Devenir de la chlordécone en conditions méthanogéniques

Hervé Macarie, Yoan Labrousse, Aurélie Amic, Alain Soler, Sébastien Bristeau, Christophe Mouvet

▶ **To cite this version:**

Hervé Macarie, Yoan Labrousse, Aurélie Amic, Alain Soler, Sébastien Bristeau, et al.. Devenir de la chlordécone en conditions méthanogéniques. 44e Congrès du Groupe Français des Pesticides, Protection des cultures et santé environnementale : héritages et conceptions nouvelles, Groupe Français des Pesticides, May 2014, Schoelcher (Martinique), France. ird-03725191

HAL Id: ird-03725191
https://ird.hal.science/ird-03725191

Submitted on 16 Jul 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

44e Congrès du Groupe Français des Pesticides

Protection des cultures et santé environnementale : héritages et conceptions nouvelles

UAG, Département Scientifique Inter-facultaire
26 au 29 mai 2014

RESUMES

Devenir de la chlordécone en conditions méthanogéniques

Macarie Hervé (1,2), Labrousse Yoan (1,2), Amic Aurélie (1) Soler Alain (3),
Bristeau Sébastien (4), Mouvet Christophe (4)

(1) IRD, IMBE, Campus Agro-environnemental Caraïbe (CAEC), Quartier Petit Morne, BP 214, 97285 Le Lamentin, Martinique, France – herve.macarie@ird.fr, (2) Aix Marseille, CNRS, IRD, Avignon Université, IMBE, UMR 7263, 3397, Marseille, France. (3) CIRAD, UPR Systèmes de culture bananiers, plantains, ananas, CAEC, F-97285 Lamentin, Martinique, France, (4) Brgm, Avenue C. Guillemin, F- 45060 Orléans Cédex 2, France

La chlordécone (CLD) est un insecticide organochloré, de formule brute $C_{10}Cl_{10}O$, utilisée pendant 2 décennies pour lutter contre le charançon du bananier dans les Antilles françaises. Elle y est présentement responsable d'une crise sanitaire, environnementale, sociale et politique sans précédent. Aujourd'hui, toute une série de mesures a été prise pour éviter que la CLD n'arrive dans l'assiette du consommateur et la crise peut donc être considérée comme globalement gérée.

Une solution définitive au problème consisterait toutefois à détruire le stock de CLD présent dans le sol. Parmi toutes les options envisageables pour atteindre ce but, la dégradation microbienne est en général une option économiquement attractive en plus d'être potentiellement applicable in situ. Jusqu'à il y a peu, à cause de sa structure, la CLD était considérée comme non biodégradable. Les travaux de Dolfing et al (2012) ont permis de montrer qu'il n'y avait pas d'empêchement thermodynamique à ce que la CLD puisse subir des réactions de transformation partielle voire de minéralisation ultime et que par conséquent des microorganismes capables de catalyser ces réactions existent. Des travaux plus anciens (Jablonski et al., 1996) suggèrent également que les méthanogènes seraient actives sur la CLD. Ce résultat s'est vu renforcé par le suivi de la concentration de CLD à l'entrée et à la sortie de méthaniseurs industriels traitant les vinasses de 2 distilleries de rhum antillaises qui a mis en évidence que 53 à 91% de la CLD apportée par les vinasses n'étaient pas retrouvés en sortie des digesteurs et ne s'étaient apparemment pas accumulée dans leur biomasse (Macarie et al., 2013). Ces conclusions restent toutefois fragiles à cause de i) la difficulté à quantifier la biomasse dans des réacteurs de plusieurs centaines de m^3, ii) la faible concentration de CLD dans les vinasses, et iii) la composition complexe de ces dernières qui ne permet pas de suivre d'éventuels produits de transformation dont les chlorures.

Afin de palier à ces limitations, et pouvoir conclure définitivement quant à la dégradation de la CLD dans les conditions méthanogéniques, nous avons mis en place un méthaniseur de laboratoire inoculé avec une quantité connue de boue méthanogène provenant de l'un des deux réacteurs industriels précédemment étudiés. Ce réacteur a été alimenté en continu pendant 81 jours avec un milieu de culture simple sans chlorure contenant 2 mg CLD/l sous forme dissoute et les éléments nutritifs nécessaires au processus de méthanisation (sources de C, N, P, S, métaux traces). La CLD n'a été rajoutée au milieu de culture qu'une semaine après le début de l'opération.

Les paramètres suivis (DCO entrée/sortie, pH, potentiel rédox des boues, production de méthane, débit d'alimentation) ont permis de montrer que le système fonctionnait bien dans des conditions méthanogéniques : potentiel rédox très négatif ($E_{Ag/AgCl}$ = -345 à -434,2 mV) caractéristiques de ce type d'environnement, abattement de DCO totale de 96,2 ± 2.5% couplé à un rendement méthane très proche du rendement théorique de 0,35 L_{CH4}/g $DCO_{dégradée}$. Un point remarquable est que les performances du réacteur sont restées stables après l'ajout de 2 mg CLD/L au milieu de culture. Cela indique l'absence de toxicité de la CLD à cette concentration pour tous les partenaires microbiens nécessaires à la conversion des substrats carbonés en CH_4. En plus de la CLD (2,21 ± 0.39 mg/l mesurée), du chlordécol (17,2 ± 3,9

µg/l) et de la CLD-5b-hydro (1,47 ± 0.1 µg/l) ont été détectés dans le milieu de culture servant à alimenter le réacteur. Ils correspondent à des impuretés présentes dans la CLD de qualité standard analytique utilisée pour le préparer. Un abattement de plus de 99% de la CLD et de la CLD-5b-hydro et de plus de 95% du chlordécol entre l'entrée et la sortie du réacteur a été obtenu dès le début de l'alimentation en CLD. Cet abattement ne s'est pas trouvé associé à l'accumulation d'intermédiaires de dégradation dans la phase liquide exceptée une monohydro-CLD également générée lors du processus ISCR testée par le BRGM (Mouvet et al., 2014) et qui est différente de la CLD-5b-hydro. Sa concentration n'a toutefois pas dépassé 3,15 µg/l, ce qui représente à peine 0.17 % en mole de la CLD apportée au réacteur. Des traces de 2 dihydrochlordécone également formées par ISCR et différentes de la dihydro-CLD synthétisée à la fin des années 1970 par l'US EPA (Wilson et Zehr, 1979) et dont le spectre de masse est répertorié dans la base NIST, ont aussi été détectées en sortie du réacteur mais faute de standards analytiques disponibles, elles n'ont pu être quantifiées.

Ces résultats suggèrent que le mécanisme initial d'élimination de la CLD dans le réacteur de laboratoire correspond à un phénomène très efficace d'adsorption sur la biomasse. Des tests préliminaires d'alimentation du réacteur avec le milieu de culture avant inoculation permettent en effet d'éliminer sans ambigüité une éventuelle adsorption de la CLD sur les parois en verre ou les tubes d'alimentation en téflon du réacteur. La présence des intermédiaires cités au dessus conduit à penser toutefois qu'une transformation au moins légère de la CLD a eu lieu et que les intermédiaires de dégradation pourraient ne pas avoir été relargués dans le milieu mais être restés eux aussi adsorbés sur la biomasse. Ce dernier point est en accord avec le fait que les concentrations de CLD et de tous les produits (chlordécol, CLD-5b-hydro, monohydro-CLD isomère de la CLD-5b-hydro) quantifiés dans la phase liquide à la sortie du réacteur ne sont pas restées constantes au cours du temps mais ont montré une tendance à augmenter suggérant une possible saturation de la capacité d'adsorption de la biomasse. Par exemple, la concentration en CLD est passée de 0,25 (jour 15) à 22,4 (jour 81) µg/L et celle de l'isomère de la CLD-5b-hydro de 0,031 (jour 11) à 3,157 (jour 81) µg/l. Afin de pouvoir conclure définitivement sur le devenir de la CLD dans le réacteur, la biomasse de ce dernier a été récupérée et son contenu en CLD et éventuels produits de transformation est en cours de quantification. La quantification des chlorures dans 43 échantillons liquides d'entrée et de sortie du réacteur est également en cours afin de mettre en évidence une éventuelle libération de chlorure dans le milieu liquide qui serait une autre preuve de transformation de la CLD. Les résultats de ces analyses devraient être disponibles au moment du congrès et y seront présentés.

Mots-clés : chlordécone, chlordécol, chlordécone-5b-hydro, méthanogènes, anaérobiose

Références

Dolfing J., Novak I., Archelas A., Macarie H. (2012). Gibbs free energy of formation of chlordecone and potential degradation products: implications for remediation strategies and environmental fate. *Environ. Sci. Technol*. **46**, 8131-8139.

Jablonski P.E., Pheasant D.J., Ferry J.G. (1996). Conversion of kepone by *Methanosarcina thermophila*. *FEMS Microbiol. Lett.* **139**, 169-173.

Macarie H., Labrousse Y., Sastre-Conde I., Bristeau S., Mouvet C. (2013). Further evidence of biodegradability of the POP chlordecone under methanogenic conditions. In: *CD ROM Proceedings 13th World Congress on Anaerobic Digestion: recovering (bio)resources for the world*, J.M. Lema, F. Fdez-Polanco, M. Carballa, J. Rodriguez, S. Suárez (Eds)., 25-28 Juin 2013, Saint Jacques de Compostelle, Espagne, ISBN 978-84-695-7756-1, 2 pages.

Mouvet C., Collet B., Senergues M., Bristeau S., Gaude J.M., Belghit H., Maunit B., Rangon L. (2014). Décontamination in situ de sols de bananeraie contenant de la chlordécone : résultats sur nitisol de la plaine du Lamentin. GFP2014

Wilson N.K., Zehr R.D. (1979). Structures of some kepone photoproducts and related chlorinated pentacyclodecanes by carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance. *J. Org. Chem.*, 44, 1278-1282.