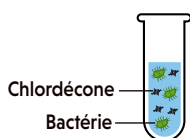


ÉLUCIDER LA STRUCTURE DES PRODUITS DE TRANSFORMATION

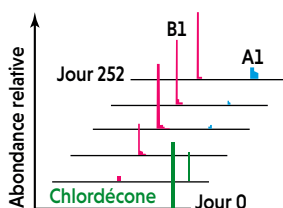
1 DÉGRADATION MICROBIOLOGIQUE

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

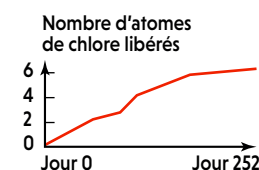


2 DÉGRADATION CHIMIQUE

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



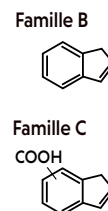
Chromatographie en phase liquide
ou gazeuse et spectrométrie de masse
Par cette analyse, on sépare les différents composés,
on obtient la formule brute de chaque produit
de transformation et des indices sur la présence
de certaines fonctions (acide carboxylique -COOH)



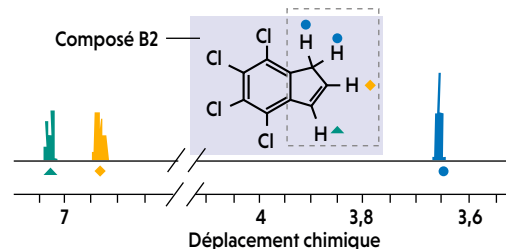
Chromatographie ionique
Cette technique permet de suivre la dégradation
de la chlordécone via la quantité d'ions chlorures libérés
et donne des informations sur le nombre d'atomes
de chlore encore présents sur les produits de transformation

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 polychloroindénecarboxyliques (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.