

In: Crisis Management of Chronic Pollution: Contaminated Soil and Human Health, M. Lesueur Jannoyer, P. Cattan, T. Woignier, F. Clostre (eds), CRC Press, Boca Raton, USA, 2016, pp. 191-209 ISBN 9781498737838 (Traduction en français du chapitre)

CHAPTER 14. APPROCHE THÉORIQUE DE LA BIODEGRADATION DE LA CHLORDECONE

H. Macarie^{a,b}, I. Novak^c, I. Sastre-Conde^d, Y. Labrousse^{a,b}, A. Archelas^e, J. Dolfing^f

^aAix Marseille Univ, Univ Avignon, CNRS, IRD, IMBE, Marseille, France.

^bCampus Agro-environnemental Caraïbe, Martinique, France. herve.macarie@ird.fr

^cCharles Sturt University, Orange, NSW 2800, Australia

^dSEMILLA, Govern Balears, Palma de Mallorca, Illes Balears, Spain

^eAix Marseille Université, CNRS, Centrale Marseille, ISM2 UMR 7313, 13397, Marseille, France

^fSchool of Civil Engineering & Geosciences, Newcastle University, Newcastle-upon-Tyne, NE1 7RU, United Kingdom

Contenu

14.1 Introduction

14.2 Variations de l'énergie libre de Gibbs des réactions de transformations potentielles de la CLD et potentiel redox des couples CLD/CLD-Cl_{10-n}H_n

14.3 Confirmation expérimentale de la susceptibilité de la CLD à subir des transformations sous l'action de microorganismes

14.4 Limites de l'approche thermodynamique

14.5 Raisons possibles à l'absence apparente d'atténuation naturelle de la CLD dans les environnements antillais.

14.6 Remarques finales et perspectives.

Remerciements

Dédicace

Références

14.1. Introduction

De nos jours, la crise sanitaire, économique et sociale provoquée par la chlordécone (CLD) aux Antilles françaises peut être considérée comme essentiellement contenue grâce aux options de gestion prises par les autorités pour éviter l'exposition alimentaire de la population (voir chapitres 3, 5.4 et 6). Une solution finale au problème consisterait toutefois à éliminer la source de CLD responsable de la pollution diffuse de tous les compartiments environnementaux des Antilles et des ressources alimentaires associées et donc à détruire le stock de CLD encore présent dans les sols. L'une des méthodes de destruction les moins chères et les plus respectueuses de l'environnement correspond à la dégradation microbienne. Un tel mode de destruction semble être particulièrement approprié dans le cas Antilles, car il peut souvent être mis en œuvre *in situ*, en utilisant des techniques (par exemple, arrosage; ajout d'éléments nutritifs, matière organique labile, microorganismes) qui sont assez faciles à intégrer dans les systèmes agricoles existants, un élément fondamental vu que selon Le Déaut et Procaccia (2009), la pollution couvrirait environ 19 000 ha de terres arables. Jusqu'à présent cependant, il n'y avait aucune preuve d'atténuation naturelle dans les environnements affectés par la chlordécone et donc de la possibilité de stimuler le rythme du processus. Par exemple, en 1989, Huggett a déclaré à propos de la pollution de la rivière James par la CLD que 13 années d'observation ne démontraient pas la dégradation de cette dernière. Vingt ans plus tard, Cabidoche et al. (2009) en ont conclu de même pour le devenir de la CLD dans les sols antillais en utilisant un modèle simple de lixiviation à l'eau pour simuler la teneur en CLD du sol. Des recherches anciennes et plus récentes consistant à incuber des sédiments d'eau douce ou des sols antillais en présence de CLD fraîchement apportée dans des conditions contrôlées en laboratoire à court terme (1 mois) ou à long terme (7 mois) et à suivre la concentration de CLD dans le temps et / ou la production de CO₂ semblent confirmer en 1ère analyse que les populations microbiennes naturelles présentes dans ces écosystèmes sont incapables ou du moins ont une très faible capacité à attaquer la CLD aussi bien dans des conditions aérobies que plus réduites (Skaar et al. 1981, Portier et Meyers 1982; Gambrell et al., 1984; Fernandez-Bayo et al, 2013a). Des résultats similaires ont été obtenus avec 103 souches de champignons aérobies isolées de sols Antillais (Merlin et al. 2014). La raison généralement invoquée pour expliquer cette apparente absence de dégradation dans l'environnement est la structure chimique particulière de la CLD (structure en «cage» de bishomocubane avec un grand encombrement stérique provoqué par les 10 atomes de chlore liés à la cage, Fig. 14.1), couplée à sa faible solubilité dans l'eau (3 mg / l à 20 ° C)¹ et son pouvoir hydrophobe élevé (Log Kow_{20°C, pH 7} = 4.5)¹ qui la rendraient réfractaire à la dégradation. En effet, de telles caractéristiques indiquent intuitivement que la CLD doit être difficilement accessible aux micro-organismes qui se développent nécessairement dans l'eau et que l'accès de leurs enzymes au squelette carboné de la CLD pour ouvrir la cage ne sera pas facile. La CLD est également connue pour être toxique pour les micro-organismes (par exemple, Orndorff et Colwell, 1980b) et a même été brevetée en tant qu'agent antimicrobien contre les bactéries à Gram positif et les champignons dermatophytes en 1969 (brevet US 3 448 194).

Dans ce chapitre, par une approche thermodynamique, nous démontrerons qu'il n'existe aucune raison énergétique pour laquelle la structure de la CLD serait inaccessible à une dégradation microbienne et nous proposerons quelques raisons possibles à l'absence apparente de dégradation de la CLD aux Antilles et ce qui pourrait être fait pour renverser la situation.

¹ <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1293.htm>, Kow : coefficient de partage octanol/eau

14.2. Variations de l'énergie libre de Gibbs des réactions de transformation potentielle de la CLD et potentiel redox des couples CLD/CLD-Cl_{10-n}H_n

Sous l'action des micro-organismes dans l'environnement, la CLD pourrait - hypothétiquement - être totalement minéralisée ou seulement partiellement transformée (Fig. 14.1). La dégradation ultime pourrait se dérouler dans différentes conditions redox (aérobiose, réduction du fer, dénitrification, réduction des sulfates, méthanogénèse, etc.) en fonction des principaux accepteurs d'électrons (O₂, Fe³⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₂, autres) présents dans les compartiments environnementaux (sol, eaux de surface, eaux souterraines, eaux douces ou sédiments marins) touchés par la CLD. Les transformations partielles de la CLD qui sont envisageables correspondent (1) à l'oxydation ou à la réduction de sa fonction cétone pour former la lactone ou l'alcool correspondant, (2) sa déchloration séquentielle (élimination de 1, 2, 3, 4, ... 10 atomes de chlore) pouvant générer 484² produits intermédiaires différents partiellement déchlorés jusqu'au congénère entièrement déchloré (Dolfing et al. 2012) ou (3) sa transformation par fermentation (figure 14.1).

Parmi les différentes fonctions thermodynamiques, le changement d'énergie libre de Gibbs ou ΔG associé à une réaction chimique est celui qui permet de prédire sa direction. Une valeur négative indique que la réaction est exergonique et doit se produire spontanément, tandis qu'une valeur positive indique qu'elle est endergonique et ne peut pas se poursuivre spontanément dans des conditions données. Il faut cependant se rappeler que même lorsqu'une réaction est exergonique, cela n'implique pas nécessairement qu'elle se produira à une vitesse observable. La manière de calculer le ΔG des réactions est décrite dans la plupart des manuels de biochimie ou de thermochimie. Le lecteur peut également se reporter à Dolfing 2003 et à Dolfing et al. 2012. Le calcul du ΔG° de toutes les réactions hypothétiques de transformation microbienne de la CLD nécessite la connaissance du ΔG_f° (énergie de formation libre de Gibbs) de la CLD et de ses dérivés (par exemple, des produits de déchloration) dans leur état aqueux³. Ces valeurs n'étant pas disponibles dans la littérature, elles ont dû être estimées par des calculs quantiques *ab initio* à l'aide de la méthode G3 (MP2)/B3LYP mise en œuvre dans le logiciel Gaussian 03. Les ΔG_f° tabulées ont été rapportées précédemment (Dolfing et al. 2012).

Les valeurs de ΔG° calculées à partir de ces ΔG_f° pour les réactions hypothétiques mentionnées ci-dessus sont présentées dans le tableau 14.1. Ils montrent que toutes ces réactions sont extrêmement favorables (ΔG° très négatif) et que même la déchloration d'un seul atome de chlore ou l'oxydation ou la réduction de la fonction cétone du CLD devrait libérer suffisamment d'énergie pour permettre la synthèse de l'ATP et donc une croissance microbienne.

Les conditions standards utilisées pour les calculs de ΔG° étant très éloignées de celles rencontrées dans l'environnement (les réactifs et les produits ne sont généralement pas présents à une concentration de 1 molaire ou 1 atm!), Il était nécessaire d'évaluer si les réactions resteraient favorables sous des conditions plus réalistes. Cela a été possible pour certaines des réactions et des compartiments environnementaux (eaux souterraines, solutions d'eau du sol) pour lesquels les concentrations *in situ* nécessaires aux calculs étaient disponibles. Les ΔG *in situ* obtenus ont

² Inclus 92 composés mésomères et 196 paires d'énantiomères.

³ (°) en exposant indique que le ΔG a été calculé dans les conditions standards, ce qui signifie que la concentration de tous les réactifs et produits a été prise égale à 1 M et que la pression partielle utilisée pour les composés gazeux était de 1 atm. (°) en exposant signifie que le ΔG a été calculé dans les conditions standards sauf pour le pH égal à 7. Dans tous les cas, la température est égale à 298.15 K.

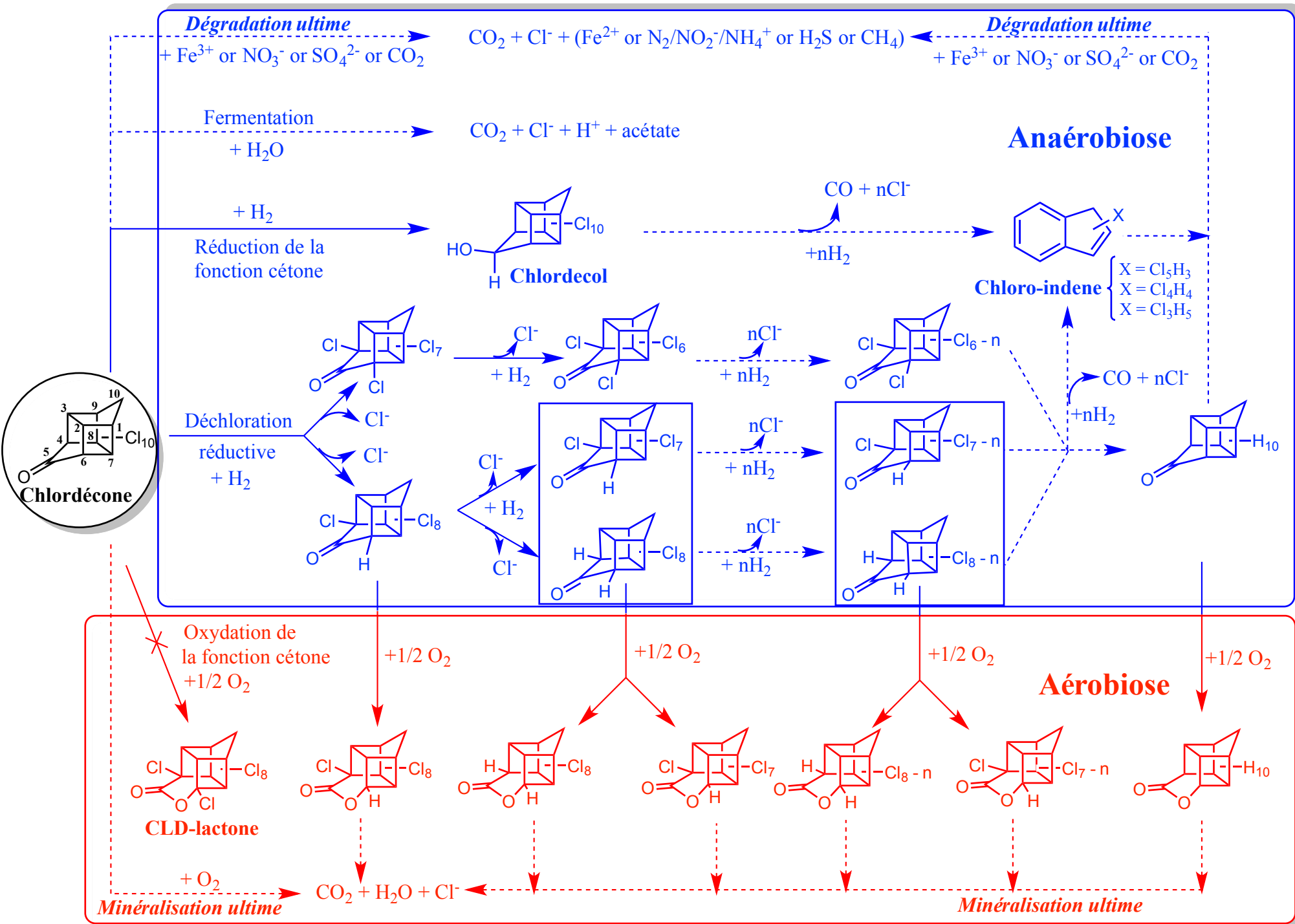


Figure 14.1 Différentes voies hypothétiques ou expérimentales de transformation de la CLD

Table 14.1 Variation de l'énergie libre de Gibbs des réactions de transformation potentielle de la CLD et de certains de ses produits de transformation dans les conditions standards (pH 7) et *in situ* comparée à celle de la synthèse de l'ATP

Réaction	ΔG°	ΔG <i>in situ</i>
Minéralisation ou dégradation ultime		
Conditions aérobies		
$C_{10}Cl_{10}O + 15 H_2O + 7 O_2 \rightarrow 10 HCO_3^- + 20 H^+ + 10 Cl^-$	-4443	-5344 ^{es}
Conditions ferri-réductrices		
$C_{10}Cl_{10}O + 29 H_2O + 28 Fe^{3+} \rightarrow 10 HCO_3^- + 48 H^+ + 10 Cl^- + 28 Fe^{2+}$	-4204	-
Conditions de réduction des nitrates 1		
$5 C_{10}Cl_{10}O + 61 H_2O + 28 NO_3^- \rightarrow 50 HCO_3^- + 72 H^+ + 50 Cl^- + 14 N_2$	-4146	-
Conditions de réduction des nitrates 2		
$C_{10}Cl_{10}O + 15 H_2O + 14 NO_3^- \rightarrow 10 HCO_3^- + 20 H^+ + 10 Cl^- + 14 NO_2^-$	-3291	-
Conditions sulfato-réductrices		
$2 C_{10}Cl_{10}O + 7 SO_4^{2-} + 30 H_2O \rightarrow 20 HCO_3^- + 33 H^+ + 20 Cl^- + 7 HS^-$	-1541	-
Conditions méthanogéniques		
$2 C_{10}Cl_{10}O + 37 H_2O \rightarrow 13 HCO_3^- + 33 H^+ + 20 Cl^- + 7 CH_4$	-1483	-
Déchloration		
$CLD + H_2 \rightarrow$ monohydroCLD + $H^+ + Cl^-$	[-160 ; -155]	[-160 ; -138] ^{es} [-164 ; -142] ^{e-s}
monohydroCLD + $H_2 \rightarrow$ dihydroCLD + $H^+ + Cl^-$	[-165 ; -142]	
$CLD + 10 H_2 \rightarrow$ decahydroCLD + $10 H^+ + 10 Cl^-$ **	-1448 (-145)	
Réduction de la fonction cétone		
$CLD + H_2 \rightarrow$ chlordécol	-70	-
Oxydation de la fonction cétone		
$CLD + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow$ CLD-lactone	-148	-
Fermentation		
$2 C_{10}Cl_{10}O + 30 H_2O \rightarrow 6 HCO_3^- + 33 H^+ + 20 Cl^- + 7 CH_3COO^-$	-1375	-
Synthèse de l'ATP à partir d'ADP et AMP		
$ADP + PO_4^{3-} + H^+ \rightarrow$ ATP + H_2O	+30.5	~ +70***
$AMP + 2 PO_4^{3-} + 2 H^+ \rightarrow$ ATP + $2 H_2O$	+61	-

*"es" et "e-s" en indice signifient respectivement « eau souterraine » et « eau du sol ». Les concentrations et la température utilisés pour les calculs de ΔG *in situ* dans les eaux souterraines correspondent aux valeurs moyennes rencontrées dans les aquifères de Martinique (Gourcy et al. 2009; Gourcy communication personnelle): 4.97 μg CLD/L, 0.22 μg (8-monohydroCLD)/L, 44.6 mg Cl/L, 102 mg HCO_3^- /L, 2.7 mg O_2 /L, pH 6.8, 28°C. Les concentrations utilisées pour les calculs de ΔG *in situ* dans l'eau du sol correspondent aux valeurs moyennes mesurées dans l'eau de lixiviation d'un lysimètre mis en place dans un andosol de Guadeloupe contenant 5.4 mg CLD/kg de sol sec considérée comme représentative de la solution du sol: 2.2 μg CLD/L, 43 mg Cl/L, pH 7.2 (Cabidoche communication personnelle). La concentration en monohydroCLD a été estimée à partir du rapport massique moyen de 8-monohydroCLD/CLD trouvé dans les sols de Martinique (19.7%, Devault et al. 2016) qui ont aussi une température moyenne de 25°C dans les 30 premiers cm (Christophe Mouvet, BRGM, communication personnelle). Les ΔG_f° utilisés pour les calculs de tous les composés proviennent de Thauer et al. 1979 et Stumm & Morgan 1996 excepté pour la CLD et ses dérivés pris de Dolfing et al. 2012. La concentration en H_2 pour le calcul du ΔG des réactions de déchloration dans les eaux souterraines et l'eau du sol couvre l'intervalle de concentrations (0.01 to 70 nM équivalent à une pression partielle de 0.001 à 10 Pa) généralement trouvé dans les environnements naturels ayant comme accepteur d'électrons majoritaires O_2 , Fe^{3+} , Mn^{4+} , NO_3^- , SO_4^{2-} ou CO_2 comme rapporté par Lovley & Goodwin (1988), Conrad (1996) et Heimann et al. (2009). **Les valeurs entre parenthèse sont exprimées en kJ/mol Cl éliminé. ***Quantité d'énergie nécessaire *in vivo* pour la synthèse de 1 mol ATP en tenant compte que l'efficacité de conversion de l'énergie est inférieure à 100% (voir Schink, 1997).

montré que les réactions pouvant être testées (minéralisation aérobie du CLD et élimination de 1 Cl) sont aussi favorables, voire plus favorables que dans les conditions standards (tableau 14.1), situation qui devrait être similaire pour les autres réactions (Dolfing et al. 2012).

Les calculs de ΔG° montrent également que la déchloration de la CLD est thermodynamiquement plus favorable que la formation de chlordécol résultant de la réduction du groupe cétone de la CLD. Ceci suggère que dans les environnements naturels où les équivalents réducteurs (H_2 , par exemple) requis par les deux réactions sont présents en quantités limitées, les deux réactions seront en compétition pour ces derniers et que la déchloration devrait procéder de manière préférentielle à la formation de chlordécol. Lorsque les équivalents réducteurs ne sont pas limitant, il n'est toutefois pas impossible que certains micro-organismes soient capables de déchloration la CLD et de réduire simultanément son groupe cétone afin de maximiser la récupération d'énergie. Une dernière option à considérer est que, dans certains écosystèmes, les micro-organismes présents aient seulement la capacité métabolique de réduire la CLD en chlordécol.

La déchloration de la CLD étant une série de réactions d'oxydoréduction, il est intéressant de connaître le potentiel redox (E°) des couples formés par la CLD et ses produits déchlorés qui peuvent être schématisés comme suit: $C_{10}Cl_nH_{(10-n)}O / C_{10}Cl_{(n-1)}H_{(11-n)}O$ avec $n = 1$ à 10 (par ex., $C_{10}Cl_{10}O / C_{10}Cl_9HO$; $C_{10}Cl_9HO / C_{10}Cl_8H_2O \dots C_{10}ClH_9O / C_{10}H_{10}O$). Le E° des couples résultants peut être calculée à partir du ΔG° des réactions de déchloration avec le couple H^+/H_2 comme donneur d'électrons (c'est-à-dire, le ΔG° de réaction du type $C_{10}Cl_nH_{(10-n)}O + H_2 \rightarrow C_{10}Cl_{(n-1)}H_{(11-n)}O + H^+ + Cl^-$) en utilisant l'équation de Nernst ($\Delta G^{\circ} = -n F \Delta E^{\circ}$, voir Dolfing, 2003)⁴. À partir de 1984, avec l'isolement de la première bactérie anaérobie déchlorante, *Desulfomonile tiedjei*, un nouveau groupe de microorganismes capables de «respirer» les composés organiques halogénés, c'est-à-dire de les utiliser comme accepteurs terminaux d'électrons et de coupler leur déhalogénéation à la production d'énergie a été découvert (Mohn et Tiedje 1992). De nos jours, une large gamme de composés halogénés alkyles (perchloréthylène, tétrachlorométhane, hexachloroéthane, etc.) et aryales (chlorobenzoates, chlorophénols, chlorobenzènes, dioxines, PCB, etc.) sont connus pour être "respirés" par une grande diversité de bactéries (voir par exemple Maphosa et al. 2010). Comme on peut le voir sur la Fig. 14.2, les potentiels redox de la CLD et de ses intermédiaires partiellement déchlorés indiquent qu'ils correspondent à des accepteurs d'électrons comparables aux autres composés organochlorés et aussi puissants que le NO_3^- . En effet, les E° des couples CLD/monohydroCLD, monohydroCLD/dihydroCLD et CLD/decahydroCLD vont de +322 à +442 mV contre +363 mV pour le couple NO_3^-/NH_4^+ et +431 mV pour le couple NO_3^-/NO_2^- . La quantité d'énergie pouvant être récupérée par atome de chlore éliminé dans le cas de la CLD ($\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} = -142$ à -165 kJ/mole Cl, Tableau 14.1) se situe également bien dans la plage d'énergie pouvant être récupérée par déchloration des autres composés organochlorés susmentionnés ($\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} = -130$ à -180 kJ/mole de Cl, Dolfing 2003). Tout cela montre que, malgré sa structure en cage très particulière, la CLD est thermodynamiquement très similaire aux autres composés organochlorés et devrait se comporter comme eux.

⁴ Dans l'équation de Nernst $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{couple accepteur d'électron}) - E^{\circ}(\text{couple donneur d'électron}) = E^{\circ}[C_{10}Cl_nH_{(10-n)}O / C_{10}Cl_{(n-1)}H_{(11-n)}O] - E^{\circ}(H^+/H_2)$; n = nombre d'électrons transférés au cours de la réaction = 2; F = constante de Faraday = 0.096485 kJ/mV; $E^{\circ}(H^+/H_2)$ = potentiel redox du couple $H^+/H_2 = -414$ mV (Thauer et al. 1977). Après réarrangement cela donne que $E^{\circ}[C_{10}Cl_nH_{(10-n)}O / C_{10}Cl_{(n-1)}H_{(11-n)}O]$ en mV = $(-\Delta G^{\circ} / n F) + E^{\circ}(H^+/H_2) = (-\Delta G^{\circ} / 0.193) - 414$

E° mV ↑ Couples redox

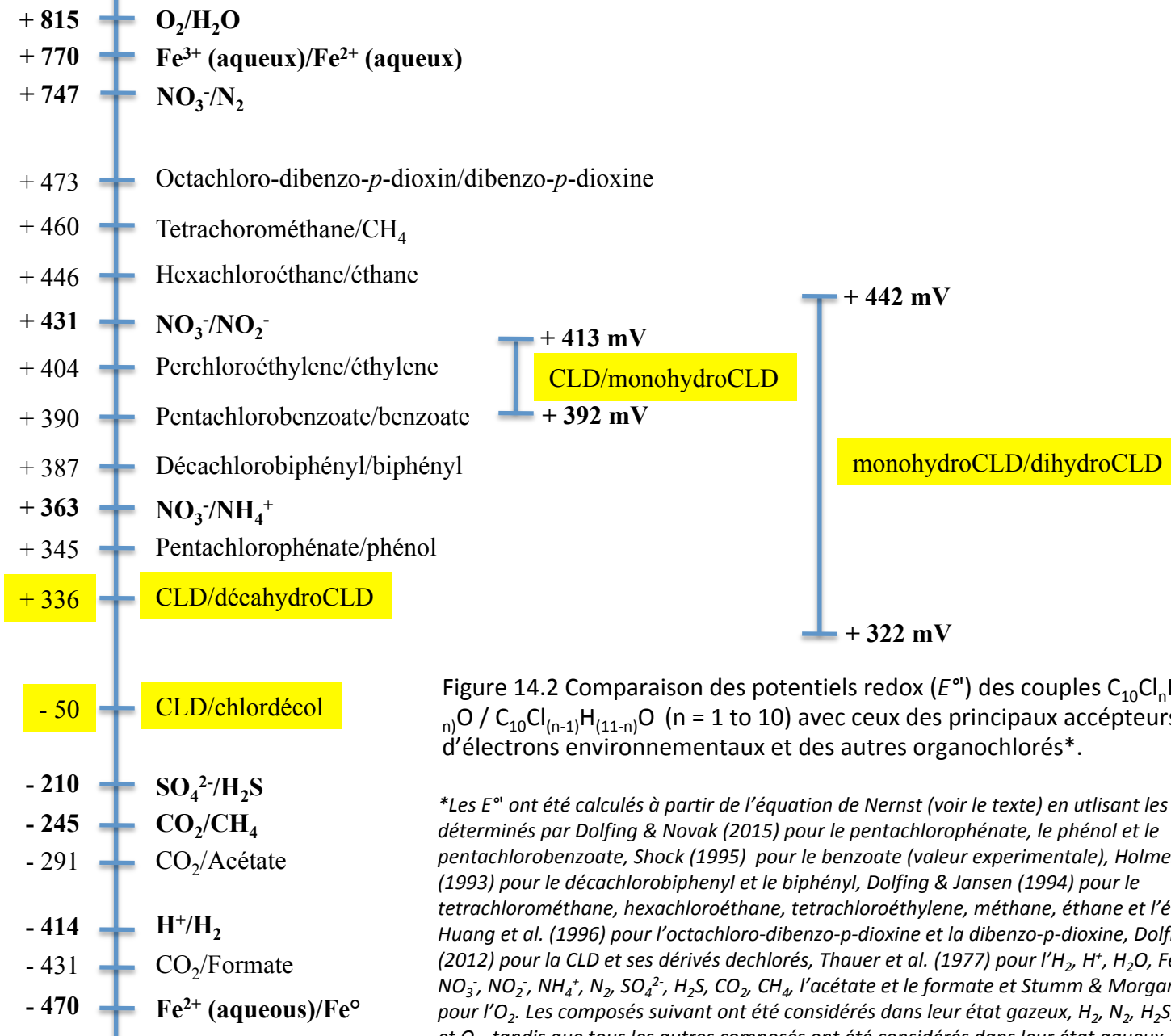


Figure 14.2 Comparaison des potentiels redox (E°) des couples $C_{10}Cl_nH_{(10-n)}O / C_{10}Cl_{(n-1)}H_{(11-n)}O$ ($n = 1$ to 10) avec ceux des principaux accepteurs d'électrons environnementaux et des autres organochlorés*.

*Les E° ont été calculés à partir de l'équation de Nernst (voir le texte) en utilisant les ΔG_f° déterminés par Dolfing & Novak (2015) pour le pentachlorophénate, le phénol et le pentachlorobenzoate, Shock (1995) pour le benzoate (valeur expérimentale), Holmes et al. (1993) pour le décachlorobiphényl et le biphényl, Dolfing & Jansen (1994) pour le tetrachlorométhane, hexachloroéthane, tetrachloroéthylène, méthane, éthane et l'éthylène, Huang et al. (1996) pour l'octachloro-dibenzo-*p*-dioxine et la dibenzo-*p*-dioxine, Dolfing et al. (2012) pour la CLD et ses dérivés dechlorés, Thauer et al. (1977) pour l' H_2 , H^+ , H_2O , Fe^{3+} , Fe^{2+} , NO_3^- , NO_2^- , N_2 , SO_4^{2-} , H_2S , CO_2 , CH_4 , l'acétate et le formate et Stumm & Morgan (1996) pour l' O_2 . Les composés suivants ont été considérés dans leur état gazeux, H_2 , N_2 , H_2S , CO_2 , CH_4 et O_2 , tandis que tous les autres composés ont été considérés dans leur état aqueux

14.3. Confirmation expérimentale de la susceptibilité de la CLD à subir des transformations sous l'action de microorganismes

Les considérations précédentes montrent qu'il n'existe apparemment aucun obstacle thermodynamique à plusieurs transformations chimiques de la CLD pouvant être catalysées par des microorganismes. Trois des articles publiés après l'empoisonnement des travailleurs du site de production de CLD de la société Life Science à Hopewell (Virginie, États-Unis) en 1975 et la pollution associée de la James River ont clairement confirmé que la CLD est au moins susceptible à une déchloration sous l'action de micro-organismes ou de certains de leurs coenzymes. Par exemple, Orndorff et Colwell (1980a) ont démontré qu'une culture pure d'une souche de *Pseudomonas aeruginosa* isolée de l'eau d'une lagune utilisée pour le stockage de boues de station d'épuration contaminées par la CLD à Hopewell pouvait convertir 30% du CLD initial (5 mg/l) en un mélange de 8-monohydroCLD⁵ et de 2,8-dihydroCLD après une semaine d'incubation à l'obscurité dans des conditions aérobies à 25°C et en présence de peptone, d'acétone (solvant pour solution mère de CLD) et d'extrait de levure. Cette souche bactérienne était cependant incapable d'utiliser la CLD comme seule source de carbone et d'énergie et de modifier davantage son squelette carboné. En fait, son action sur la CLD était apparemment limitée à l'élimination de 2 atomes de chlore dans des conditions de cométabolisme. Deux ans avant les travaux d'Orndorff et Colwell (1980a), Schrauzer et Katz (1978) avaient démontré *in vitro* que la CLD était très susceptible à la déchloration en présence de vitamine B_{12s} dans des conditions réductrices. La vitamine B_{12s} est un coenzyme à métal de transition (cobalt) très commun chez les procaryotes et connue depuis longtemps pour être impliquée dans la déchloration réductrice fortuite non spécifique d'atomes de chlore liés à des atomes de carbone alkyle (composés aliphatiques) ou aryle (composés aromatiques) (Mohn et Tiedje, 1992). En fonction des conditions expérimentales, la vitamine B_{12s} a révélé la capacité d'arracher jusqu'à 4 atomes de chlore de la «cage» bishomocubane de la CLD, mais de manière plus intéressante, d'induire l'ouverture de cette «cage» entraînant la formation de composés de type indène de formule C₉Cl_{8-n}H_n (avec n = 3-5, voir Fig. 14.1 pour la structure). Le dernier article de la série susmentionnée de 3 articles a montré *in vivo* qu'une culture de l'*Archaea* méthanogène, *Methanosarcina thermophila*, pouvait convertir 86% de la CLD initiale en produits donnant par chromatographie en couche mince (CCM) un profil identique à celui obtenu avec la vitamine B_{12s} et que deux complexes à métaux de transition de cet *Archaea* contenant respectivement du Co et du Ni étaient impliqués dans le processus puisqu'ils donnaient par CCM le même profil de produits de transformation de la CLD que les cellules entières (Jablonski et al. 1996). Les travaux anciens précédents sont complétés par les travaux plus récents de Belghit et al. (2015) qui ont montré que la CLD pouvait facilement perdre jusqu'à 5 atomes de chlore lorsqu'elle était mise en contact avec une poudre de fer élémentaire micrométrique dans une phase aqueuse et à température ambiante dans le noir. Bien que cette réaction n'ait pas eu de médiation biologique, elle confirme que la CLD n'est pas chimiquement inerte mais susceptible à des transformations chimiques dans des conditions douces compatibles avec les réactions biochimiques. Il n'est donc pas étonnant que, récemment encore, Devault et al. (2016) aient pu démontrer indirectement que la 8-monohydroCLD détectée dans les sols de la Martinique résultait d'une déchloration naturelle de la CLD dans ces sols alors que jusque là elle était simplement considérée comme une impureté formée lors de la synthèse de la CLD et apportée aux sols en même temps qu'elle. La nature biotique ou abiotique de la transformation de la CLD en 8-monohydroCLD dans les

⁵ numération des carbones selon la nomenclature IUPAC tout au long du chapitre – voir Fig. 14.1 & Dolfig et al. 2012

sols n'a cependant pu être établie dans ce travail.

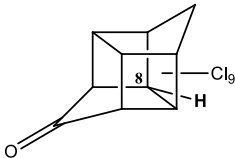
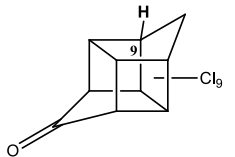
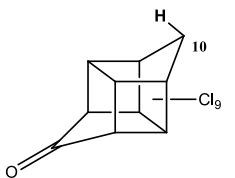
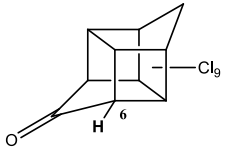
La formation de chlordécol et de produits déchlorés de ce dernier a également été signalée par Orndorff et Colwell (1980a) et Schrauzer et Katz (1978). Les réactions décrites par Schrauzer et Katz (1978) ayant été réalisées en présence de méthanol, il ne peut être totalement exclu que le chlordécol et les dérivés déchlorés du chlordécol observés ne puissent correspondre à des artefacts analytiques formés dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse utilisé pour les analyses comme cela a été observé ultérieurement par Soine et al. (1983). La formation biologique du chlordécol à partir de CLD a cependant été démontrée sans équivoque dans le foie des êtres humains et de certains autres mammifères (gerbille, porc, lapin) où elle est catalysée par une aldo-céto réductase spécifique (Molowa et al. 1986).

14.4. Limites de l'approche thermodynamique

En principe, la thermodynamique devrait également contribuer à rationaliser les voies de dégradation. Dans le cas de la déchloration, par exemple, il a souvent été observé que les produits de déchloration formés résultent des réactions qui libèrent le plus d'énergie (voir Dolfing 2003 par exemple). Pour la CLD, cela impliquerait que parmi les 4 isomères possibles de monohydroCLD, la formation de la 8-monohydroCLD serait privilégiée par rapport aux autres et que ce composé serait à son tour préférentiellement déchloré en 4,8-dihydroCLD (tableau 14.2).

Alors que la 8-monohydroCLD était la seule monohydroCLD formée par photolyse de la CLD (Alley et al. 1974) ou une attaque microbienne aérobie par *P. aeruginosa* (Orndorff et Colwell, 1980a), il ne s'agissait que d'un produit mineur dans les réactions avec la vitamine B_{12s} et le Fe⁰ au cours desquelles, elle était accompagnée par un autre isomère de monohydroCLD en plus grande quantité, à savoir, la 10-monohydroCLD dans le cas de la vitamine B_{12s} (Katz 1978) et la 9 ou 10-monohydroCLD (identification absolue impossible avec les outils analytiques utilisés) dans le cas du Fe⁰ (Belghit et al 2015). Des incohérences avec les prévisions thermodynamiques sont également évidentes au niveau des isomères de dihydroCLD formés par photolyse (2,8-dihydroCLD; Wilson et Zehr 1979) ou par la vitamine B_{12s} (*cis*-8,10-dihydroCLD; Katz 1978; Schrauzer et Katz 1978) qui n'étaient pas les premiers à être formés à partir de 8- ou 10-monohydroCLD (voir tableau 14.2). Dans les cas discutés ci-dessus, les incohérences observées peuvent résulter du fait que les différences entre le ΔG° des réactions de formation des différents isomères de déchloration sont le plus souvent comprises entre 0,4 et 7,3 kJ/réaction, ce qui est inférieur à la précision (4-8 kJ/mol) pouvant être obtenus dans l'estimation des valeurs de ΔG_f° (Dolfing et al. 2012), et peut entraîner une incertitude considérable quant à leur utilisation pour discriminer les voies. La divergence peut également provenir du fait que tous les calculs ont été effectués en utilisant les ΔG_f° des formes carbonyles de la CLD et de ses produits déchlorés, alors que tous ces composés sont connus pour se convertir facilement en diols en présence d'eau et de solvants polaires tels que l'acétone et l'acétonitrile (Wilson et Zehr, 1979) qui pourraient donc constituer leur forme principale dans certaines des expériences susmentionnées. Les diols pourraient même être déprotonés dans certaines des expériences avec la vitamine B_{12s} effectuées à pH 9,6 (Schrauzer et Katz 1978). Dans tous les cas, il est important de garder à l'esprit qu'une approche thermodynamique basée sur l'énergie des produits initiaux et finaux ne prend pas en compte la cinétique des réactions et l'énergie d'activation (barrière) à surmonter pour qu'une réaction puissent avoir lieu. Pour des états énergétiques initiaux et finaux identiques (c'est-à-dire pour le même $\Delta G_{\text{réaction}}$), c'est bien la réaction avec l'énergie d'activation inférieure qui sera privilégiée par rapport aux autres. Le calcul de l'énergie d'activation est

Table 14.2 ΔG° des différentes réactions de déchloration de la CLD jusqu'à l'arrachage de 2 chlores (les composés en gras correspondent à ceux dont la formation est thermodynamiquement la plus favorable; les composés avec un fond gris ont été détectés après photolyse de la CLD ; ceux qui sont soulignés ont été détectés par réaction avec la vitamine B₁₂S)^a

Composé de départ	monohydroCLD	ΔG° kJ/mol	dihydroCLD	ΔG° kJ/mol	
Chlordécone	<u>8-monohydroCLD*</u>	<u>-159.7</u>	4,8-dihydroCLD*	-161.1	
				6,8-dihydroCLD*	-160.4
				2,8-dihydroCLD*	-159.5
				8,9-dihydroCLD*	-158.6
				<u>cis-8,10-dihydroCLD*</u>	<u>-157.6</u>
				<u>trans-8,10-dihydroCLD*</u>	<u>-156.8</u>
				1,8-dihydroCLD*	-155.3
				7,8-dihydroCLD	-153.7
				3,8-dihydroCLD	-142.1
	9-monohydroCLD	-159.3	6,9-dihydroCLD	-160.2	
				4,9-dihydroCLD	-159.3
				8,9-dihydroCLD*	-159.0
				9,10-dihydroCLD*	-156.3
				7,9-dihydroCLD*	-155.7
				1,9-dihydroCLD	-155.4
10-monohydroCLD		-158.4	6,10-dihydroCLD*	-161.1	
				<u>cis-8,10-dihydroCLD*</u>	<u>-158.9</u>
			<u>trans-8,10-dihydroCLD*</u>	<u>-158.1</u>	
			9,10-dihydroCLD*	-157.2	
		10,10-dihydroCLD	-150.1		
6-monohydroCLD	-155.5	6,7-dihydroCLD*	-165.3		
			6,8-dihydroCLD*	-164.6	
			6,10-dihydroCLD*	-164.0	
			6,9-dihydroCLD	-164.0	
			4,6-dihydroCLD	-163.9	
			1,6-dihydroCLD	-163.1	

^aLes valeurs de ΔG° ont été calculées pour les réactions $C_{10}Cl_nH_{(10-n)}O + H_2 \Rightarrow C_{10}Cl_{(n-1)}H_{(11-n)}O + Cl + H^+$. Les composés avec un astérisque ont un énantiomère. La numération des carbones a été choisie de façon à montrer une filiation directe avec les composés de départ et ne suit pas nécessairement les règles de numération standard de la IUAPC pour lesquelles les carbones qui portent les hydrogènes doivent normalement avoir les numéros les plus élevés

théoriquement possible pour chaque isomère, mais il faudrait connaître le mécanisme impliqué dans les réactions, ce qui n'est actuellement pas le cas pour la CLD et ses dérivés.

Les limites de l'approche thermodynamique apparaissent également lorsque l'on considère la formation de la CLD-lactone, qui pourrait être le premier intermédiaire à se former par réaction directe de l'O₂ avec la fonction cétone de la CLD lors d'une dégradation aérobie potentielle de l'insecticide, réaction qui est thermodynamiquement favorable selon nos calculs (Fig. 14.1; Tableau 14.1). *In vivo*, l'oxydation des groupes carbonyles en lactones est catalysée par des monoxygénases du type Bayer-Villiger qui sont flavine-dépendantes et qui sont actives même lorsque le groupe carbonyle appartient à des structures polycycliques (par exemple, l'adamantanone) qui sont énergiquement aussi contraintes que la CLD (Selifonov 1992). Depuis 1976, Metha et al. ont de plus montré, qu'une lactone pouvait être formée à partir de la 1,4-bishomocubanone, c'est-à-dire de la forme entièrement déchlorée de la CLD, par réaction avec l'ion cérique qui est un oxydant fort. À notre connaissance, une telle oxydation ne semble toutefois pas se produire lorsque les atomes de carbone adjacents au groupe carbonyle portent un atome de chlore. En effet, la capacité de migration du groupe alkyle à former la lactone est réduite si un substituant attracteur d'électrons tel que un atome de Cl est placé sur le groupe alkyle adjacent (Grein et al. 2006). Ceci suggère que la formation de lactone à partir de CLD ne sera probablement possible qu'après l'élimination d'au moins un des atomes de Cl portés par les atomes de carbone 4 et 6 (figure 14.1).

14.5. Raisons possibles à l'absence apparente d'atténuation naturelle de la CLD dans les environnements antillais.

L'approche thermodynamique utilisée ici ainsi que les résultats expérimentaux récents et anciens discutés dans les sections précédentes montrent clairement que la structure chimique de la CLD ne devrait pas être réfractaire à une attaque microbienne et ne devrait donc pas être la raison en soi pourquoi sa dégradation n'a pas été observée jusqu'à présent – en apparence du moins - dans les environnements antillais. Les autres raisons pouvant expliquer ce phénomène sont:

1. L'absence de micro-organismes autochtones dans les environnements antillais ayant la capacité d'attaquer la CLD, bien que de tels organismes puissent exister ailleurs dans le monde et ce malgré le fait que 4 décennies se soient écoulées depuis que la CLD a été utilisée pour la première fois, ce qui aurait du permettre un long processus d'enrichissement.
2. Des conditions environnementales inadéquates pour permettre l'expression des capacités cataboliques de microorganismes autochtones dégradant la CLD susceptibles d'être présents.
3. Le piégeage de la CLD au sein du complexe argilo-organique des sols antillais la rendant par la même inaccessible aux micro-organismes autochtones ayant la capacité potentielle de la dégrader ou à leurs enzymes, un processus qui pourrait devenir de plus en plus important avec le vieillissement du sol, rendant la CLD de moins en moins biodisponible au cours du temps. Ce phénomène est bien connu pour réduire dans les sols le taux et l'ampleur de la biodégradation de composés organiques, même aussi facilement biodégradables que le citrate (Chenu et Stotzky 2002).

La capacité extrême de la CLD à s'adsorber sur les particules organiques et donc l'importance du troisième point est bien illustrée par les expériences de Cimetièrre et al. (2004) qui ont montré qu'en moins de 5 min, 85% de la CLD à 1 mg/l dans de l'eau disparaissaient de la phase aqueuse après ajout de 0,5 g/l de boues d'épuration inactivées. Les valeurs expérimentales élevées de K_{oc}^6 (580 à 16522 ml/g) rapportées dans la littérature pour la CLD sur des matériaux argileux (Iyengar et al. 1983) et des andosols et nitisols antillais (Fernandez-Bayo et al. 2013b) vont encore plus dans ce sens.

La découverte récente par Devault et al. (2016), de la capacité des sols antillais à déchlorer naturellement la CLD en 8-monohydroCLD, suggère toutefois que le second point mérite certainement un examen plus approfondi. Bien que la thermodynamique indique en principe que la CLD devrait être minéralisable dans une large gamme de conditions redox, il est maintenant bien établi que les composés polyhalogénés seront beaucoup plus facilement attaqués en condition anaérobie, qu'aérobie, alors que le contraire est observé pour les composés moins halogénés (voir par exemple, Vogel et al. 1987; Field et al. 1995; Holliger et al. 2003; Löffler et al. 2003). Ceci est probablement dû à la nature oxydée des atomes de chlore qui empêchent leur attaque électrophile par les oxygénases (Löffler et al. 2003). En anaérobiose, le principal mécanisme impliqué dans l'attaque des organochlorés correspond à la déchloration réductrice, qui entraîne le remplacement d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène. Comme mentionné précédemment, dans ce schéma, les composés organochlorés jouent le rôle d'accepteurs d'électrons au lieu de donneurs d'électrons. Cela signifie également que leur déchloration nécessitera la présence de donneurs d'électrons, généralement de l'hydrogène moléculaire, générés au cours de processus de fermentation de composés organiques facilement biodégradables réalisés par des microorganismes non déhalogénateurs. Selon l'échelle d'oxydo-réduction présentée à la figure 14.2, l' O_2 ($E^{\circ} O_2/H_2O = +815$ mV) est un accepteur d'électrons si puissant qu'en aérobiose, tous les équivalents réducteurs seront utilisés de manière si efficace pour la réduction de l' O_2 par les microorganismes aérobies qu'ils ne seront plus disponibles pour un processus de déchloration réductrice.

Aux Antilles, la culture du bananier et l'épandage associée de CLD ont été effectuées sur des sols volcaniques de 3 types, à savoir andosol, nitisol et ferralsol, tous connus pour être très drainants (Dorel et al. 2000; Vidal-Torrado et Cooper 2008) et donc bien aérés. Cette caractéristique est appropriée à la culture du bananier dont les racines ne supportent pas de mauvaises conditions d'aération (Aguilar et al. 2003) mais sera par contre défavorable à la mise en place d'une déchloration réductrice de la CLD si l'on se réfère aux commentaires précédents. Une telle restriction devrait être encore plus forte dans le cas des andosols dont la matière organique est connue pour être extrêmement peu biodégradable (voir par exemple, Chevallier et al. 2010) et donc probablement incapable de jouer efficacement le rôle de donneur d'électrons requis par un processus de déchloration réductrice. Il n'est donc pas étonnant qu'un andosol guadeloupéen incubé jusqu'à 7 mois en condition aérobie ait montré une capacité extrêmement faible de minéralisation voire même de transformation partielle de ^{14}C -CLD fraîchement apportée (Fernandez-Bayo et al. 2013a).

Une situation similaire devrait se produire dans les eaux souterraines de Martinique qui contiennent en moyenne $2,7 \pm 0,9$ mg d' O_2 dissous/l, ce qui indique des conditions oxiques et une quantité de carbone organique ($1,4 \pm 0,6$ mg/l) probablement trop faible pour constituer une source adéquate de donneurs d'électrons pour l'élimination des substituants chloro (valeurs de

⁶ coefficient de partage eau/sol normalisé par rapport au contenu en carbone organique du sol

Gourcy et al. 2009 et communication personnelle de Gourcy).

Des conditions adéquates pour la déchloration réductrice de la CLD peuvent exister cependant dans des écosystèmes antillais dominés par des accepteurs d'électrons plus faibles que la CLD comme les sulfates ($E^{\circ} \text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} = -210 \text{ mV}$) ou le CO_2 ($E^{\circ} \text{CO}_2/\text{CH}_4 = -245 \text{ mV}$; conditions méthanogènes). De tels écosystèmes correspondent aux sédiments des marais côtiers, des mangroves, des fonds de lacs et des fonds marins qui peuvent être le réceptacle de la CLD provenant de bananeraies et où le régime d'inondation favorise le développement de conditions anaérobies, comme cela a été confirmé par des mesures expérimentales très négatives de potentiels redox (par exemple, $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ entre -50 et -350 mV à 0,2 et 0,8 m de profondeur et pH de 6,2 à 7,4 dans les marécages et les mangroves de Guadeloupe, Imbert et Delbé, 2006). Il est également bien connu que des microniches anoxiques peuvent se former à l'intérieur d'agrégats de sol permettant le fonctionnement de processus anaérobies dans des sols autrement macroscopiquement oxiques (voir par exemple, Sexstone et al., 1985). L'émission de N_2O par des andosols et nitisols sous couvert forestier ou utilisées pour la culture de la banane au Costa Rica et au Panama, dans des conditions climatiques similaires à celles des Antilles françaises et clairement induite par la dénitrification (processus anaérobie) fournit une preuve circonstancielle que de telles microniches anoxiques peuvent se produire dans les sols antillais en l'absence d'inondation (Veldkamp et Keller 1997; Corre et al. 2014)⁷. Par conséquent, de telles microniches anoxiques pourraient bien être à l'origine de l'augmentation des rapports massiques 8-monohydroCLD/CLD observés dans les sols de la Martinique par rapport aux ratios trouvés dans les formulations commerciales de CLD épandues sur ces sols (Devault et al. 2016).

14.6. Remarques finales et perspectives

Les informations présentées dans ce chapitre montrent qu'en principe, il ne devrait y avoir aucun obstacle thermodynamique à une vaste gamme de transformations chimiques de la CLD catalysées par voie biologique et que la Nature a déjà mis au point certains des éléments essentiels (tels que les corrinoïdes, ou d'autres complexes à métaux de transition) indispensables aux micro-organismes pour qu'ils puissent au moins déchlorer la CLD. Afin de parvenir à une transformation biologique importante de la structure de la CLD, 4 conditions initiales semblent toutefois nécessaires:

1. anaérobiose (absence d'oxygène)
2. présence d'un donneur d'électron et d'une source additionnelle de carbone (il peut s'agir du même composé)
3. présence de micro-organismes avec la capacité de déchlorer la CLD
4. biodisponibilité de la CLD

Au vu des caractéristiques des sols antillais contaminés, une action humaine directe sera au moins nécessaire pour remplir les deux premières conditions.

Pour obtenir des conditions anoxiques, deux stratégies peuvent être suivies. La première consiste à réduire la diffusion de l'oxygène de l'atmosphère vers le sol. Cela devrait être

⁷ Dans le travail de Corre et al. (2014), la dénitrification a été prouvée par le suivi de l'émission de $^{15}\text{N}_2\text{O}$ après addition de $^{15}\text{NO}_3^-$ ou de $^{15}\text{NH}_4^+$ au sol. Dans le travail de Veldkamp & Keller (1997), la dénitrification était probable parce que les pics de production de N_2O ont eu lieu à des niveaux de remplissage des pores du sol par l'eau $\geq 70\%$, une valeur largement acceptée comme seuil entre la nitrification et la dénitrification comme source de production majoritaire de N_2O . Note: andosol et nitisol apparaissent comme andisol et inceptisol respectivement dans la nomenclature des sols de l'USDA utilisée par ces derniers auteurs.

réalisable par compactage du sol afin de réduire la porosité du sol à la surface et donc de réduire physiquement la capacité des gaz atmosphériques à se déplacer librement dans la structure du sol. Le transfert d'oxygène de l'atmosphère au sol pourrait être réduit davantage en augmentant l'humidité du sol par arrosage - si possible au moins jusqu'à la capacité au champ - afin de remplir les pores du sol avec de l'eau et de tirer parti de la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau. La deuxième stratégie, qui peut être combinée avec la première, consiste à augmenter la consommation d'oxygène des microorganismes du sol au-dessus de la capacité d'aération du sol. Cet objectif peut être atteint par ajout de matières organiques facilement biodégradables qui pourraient être choisies parmi les résidus organiques disponibles sur les îles et dont les caractéristiques sont compatibles avec les besoins du sol⁸. En particulier, la matière organique choisie doit permettre de maintenir un équilibre adéquat entre les principaux éléments nutritifs C et N afin d'éviter tout déséquilibre microbien qui empêcherait une possible biodégradation de la CLD. L'ajout de matière organique fournira également les donneurs d'électrons nécessaires au processus de déchloration.

Les données de la littérature et l'expérience pratique confirment que les deux approches peuvent effectivement entraîner la formation de conditions anoxiques parfois clairement démontrées par une diminution substantielle du potentiel redox du sol (Dorel 1993; Stepniewski et al. 1994; de Cockborne et al. 1999). En ce qui concerne la biodisponibilité de la CLD, un test du procédé ISCR (réduction chimique in situ) réalisé par le BRGM (Bureau de Recherche Géologique et Minière) et qui consiste à ajouter au sol un mélange de Fe⁰ micrométrique et de matière organique végétale (luzerne broyée et séchée) afin de promouvoir la déchloration a montré à l'échelle du laboratoire que 90 à 95% de la CLD présente dans les ferralsols et les nitisols antillais historiquement pollués pourrait être éliminée par un tel processus (Dictor et al. 2011). Cela indique qu'en dépit de son K_{oc} élevé et donc de son fort accrochage à la matrice du sol, la majeure partie de la CLD de ces 2 types de sols était accessible aux agents chimiques ajoutés, ce qui devrait également être le cas des agents biologiques. L'efficacité du procédé ISCR était beaucoup moins importante lorsqu'il était appliqué aux andosols (élimination de 44%; Dictor et al. 2011), révélant une biodisponibilité inférieure de la CLD dans ce type de sol par rapport aux autres. La CLD éliminée par le procédé ISCR pourrait toutefois correspondre à la fraction de CLD qui est mobile dans un tel sol et dont l'élimination pourrait suffire à éviter la contamination des cultures et des eaux de percolation, mais probablement pas celle des animaux d'élevage, car les voies digestives des oiseaux et des mammifères semblent très efficaces pour extraire la CLD des particules de sol indépendamment du type de sol (voir chapitres 3.3 et 3.4).

Bien que les conditions anaérobies soient de nos jours largement reconnues comme étant presque indispensables pour parvenir à une attaque primaire sur les composés polychlorés, il est également reconnu que leur minéralisation totale ne se produira généralement pas dans de telles conditions et que leur dégradation entraînera l'accumulation de composés moins chlorés (voir par exemple Mohn et Tiedje 1992; Field et al., 1995) qui pourraient être plus toxiques que le composé d'origine, comme observé dans certains cas (par exemple, le chlorure de vinyle résultant de la déchloration du tétra- et trichloroéthylène; Rosner et al. 1997). Un tel risque ne semble toutefois pas être significatif dans le cas de la CLD. En effet, les deux seules études de toxicité comparatives qui existent dans la littérature et qui ont été réalisées avec les quelques

⁸ par exemple de la vinasse de rhum pour un effet rapide combiné à des biosolides de station d'épuration de façon à maintenir des conditions anoxiques pour une période plus longue mais pas de la bagasse de canne à sucre qui est un matériel trop gonflant et favoriserait l'aération du sol ou encore du compost qui correspond à de la matière organique stabilisée et donc nécessairement à un mauvais donneur d'électrons.

congénères de CLD existant sous forme de composés purs ont montré que la toxicité du chlordécol \geq CLD $>$ 8-monohydroCLD \gggg 2,8-dihydroCLD pour les mitochondries de foie de rat (Soileau et Moreland, 1983) et les crevettes mysidacées (Carver et Griffith, 1979). Cela suggère que la toxicité des congénères de la CLD pour les cibles biologiques diminue à mesure que le degré de chloration diminue. Une autre bonne nouvelle est que les composés partiellement déchlorés formés dans des conditions anaérobies se sont avérés en général plus accessibles aux microorganismes aérobies que les composés parents originaux. Ils se dégradent aussi avec une cinétique plus rapide en aérobiose (Guiot et al., 1994; Field et al., 1995). Comme suggéré par Orndorff et Colwell en 1980a, une succession de conditions anaérobies et aérobies pourrait donc être optimale pour parvenir à la minéralisation ultime de la CLD, comme cela a été observé pour d'autres pesticides polychlorés tels que le DDT (Beunink et Rehm 1988), le méthoxychlor (Fogel et al., 1982) ou l'acide 2,3,6-trichlorobenzoïque (Gerritse et Gottschal, 1992).

L'établissement de conditions aérobies après une phase anaérobie pourrait être obtenu par un labourage du sol. Cela permettrait également de décompacter le sol dans la mesure où un compactage aurait été utilisé pour créer des conditions anoxiques, vu que cette pratique pourrait avoir un impact négatif sur les futures cultures en raison d'une possible anoxie des racines et de la difficulté de ces dernières à coloniser un environnement compacté (voir par exemple, Dorel, 1993). La gestion actuelle des bananeraies aux Antilles françaises consiste à détruire tous les 4 à 5 ans les bananiers par injection directe de glyphosate à la base de la pseudo-tige, suivie d'une jachère d'un an et d'une plantation ultérieure de bananiers exempts de parasites produits par culture tissulaire (Chabrier et Quénéhervé 2003). Une telle gestion aboutit à une récolte plus rationnelle puisque tous les plants de bananiers seront productifs en même temps. Elle permet également un bon contrôle des populations de nématodes et indirectement de celles des charançons noirs qui pourraient sinon entraîner une réduction significative du rendement en banane. En terme de remédiation des sols, l'existence d'une période de jachère d'un an pour les terres polluées qui sont encore utilisées pour la production de bananes est excellente, car elle donnerait suffisamment de temps pour effectuer toutes les opérations qui pourraient être nécessaires (par exemple, compactage du sol, arrosage, ajout de matière organique labile et de micro-organismes, re-aération par labourage) pour parvenir à la destruction de la CLD sans qu'il soit nécessaire de mettre un terme à l'utilisation agronomique de parcelles par ailleurs productives, avec les pertes économiques associées. Il reste à espérer que la durée d'un an de la jachère soit suffisante pour permettre également au sol de se reposer assez longtemps après les activités de remédiation afin d'être prêt pour le prochain cycle de 5 ans de culture bananière.

Remerciements

Une partie du travail présenté dans ce chapitre a été réalisée dans le cadre du projet ABACHLOR financé par le programme DEMICHLORD mis en œuvre par l'INRA avec les fonds du Plan d'action national chlordécone (PNAC) mis en place par le gouvernement français. Il était également soutenu financièrement par un budget incitatif IRD et par l'Union européenne (FEDER Martinique 2007-2013). La moitié des ΔG_f° ont été calculés à l'aide des installations informatiques du CRCMM, le «Centre régional de compétences en modélisation moléculaire» de l'Université d'Aix Marseille, mis à disposition par le professeur Didier Siri. HM remercie les éditeurs pour leur invitation à contribuer au présent livre.

Dédicace

Ce chapitre est dédié à la mémoire du Dr Gerhard N. Schrauzer, décédé en septembre 2014. Ses travaux novateurs sur la dégradation de la chlordécone par la vitamine B₁₂S restent une inspiration pour ceux qui travaillent actuellement sur ce sujet.

Références

- Alley, E. G., B. R. Layton, and J. P. Minyard. 1974. Identification of photoproducts of insecticides mirex and kepone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 22:442-445.
- Aguilar, E. A., D. W. Turner, D. J. Gibbs, W. Armstrong, and K. Sivasithamparam. 2003. Oxygen distribution and movement, respiration and nutrient loading in banana roots (*Musa* spp. L.) subjected to aerated and oxygen-depleted environments. *Plant and Soil* 253:91-102.
- Belghit, H., C. Colas, S. Bristeau, C. Mouvet, and B. Maunit. 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* 95:93-105.
- Beunink, J., and H. J. Rehm. 1988. Synchronous anaerobic and aerobic degradation of DDT by an immobilized mixed culture system. *Applied Microbiology and Biotechnology* 29:72-80.
- Cabidoche, Y.-M., R. Achard, P. Cattani, C. Clermont-Dauphin, F. Massat, and L. Sansoulet. 2009. Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: a simple leaching model accounts for current residue. *Environmental Pollution* 157:1697-1705.
- Carver, R. A., and F. D. Griffith. 1979. Determination of kepone dechlorination products in finfish, oysters, and crustaceans. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 27:1035-1037.
- Chabrier, C., and P. Queneherve. 2003. Control of the burrowing nematode (*Radopholus similis* Cobb) on banana: impact of the banana field destruction method on the efficiency of the following fallow. *Crop Protection* 22:121-127.
- Chenu, C., and G. Stotzky. 2002. Interactions between microorganisms and soil particles: An overview. In *Interactions between soil particles and microorganisms: impact on the terrestrial ecosystem*, ed. P. M. Huang, J.-M. Bollag, and N. Senesi, 3-40, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- Chevallier, T., T. Woignier, J. Toucet, and E. Blanchart. 2010. Organic carbon stabilization in the fractal pore structure of andosols. *Geoderma* 159:182-188.
- Cimetiere, N., S. Giraudet, M. Papazoglou, H. Fallou, A. Amrane, and P. Le Cloirec. 2014. Analysis of chlordecone by LC/MS–MS in surface and wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2:849-856.
- Conrad, R. 1996. Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H₂, CO, CH₄, OCS, N₂O and NO). *Microbiological Reviews* 60:609-640.
- Corre, M. D., J. P. Sueta, and E. Veldkamp. 2014. Nitrogen-oxide emissions from tropical forest soils exposed to elevated nitrogen input strongly interact with rainfall quantity and seasonality. *Biogeochemistry* 118:103-120.
- de Cockborne, A. M., V. Vallès, L. Bruckler, G. Sevenier, B. Cabibel, P. Bertuzzi, and V. Bouisson. 1999. Environmental consequences of apple waste deposition on soil. *Journal of Environmental Quality* 28:1031-1037.
- Devault, D., C. Laplanche, H. Pascaline, S. Bristeau, C. Mouvet, and H. Macarie. 2016. Natural

- transformation of chlordecone into 5b-hydrochlordecone in French West Indies soils: statistical evidence for investigating long-term persistence of organic pollutants. *Environ Science and Pollution Research* 23:81-97.
- Dictor, M. C., A. Mercier, L. Lereau, L. Amalric, S. Bristeau, and C. Mouvet. 2011. Decontamination of soils polluted by CLD. Validation of physico-chemical and biological decontamination processes, study of the degradation products and improvement of analytical sensitivity for CLD in soils. Final report BRGM/RP-59481-FR, 201 pages, <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-59481-FR.pdf> (In French).
- Dolfing, J. 2003. Thermodynamic considerations for dehalogenation. In *Dehalogenation: Microbial processes and environmental applications*, ed. M. M. Häggblom, and I. D. Bossert, 89-114. Boston: Kluwer Academic Publishers.
- Dolfing, J., and D. B. Janssen. 1994. Estimates of Gibbs free energies of formation of chlorinated aliphatic compounds. *Biodegradation* 5:21-28.
- Dolfing, J., and I. Novak. 2015. The Gibbs free energy of formation of halogenated benzenes, benzoates and phenols and their potential role as electron acceptors in anaerobic environments. *Biodegradation* 26:15-27.
- Dolfing, J., I. Novak, A. Archelas, and H. Macarie. 2012. Gibbs free energy of formation of chlordecone and potential degradation products: implication for remediation strategies and environmental fate. *Environmental Science and Technology* 46:8131-8139.
- Dorel, M. 1993. Growing banana on an andosol in Guadeloupe: effect of soil compaction. *Fruits* 48:83-88 (in French).
- Dorel, M., J. Roger-Estrade, H. Manichon, and B. Delvaux. 2000. Porosity and soil water properties of Caribbean volcanic ash soils. *Soil Use and Management* 16:133-140.
- Fernández-Bayo, J. D., C. Saison, M. Voltz, U. Disko, D. Hofmann, and A. E. Berns. 2013a. Chlordecone fate and mineralisation in a tropical soil (andosol) microcosm under aerobic conditions. *Science of the Total Environment* 463-464:395-403.
- Fernandez-Bayo, J. D., C. Saison, C. Geniez, M. Voltz, H. Vereecken, and A. E. Berns. 2013b. Sorption characteristics of chlordecone and cadusafos in tropical agricultural soils. *Current Organic Chemistry* 17:2976-2984.
- Field, J. A., A. J. Stams, M. Kato, and G. Schraa. 1995. Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek* 67:47-77.
- Fogel, S., R. L. Lancione, and A. E. Sewall. 1982. Enhanced biodegradation of methoxychlor in soil under sequential environmental conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 44:113-120.
- Gambrell, R. P., C. N. Reddy, V. Collard, G. Green, and W.H. Patrick. 1984. The recovery of DDT, kepone and permethrin added to soil and sediment suspensions incubated under controlled redox potential and pH conditions. *Journal of Water Pollution Control Federation* 56:174-182.
- Gerritse, J., and J. C. Gottschal. 1992. Mineralization of the herbicide 2,3,6-trichlorobenzoic acid by a coculture of anaerobic and aerobic bacteria. *FEMS Microbiology Ecology* 101:89-98.
- Gourcy, L., N. Baran, and B. Vittecoq. 2009. Improving the knowledge of pesticide transfer processes using age-dating Tools (CFC, SF₆, ³H) in a volcanic Island (Martinique, French West Indies). *Journal of Contaminant Hydrology* 108:107-117.
- Grein, F., A. C. Chen, D. Edwards, and C. M. Crudden 2006. Theoretical and experimental studies on the Baeyer-Villiger oxidation of ketones and the effect of α -halo substituents. *The*

- Journal of Organic Chemistry* 71:861-872.
- Guiot, S. R., H. Macarie, J. C. Frigon, and M.F. Manuel. 1994. Aerobic and anaerobic synchronous treatment of PCP-contaminated wastewater. In *Proceedings 23rd Annual Technical Symposium of the Water Environment Association of Ontario*, Windsor, Ontario, Canada, April 17-19, 1994, pp. 29-38.
- Heimann, A., R. Jakobsen, and C. Blodau. 2009. Energetic constraints on H₂-dependent terminal electron accepting processes in anoxic environments: a review of observations and model approaches. *Environmental Science and Technology* 44:24-33.
- Holliger, C., C. Regeard, and G. Diekert. 2003. Dehalogenation by anaerobic bacteria. In *Dehalogenation: Microbial processes and environmental applications*, ed. M. M. Häggblom, and I. D. Bossert, 115-157, Boston: Kluwer Academic Publishers.
- Holmes, D. A., B. K. Harrison, and J. Dolfing. 1993. Estimation of Gibbs free energies of formation for polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Technology* 27:725-731.
- Huang, C. L., B. K. Harrison, J. Madura, and J. Dolfing. 1996. Gibbs free energies of formation of PCDDs: evaluation of estimation methods and application for predicting dehalogenation pathways. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15:824-836.
- Huggett, R. J. 1989. Kepone and the James River. In: *Contaminated marine sediments: Assessments and remediation*. 417-424. Washington DC: National Academic Press.
- Imbert, D., and L. Delbé. 2006. Ecology of fire-influenced *Cladium jamaicense* marshes in Guadeloupe, Lesser Antilles. *Wetlands* 26:289-297.
- Iyengar, S. S., M. D. Treblow, and J. C. Wright. 1983. Attenuation of chlorocarbon compounds by clay liner materials of a waste disposal facility. In *Hazardous and Industrial Solid Waste Testing 2nd Symposium ASTM STP 805*, ed. R. A. Conway, and W. P. Gullledge, 265-282, Conshohocken: American Society for Testing and Materials.
- Jablonski, P. E., D. J. Pheasant, and J. G. Ferry. 1996. Conversion of kepone by *Methanosarcina thermophila*. *FEMS Microbiology Letters* 139:169-173.
- Katz, R. N. 1978. Studies in cobalamin chemistry: the mechanism of enzymatic diol dehydration and the non-enzymatic dechlorination of kepone and mirex. PhD diss. Univ. of California, San Diego.
- Le Déaut, J.-Y., and C. Procaccia. 2009. Pesticide use in the Antilles: current situation and perspectives for change. OPECST report n° 487 (2008-2009). French Senat. ISBN: 9782111267688, <http://www.senat.fr/rap/r08-487/r08-4871.pdf>, 223 pp (in French)
- Löffler, F. E., J. R. Cole, K. M. Ritalahti, and J. M. Tiedje. 2003. Diversity of dechlorinating bacteria. In *Dehalogenation: Microbial processes and environmental applications*, ed. M. M. Häggblom, and I. D. Bossert, 53-87, Boston: Kluwer Academic Publishers.
- Lovley, D. R., and S. Goodwin. 1988. Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron accepting reactions in aquatic sediments. *Geochimica et Cosmochimica* 52:2993-3003.
- Maphosa, F., W. M. de Vos, and H. Smidt. 2010. Exploiting the ecogenomics toolbox for environmental diagnostics of organohalide-respiring bacteria. *Trends in Biotechnology* 28:308-316.
- Merlin, C., M. Devers, O. Crouzet, C. Heraud, C. Steinberg, C. Mouglin, and F. Martin-Laurent. 2014. Characterization of chlordecone-tolerant fungal populations isolated from long-term polluted tropical volcanic soil in the French West Indies. *Environ Science and Pollution Research* 21:4914-4927.
- Metha, G., P. N. Pandey, and T. -L. Ho. 1976. Regiospecific Baeyer-Villiger oxidation of

- polycyclic ketones with ceric ion. *Journal of Organic Chemistry* 41:953-956.
- Mohn, W. W., and J. M. Tiedje. 1992. Microbial reductive dehalogenation. *Microbiology Reviews* 56:482-507.
- Molowa, D. T., A. G. Shayne, and P. S. Guzelian. 1986. Purification and characterization of chlordecone reductase from human liver. *Journal of Biological Chemistry* 261:12624-12627.
- Orndorff, S. A., and R. R. Colwell. 1980a. Microbial transformation of kepone. *Applied and Environmental Microbiology* 39:398-406.
- Orndorff, S. A., and R. R. Colwell. 1980b. Distribution and characterization of kepone-resistant bacteria in the aquatic environment. *Applied and Environmental Microbiology* 39:611-622.
- Portier, R. J., and S. P. Meyers. 1982. Monitoring biotransformation and biodegradation of xenobiotics in simulated aquatic microenvironmental systems. *Developments in Industrial Microbiology* 23:459-475.
- Rosner, B. M., P. L. McCarty, and A. M. Spormann. 1997. In vitro studies on reductive vinyl chloride dehalogenation by an anaerobic mixed culture. *Applied and Environmental Microbiology* 63:4139-4144.
- Schink, B. 1997. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 61:262-280.
- Schrauzer, G. N., and R. N. Katz. 1978. Reductive dechlorination and degradation of mirex and kepone with vitamin B₁₂. *Bioinorganic chemistry* 9:123-142.
- Selifonov, S. A. 1992. Microbial oxidation of adamantanone by *Pseudomonas putida* carrying the camphor catabolic plasmid. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 186:1429-1436.
- Sexstone, A. J., N. P. Revsbech, T. B. Parkin, and J. M. Tiedje. 1985. Direct measurement of oxygen profiles and denitrification rates in soil aggregates. *Soil Science Society of America Journal* 49:645-651.
- Shock, E. L. (1995). Organic acids in hydrothermal solutions: standard molal thermodynamic properties of carboxylic acids and estimates of dissociation constants at high temperatures and pressures. *American Journal of Science* 295:496-580.
- Skaar, D. R., B. T. Johnson, J. R. Jones, and J. N. Huckins. 1981. Fate of kepone and mirex in a model aquatic environment: sediment, fish, and diet. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 38:931-938.
- Soileau, S. D., D. E. Moreland. 1983. Effects of chlordecone and its alteration products on isolated rat liver mitochondria. *Toxicology and Applied Pharmacology* 67:89-99.
- Soine, W. H., T. R. Forrest, and J. D. Smith. 1983. Thermal reduction of chlordecone in the presence of alcohol. *Journal of Chromatography A* 281:95-99.
- Stepniewski, W., B. C. Ball, B. D. Soane, and C. V. Ouwerkerk. 1994. Effects of compaction on soil aeration properties. In *Soil compaction in crop production*, ed. B. D. Soane, and C. van Ouwerkerk, 167-189, Amsterdam: Elsevier Science B.V.
- Stumm, W. and J. J. Morgan. 1996. *Aquatic chemistry*. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons.
- Thauer, R. K., K. Jungermann, and K. Decker. 1977. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriology Reviews* 41:100-180.
- Veldkamp, E., and M. Keller. 1997. Nitrogen oxide emissions from a banana plantation in the humid tropics. *Journal of Geophysical Research* 102:15889-15898.
- Vidal-Torrado, P., and M. Cooper. 2008. Ferralsols. In *Encyclopedia of soil science*, ed. W. Chesworth, 237-240. Dordrecht: Springer
- Vogel, T. M., C. S. Criddle, and P. L. McCarty. 1987. ES&T critical reviews: transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environmental Science and Technology* 21:722-736.

Wilson, N. K., and R. D. Zehr. 1979. Structures of some kepone photoproducts and related chlorinated pentacyclodecanes by carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance. *The Journal of Organic Chemistry* 44:1278-1282.