôle de perturbateur endocrinien explique une grande part des pathologies liées à la chlordécone.

Il semble donc primordial d'éliminer la chlordécone de l'environnement. Mais plusieurs facteurs contribuent à sa persistance dans les sols antillais : la molécule présente une très faible biodégradabilité intrinsèque ; en raison de sa grande hydrophobicité, elle s'adsorbe bien à la surface des matières organiques, très présentes dans les sols tropicaux ; enfin, certains sols volcaniques antillais ont une structure minérale fractale qui emprisonne la chlordécone dans leurs micropores, ce qui réduit les processus de transfert ou de dégradation de la molécule.

UNE MOLÉCULE PRÉSUMÉE INDESTRUCTIBLE

Grâce à sa structure en forme de cage sur laquelle sont fixés dix atomes de chlore, la chlordécone est une molécule très stable et difficilement dégradable (voir l'illustration page 42), ce qui lui vaut le surnom de « caillou quasi indestructible ». Néanmoins, dès les années 1970, plusieurs équipes américaines, dont celle de Steve Orndorff et Rita Colwell, de l'université du Maryland, ou encore celle de Susan George et Larry Claxton, de l'Agence américaine pour la protection de l'environnement, ont étudié sa



> biodégradabilité (en présence de bactéries). Elles ont suggéré qu'il était possible de transformer la chlordécone en 8-monohydrochlordécone (A2) ou en 2,8-dihydrochlordécone (A3), par perte d'un ou deux atomes de chlore, et en chlordécol (CLD-OH) par perte d'un atome d'oxygène.

Cependant, A2 et CLD-OH sont aussi connus pour être des impuretés présentes dans les formulations commerciales de la chlordécone (Kepone et Curlone). Et les hydrochlordécones A2 et A3 sont aussi produites par photolyse de la chlordécone à l'aide d'un rayonnement ultraviolet ou même après une longue exposition au rayonnement solaire. Comme les méthodes analytiques utilisées dans les années 1970 étaient moins sensibles et moins efficaces qu'aujourd'hui, il est difficile de juger de la pertinence de ces résultats précurseurs.

En 1996, Peter Jablonski, de l'université de l'Illinois du Nord, aux États-Unis, et ses collègues ont observé qu'une archée, *Methanosarcina thermophila* (un microorganisme cellulaire procaryote qui diffère des bactéries), semblait capable de dégrader la chlordécone de façon très significative avec obtention de plusieurs produits de

transformation. Malheureusement, ces résultats n'ont pas pu être confirmés par la suite.

D'un point de vue chimique, il est possible d'attaquer la chlordécone moyennant des conditions relativement dures. Les réactions photochimiques citées plus haut engendrent la perte d'un à deux atomes de chlore, en formant les hydrochlordécones A2 et A3. Un traitement combinant de l'hydrazine, du lithium et du tert-butanol permet une déchloration complète conduisant à la formation du bishomocubane non fonctionnalisé. L'utilisation du tétrahydroborate de sodium mène à la molécule de chlordécol CLD-OH, tandis que le fer génère des hydrochlordécones ayant perdu entre un et sept atomes de chlore. L'utilisation de la vitamine B₁₂ couplée à un réducteur en conditions basiques entraîne la formation d'hydrochlordécones et de polychloroindènes. Pour obtenir une destruction complète, on doit la chauffer à environ 1000 °C. Mais les conditions d'application de toutes ces approches les rendent impraticables pour décontaminer un milieu naturel.

Face à la persistance de la chlordécone aux Antilles, Yves-Marie Cabidoche et ses collègues, de l'Inra et du Cirad (Centre de coopération internationale en recherche agronomique

pour le développement), ont publié en 2009 un modèle prédictif de contamination. À partir des registres d'utilisation de la chlordécone et des premières cartes de contamination, les chercheurs ont estimé que l'élimination de la chlordécone des sols se faisait uniquement par des phénomènes de transfert (ruissellement et surtout infiltration dans le sol). À l'époque, en l'absence de dégradation naturelle avérée, l'équipe a conclu à des durées de contamination allant de plusieurs décennies à sept siècles selon la nature des sols et du niveau de contamination initial.

Devant ce bilan, deux grandes questions se posent : comment mieux protéger la population locale ? N'y a-t-il réellement aucune stratégie de remédiation applicable au cas de la chlordécone ? Alors qu'une partie des chercheurs, aidés des autorités et d'associations, répondent à la première interrogation *via* des actions aux Antilles (études épidémiologiques, contrôle des aliments, campagnes d'information, analyse des sols des particuliers, incitation au « zéro chlordécone », etc.), d'autres scientifiques ciblent la pollution des sols, source primaire de la contamination.

Nos expériences montrent qu'une dégradation naturelle de la chlordécone est déjà en cours aux Antilles

Dans le cas d'une contamination industrielle, la dépollution d'une friche peut être réalisée de différentes façons (traitement chimique *in situ*, excavation du sol contaminé et traitement *ex situ*, phytoextraction...), mais le site, même décontaminé, pourra rarement servir pour un usage agricole, soit à cause de la détérioration du sol due aux traitements, soit du fait des normes drastiques à atteindre qui n'autorisent aucune trace de produits toxiques.

Le cas des Antilles est un défi colossal : au-delà de la superficie à traiter (de l'ordre de 15 000 hectares) et des difficultés techniques à surmonter (les bananeraies ayant été souvent

plantées sur des terrains en pente, peu propices au travail agricole classique), la stratégie de remédiation choisie doit rendre ces terres pleinement cultivables. En effet, on considère qu'un quart environ des surfaces agricoles utiles aux Antilles sont aujourd'hui contaminées par la chlordécone ; s'en priver, pour ces territoires insulaires, serait tout autant catastrophique. Aujourd'hui, ces terres sont toujours exploitées pour les cultures de la banane et de la canne à sucre, cultures qui ne présentent *a priori* aucun risque de contamination (car le polluant se propage peu dans les plantes et reste principalement dans les racines).

En 2013, le BRGM (Bureau de recherches géologiques et minières) a réalisé un essai de traitement chimique. Les résultats, assez positifs pour certains types de sols, sont à contrebalancer avec le coût des réactifs, leur difficile application, les conséquences agronomiques pour le sol et l'évaluation du risque lié aux produits de transformation obtenus. Les équipes de Magalie Lesueur Jannoyer, du Cirad, de François Laurent, de l'Inra, et leurs collègues ont mené diverses études de transfert de la chlordécone du sol vers les plantes, à la fois pour repérer les cultures les plus à risque d'être contaminées mais aussi pour rechercher des espèces indigènes capables d'extraire le pesticide avec efficacité.

À ce jour, aucune plante ne présente les caractéristiques requises pour qu'un protocole de phytoextraction soit envisageable. En revanche, Thierry Woignier, de l'Institut méditerranéen de biodiversité et d'écologie, et ses collègues ont entamé des études prometteuses sur la séquestration de la chlordécone dans le sol : l'amendement de compost réduit temporairement le transfert sol-plantes et l'ajout de certains types de charbon (charbon activé et biochar) diminue beaucoup la contamination des animaux exposés. Cette stratégie reste malgré tout une solution de repli, car elle maintient une épée de Damoclès sur la population dès lors que la chlordécone est toujours présente dans le sol.

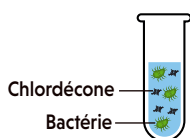
UN PROJET AMBITIEUX

En 2009, le Genoscope a lancé un pari scientifique un peu fou, porté par Jean Weissenbach et Denis Le Paslier : essayer de biodégrader intégralement la chlordécone pour obtenir des composés inorganiques non toxiques (chlorures, carbonates ou dioxyde de carbone) ou des nutriments pour les organismes vivants (source de carbone par exemple). Nous avons d'abord émis l'hypothèse que le nombre élevé d'atomes de chlore de la molécule était à l'origine de sa très faible réactivité. Nous avons donc cherché à favoriser des processus microbiologiques de déchloration. Le plus souvent, ceux-ci se produisent en anaérobiose et conduisent au remplacement d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène ; on parle alors de déchloration réductrice. Il faut ➤

ÉLUCIDER LA STRUCTURE DES PRODUITS DE TRANSFORMATION

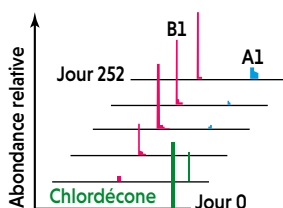
1 DÉGRADATION MICROBIOLOGIQUE

Mise en culture
La chlordécone est mise
en présence de bactéries
qui induisent sa dégradation.

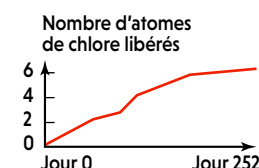


2 DÉGRADATION CHIMIQUE

Synthèse chimique ciblée
Les différents produits
de transformation sont obtenus
à l'aide de différents couples
catalyseur-réducteur



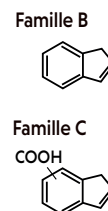
Chromatographie en phase liquide
ou gazeuse et spectrométrie de masse
Par cette analyse, on sépare les différents composés,
on obtient la formule brute de chaque produit
de transformation et des indices sur la présence
de certaines fonctions (acide carboxylique -COOH)



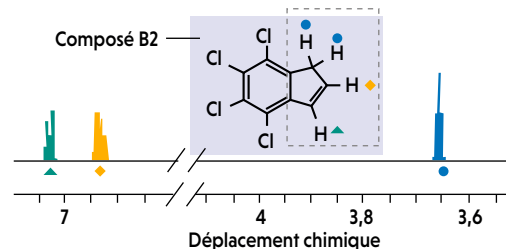
Chromatographie ionique
Cette technique permet de suivre la dégradation
de la chlordécone via la quantité d'ions chlorures libérés
et donne des informations sur le nombre d'atomes
de chlore encore présents sur les produits de transformation

Purification des produits
de transformation
Obtention de plusieurs
milligrammes
de produit pur

Modifications chimiques
des produits de transformation
Elles permettent de déterminer la structure
du squelette carboné des familles B et C
et de la position de la fonction
acide carboxylique de la famille C.



Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
Cette méthode utilise les propriétés magnétiques
des atomes. On mesure la fréquence de résonance
des noyaux des atomes d'hydrogène. Cette fréquence varie
selon la position dans la molécule (on parle de déplacement
chimique). Ces données permettent de placer les atomes
d'hydrogène sur la structure carbonée.



> rappeler qu'en l'absence de dioxygène, la croissance bactérienne est généralement plus lente: n'ayant plus de dioxygène pour respirer, les bactéries basculent souvent en mode fermentatif et d'autres respirent sur des oxydants alternatifs. La conséquence immédiate de cette approche est l'allongement de la durée des expériences microbiologiques, qui peuvent s'étendre sur plusieurs mois, voire quelques années.

Nous avons choisi de travailler en milieu de culture liquide défini afin de mieux contrôler les paramètres expérimentaux. Les bactéries testées provenaient d'échantillons environnementaux très variés (terres contaminées des Antilles, sites pollués en organochlorés et boues de stations d'épuration). Un grand nombre d'expériences ont été nécessaires pour sélectionner des bactéries résistantes à de fortes concentrations en chlordécone. En 2014, nous avons isolé des mélanges de bactéries conduisant à une disparition complète de la chlordécone en quelques mois. Puis nous avons montré que deux d'entre elles, du genre *Citrobacter*, étaient chacune capables d'induire une disparition intégrale de la chlordécone. Cependant, l'analyse du génome de ces bactéries n'a, à ce stade, pas permis de déceler les éventuelles enzymes responsables de la dégradation de la chlordécone.

Après avoir étudié le volet microbiologique, nous nous sommes intéressés aux aspects chimiques. S'agit-il d'une minéralisation complète de la molécule ou bien y a-t-il des produits de transformation générés? Pour y répondre de la façon la plus exhaustive, nous avons utilisé plusieurs outils associant un système de séparation (chromatographie gazeuse et chromatographie liquide) et un dispositif de détection (spectromètre de masse). Avec la chromatographie en phase gazeuse, nous avons détecté trois produits de transformation: un majoritaire, le composé B1 ($C_9Cl_5H_3$), de structure très

éloignée de la chlordécone, et deux minoritaires, la monohydrochlordécone A1 et le composé B3 ($C_9Cl_4H_4$), similaire à B1 à un atome de chlore près. Avec la chromatographie liquide, nous avons observé deux couples de produits de transformation supplémentaires de mêmes formules brutes : d'un côté C1 et C2 ($C_{10}Cl_4H_4O_2$), de l'autre C3 et C4 ($C_{10}Cl_3H_5O_2$).

Cependant, ces techniques d'analyse n'étaient pas suffisantes pour établir la structure complète des produits de transformation détectés. Nous avons alors eu recours à la RMN (résonance magnétique nucléaire). Cela nécessitait de produire et d'isoler des quantités de chaque produit de transformation. La dégradation microbiologique de la chlordécone à grande échelle (plusieurs litres de milieu de culture contenant 50 milligrammes par litre de chlordécone) s'est révélée beaucoup trop lente (deux ans pour atteindre une disparition complète de la molécule) pour produire les quantités requises. Nous nous sommes donc tournés vers une autre stratégie utilisant des réactifs chimiques pour dégrader plus rapidement la chlordécone et obtenir les produits de transformation désirés.

Dès lors, trois familles de produits de transformation de la chlordécone, initialement observés au cours des dégradations microbiologiques, ont été caractérisées par RMN. La famille A regroupe les hydrochlordécones (dont A1), la famille B est celle des polychloroindènes (B1, B3 et B4) et la famille C est composée d'acides polychloroindène-carboxyliques (C1, C2, C3 et C4). L'objectif ultime du projet, biodégrader intégralement la chlordécone n'est donc pas encore atteint. La recherche continue pour découvrir les conditions propices à la dégradation de ces huit produits de transformation.

Ces résultats très prometteurs en milieu liquide nous ont aussi incités à mener des expériences plus proches des conditions de terrain. Nous avons ainsi travaillé avec Gwenaél Imfeld et Stéphane Vuilleumier, de l'université de Strasbourg, qui ont réalisé des expériences en utilisant de la terre des Antilles naturellement contaminée en chlordécone et mélangée à un milieu de culture aqueux, le tout placé plusieurs mois en anaérobiose. Cette fois encore, les familles A, B et C ont été retrouvées, accompagnées de deux autres familles baptisées D et E, correspondant respectivement à des méthylpolychloroindénecarboxylates et des éthylpolychloroindénecarboxylates.

Ces résultats suggéraient que des bactéries indigènes antillaises étaient, sous les bonnes conditions, capables de transformer la chlordécone. Était-il possible qu'une dégradation naturelle de la chlordécone ait déjà lieu aux Antilles ? Pour répondre, Thierry Woignier et son équipe ont réalisé en 2018 une campagne

d'échantillonnage de différents compartiments (sol, sédiment, eau) de Martinique. Les analyses que nous avons réalisées ont montré la présence quasi systématique de chlordécone. Plus surprenant, la totalité des échantillons contaminés contenaient aussi le produit de transformation B1, avec des concentrations souvent du même ordre de grandeur que la chlordécone elle-même. Le CLD-OH ainsi que la monohydrochlordécone A1 ont été trouvés plus rarement, mais à des taux parfois élevés (supérieurs à 1 milligramme par kilogramme). Au total, sur les 14 échantillons environnementaux analysés, 17 produits de transformation ont été détectés pour la première fois aux Antilles lors de cette campagne d'analyses.

DE L'ESPOIR ET DES QUESTIONS

Pour confirmer ces résultats surprenants, nous avons réalisé de nouvelles expériences microbiologiques en utilisant comme source de bactéries les échantillons de sol prélevés pour la campagne analytique. Au bout de quelques semaines et ce dans toutes les expériences, la chlordécone ajoutée au milieu avait bel et bien disparu au profit des produits de transformation attendus. L'ensemble des analyses et des expériences menées démontrent de façon indubitable qu'une dégradation naturelle de la chlordécone est déjà en cours aux Antilles. Elle est significative au vu des concentrations de B1 rencontrées et semble relativement répandue du fait de la présence systématique de B1 dans tous les échantillons.

Les résultats de nos travaux contredisent l'idée communément admise de la non-dégradabilité de la chlordécone, puisque la molécule se dégrade naturellement dans l'environnement et engendre une multitude de produits de transformation. Le modèle prédictif de décontamination est à revoir pour prendre en compte ces processus de transformation. Une fois les mécanismes d'action des bactéries compris, il serait possible d'imaginer une stratégie pour stimuler cette dégradation.

La gestion de la crise environnementale doit être modifiée afin d'inclure le suivi des produits de transformation, qui constituent une nouvelle pollution émergente aux Antilles. Ces composés, pour la plupart de structure très différente de la molécule-mère, pourraient contaminer les denrées alimentaires et, par cette voie, atteindre la population. Il faudra mener des études pour évaluer la toxicité de ces molécules, leur possible transfert environnement-alimentation, leur dégradabilité éventuelle. Il est par ailleurs possible que d'autres produits de transformation existent en plus de ceux décrits ici.

Nos découvertes sont donc à la fois une note d'espoir et une source de nouvelles interrogations pour les scientifiques, mais aussi pour la population locale. ■

BIBLIOGRAPHIE

M. L. Chevallier, O. Della-Negra et al., **Natural chlordécone degradation revealed by numerous transformation products characterized in key French West Indies environmental compartments**, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53(11), pp. 6133-6143, 2019.

L. Multigner et al., **Chlordécone : un perturbateur endocrinien emblématique affectant les Antilles françaises**, *Bulletin Épidémiologique Hebdomadaire*, n° 22-23, pp. 480-485, 2018.

P.-L. Saaidi et al., **Microbial degradation of a recalcitrant pesticide : Chlordécone**, *Frontiers in Microbiology*, vol. 7, article 2025, 2016.

M. Lesueur et al. (éd.), **Crisis Management of Chronic Pollution : Contaminated Soil and Human Health**, CRC Press, 2016.

L'ESSENTIEL

> L'observatoire *Chandra*, de la Nasa, vient de fêter ses vingt ans dans l'espace. Il est en orbite autour de la Terre depuis 1999.

> Ce télescope spatial a contribué à des découvertes importantes relatives aux trous noirs supermassifs, aux restes de supernovæ, etc.

> Alors qu'il entame sa troisième décennie, *Chandra* contribue encore à la science. Ses collaborations à venir avec de nouveaux autres télescopes devraient aider à mieux comprendre l'Univers.

L'AUTRICE



BELINDA J. WILKES
astrophysicienne à l'observatoire
d'astrophysique de l'institut Smithsonian
et directrice du centre Chandra X-Ray,
à Cambridge, aux États-Unis

L'Univers radiographié par Chandra

Cela fait deux décennies que *Chandra*, un télescope spatial sensible aux rayons X, scrute le cosmos. L'occasion de revenir, en images, sur quelques-unes de ses découvertes les plus marquantes.

Depuis son lancement en 1999, l'observatoire spatial *Chandra*, de la Nasa, a plongé son regard dans les cieux. Cet instrument est sensible aux rayons X, la fenêtre de longueurs d'onde idéale pour scruter des trous noirs gigantesques, des amas de galaxies et les restes de violentes explosions stellaires, les supernovæ. Le télescope enregistre la position, l'énergie et l'instant d'arrivée de chaque photon qui atteint son détecteur. Cette capacité, associée à un système d'imagerie d'une rare finesse, a révolutionné notre vision du monde dans la gamme des rayons X. Elle a affiné notre compréhension de quelques grandes énigmes cosmiques, comme la matière noire ou la naissance des étoiles, mais aussi de certaines caractéristiques des planètes du Système solaire.

>