

n° 9-10 • Avril 2011

Les Cahiers du

PRAM

Pôle de Recherche Agro-environnementale
de la Martinique

Remédiation à la pollution par la chlordécone aux Antilles





REMÉDIATION A LA POLLUTION PAR LA CHLORDÉCONE AUX ANTILLES

AVANT-PROPOS	6
SIGLES ET ABRÉVIATIONS	7
- I - PROCÉDÉS PHYSICO-CHIMIQUES	
1 L'OXYDATION CHIMIQUE POUR LA REMÉDIATION DES SOLS CONTAMINÉS PAR DES COMPOSÉS RÉCALCITRANTS. CAS DE LA CHLORDÉCONE	9
T. TUHKANEN	
2 DÉGRADATION DE LA CHLORDÉCONE DANS L'EAU EN UTILISANT DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (AOPS)	13
S. MALATO	
3 TRAITEMENT DES EAUX - ELIMINATION DE LA CHLORDÉCONE PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF : ÉTAT DES LIEUX ET PROSPECTIVES	17
P. LE CLOIREC	
4 RECHERCHE D'UNE VOIE DE DÉPOLLUTION DES MILIEUX ET MATÉRIAUX CONTAMINÉS PAR LA CHLORDÉCONE ET L'HEXACHLOROXYCLOHEXANE	21
S. GASPARD	
- II - BIODÉGRADATION	
5 LA CHLORDÉCONE EST-ELLE VÉRITABLEMENT RÉFRACTAIRE À UNE DÉGRADATION MICROBIENNE ?	25
H. MACARIE ET J. DOLFING	
6 RECHERCHES SUR LA REMÉDIATION DES SOLS CONTAMINÉS PAR LA CHLORDÉCONE PAR LE GBAER DU MEXIQUE : RÉMANENCE ET DISPONIBILITÉ DU POLLUANT, ÉLIMINATION ABIOTIQUE ET BIORÉACTEURS (SLURRY BIOREACTORS, SB)	31
H. POGGI-VARALDO	
7 EVALUATION BIOCHIMIQUE DE LA TRANSFORMATION DE LA CHLORDÉCONE PAR L'UTILISATION DE BIOCATALYSEURS FONGIQUES	37
C. MOUGIN	
8 LA BIODÉGRADATION DE LA CHLORDÉCONE EST-ELLE IMPOSSIBLE ?	41
F. MARTIN-LAURENT ET AL	
9 BIODÉGRADATION ET BIOREMÉDIATION DE LA CHLORDÉCONE - APPROCHES DE RECHERCHE POSSIBLES	45
S. PESCE	
10 DEVENIR DE LA CHLORDÉCONE DANS L'ENVIRONNEMENT	49
W. ACHOUAK	
- III - PHYTOREMÉDIATION	
11 LA PHYTOREMÉDIATION DES PESTICIDES MIREX ET CHLORDÉCONE	54
B. VAN AKEN	
12 PHYTO-EXTRACTION DE POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS ALTÉRÉS	61
J. WHITE	
- IV - GESTION INTÉGRÉE	
13 CHLORDÉCONE. ATELIER DE PROSPECTIVE SUR LES RECHERCHES A MENER CONCERNANT LA REMÉDIATION DES SOLS DE LA CHLORDÉCONE AUX ANTILLES	65
S. COLOMBANO	
14 LA BIOREMÉDIATION DES SOLS CONTAMINÉS PAR LA CHLORDÉCONE D'UN POINT DE VUE INDUSTRIEL	72
C. BELANGER	
15 MÉTHODOLOGIES EQS - ARRPE DE GESTION ET TECHNOLOGIES DE RÉHABILITATION DES ZONES CONTAMINÉES PAR LA CHLORDÉCONE : LA GESTION GLOBALE	76
F. KARG ET AL.	
16 SYNTHÈSE ET CONCLUSION	85
16 QUELQUES FAITS MARQUANTS	88
17 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	89

La chlordécone, insecticide organochloré, utilisée de 1972 à 1993 aux Antilles pour lutter contre le charançon du bananier, est une molécule persistante qui pollue aujourd'hui les sols, les eaux de rivière et les nappes ainsi que les agrosystèmes et les écosystèmes.

Après des premières études sur le diagnostic de la pollution (voir Cahier du PRAM n°7) et la compréhension des mécanismes de transfert de cette molécule, un atelier international a été organisé par le Cirad et l'Inra afin de rassembler les spécialistes internationaux des différentes techniques de dépollution utilisées actuellement pour remédier des sites pollués par différentes molécules organiques. Cette manifestation a reçu le soutien financier de la Région Martinique, du Plan National d'Action Chlordécone et la collaboration scientifique du BRGM, du Cemagref, du CNRS, de l'IRD, de l'Université Antilles Guyane.

Les experts scientifiques ont été sélectionnés en fonction de leurs publications internationales (articles scientifiques et expertises référencés) et de leur disponibilité. Ces experts, originaires de dix pays, balayaient des champs disciplinaires complémentaires (physico-chimie, microbiologie, génétique, physiologie végétale, agronomie, génie industriel, ...) et provenaient du monde de la recherche et de l'industrie. Un travail de synthèse bibliographique leur a été demandé en préalable, afin d'étudier les possibilités d'application de techniques maîtrisées au cas spécifique de la pollution par la chlordécone dans le contexte antillais.

Une sélection des contributions des experts regroupées par thématique (procédés physico chimiques ; biodégradation ; phytoremédiation ; gestion intégrée), vous est présentée dans ce numéro. Ces textes ont été traduits de l'anglais par F. Clostre, K. Romuald, et M. Lesueur Jannoyer. Ils ont été relus et amendés par leurs auteurs. Une synthèse des discussions et des propositions élaborées à l'issue de l'atelier clôture ce numéro.

De ces premières propositions sont en train d'émerger des projets scientifiques afin d'engager des travaux spécifiques et ciblés, dans un premier temps, sur les voies de dépollution des eaux ou des boues de traitement et sur les voies de la remédiation pour les sols et les sédiments.

Magalie LESUEUR-JANNOYER
Chercheur au Cirad-PRAM



Liste des abréviations

ADN	• Acide désoxyribonucléique
AOP	• Procédés d'oxydation avancée
ARN	• Acide ribonucléique
ARRp	• Analyse des Risques Résiduels préventive
BAND	• Bio-Atténuation Naturelle Dynamisée
BOD	• Demande biologique en oxygène
BRGM	• Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CLD	• chlordécone
CMA	• Concentration Maximale Admissible
COD	• Demande chimique en oxygène
CP	• Phénols chlorés
2D	• 2 Dimensions
DDE	• DichloroDiphénylEthène
DEJ	• Dose d'Exposition Journalière
DDT	• DichloroDiphénylTrichloroétane
DNA	• Deoxyribonucleic acid
DNBA	• BioAtténuation Naturelle Dynamisée
EC	• Polluants Emergeants
EQRS	• Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires
F	• Furanos
GBAER	• Grupo de Biotecnologia Ambiental y Energias Renovables
GC	• Chromatographe en phase gazeuse
GC-MS	• associé à un spectromètre de masse
GC-ECD	• avec un détecteur à capture d'électrons
HCB	• Hexachlorobenzène
HCH	• Hexachlorocyclohexane
HPLC	• Chromatographie Liquide à Haute Performance
HPLC-QTRAP6MS	• trappe ionique associée à un spectromètre de masse
HPLC-DAD	• couplé à un détecteur à barrette de diodes
HRA	• Health Risk Assessment
H2O2	• Peroxyde d'oxygène
ICR	• Individual Cancer Risk
ISCO	• Oxydation Chimique In Situ
ISCR	• Réduction Chimique In Situ
Kb	• kilobase
Koc	• Coefficient de partage carbone organique/eau
LOAEL	• Lowest Observable Adverse Effect Level
LOD	• Limite de détection (limit of detection)
MEEDDM	• Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer
Méthode BET	• Méthode Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller
NOAEL	• No Observable Adverse Effect Level
ORC	• Composés libérant de l'oxygène (Oxygen Released Compounds)
PAH	• Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
PCB	• Polychlorobiphényles
PCDD	• Dibenzodioxines chlorées
PCE	• Perochloroéthylène (ou tétrachloroéthylène)
PHBA	• Acide p-hydroxybenzoïque
POP	• Polluants Organiques Persistants
PRB	• Barrières Perméables Réactives
R	• coefficient de Risque
RfC	• Concentration de référence
RfD	• Dose de référence
SCR	• Statistical Cancer Risk factor
SCRC	• Statistical Cancer Risk Concentration
Sf	• Pente de l'exposition journalière ▶ SeqSB : Bioréacteur avec des accepteurs d'électron séquentiels ▶ SimSB : Biréacteur avec des accepteurs d'électron simultanés ▶ M-A SB : Bioréacteurs séquentiels aérés
SIP	• Stable isotope probing
SOC	• Soil organic carbon
SPE	• Extraction en phase solide
SS-RG	• Site Specific Remediation Goals
TEA	• Accepteurs d'électrons terminaux
THC	• Tétrahydrocannabinol
TLC	• Thin Layer Chromatography
TOC	• Transformation des composés organiques
US EPA	• United States Environmental Protection Agency
UV	• Ultra-Violet
VOC	• Composés organiques volatiles
XPS	• X-Ray photoelectron spectrometry/spectrométrie photoélectronique X
ZVI	• Fer zéro valent



- | -
**PROCÉDÉS
PHYSICO-
CHIMIQUES**



Tuula Tuhkanen

Institut de Génie
de l'environnement
et de Biotechnologie,
Université de Technologie
de Tampere,
P.O. Box 541, FIN-33101
Tampere, Finlande.
Email :
tuula.tuhkanen@ut.t.fi

L'oxydation chimique pour la remédiation des sols contaminés par des composés récalcitrants.

Cas de la chlordécone

Une large utilisation des composés anthropiques chlorés comme la chlordécone a conduit à une contamination aigue de l'environnement. La bioremédiation des sols serait du point de vue économique, une option plus viable que les procédés physiques ou chimiques mais, en raison des propriétés particulières de ces molécules (hydrophobes, non biodégradables, forte affinité pour la matière organique), les processus biologiques peuvent s'avérer trop lents et inefficaces face aux composés récalcitrants. La stratégie la plus couramment utilisée pour la remédiation des sites contaminés par des composés récalcitrants combine une étape d'excavation avec une phase d'enfouissement ou d'incinération. L'utilisation des techniques d'oxydation chimique (l'ozonation, les techniques photo-catalytiques, la réaction de Fenton éventuellement modifiée) pour la remédiation des sols associée, si possible, au lavage des sols et au traitement biologique semble offrir de nouvelles options sur la faisabilité et la rentabilité de la décontamination des sols pollués. Plusieurs procédés basés sur l'énergie solaire sont également disponibles mais leurs applications conviennent pour la plupart à la remédiation de la contamination de surface.

Le groupe de recherche de l'Université de Technologie de Tampere a mis en place des études sur l'oxydation chimique des produits chimiques récalcitrants tels que les solvants chlorés, les phénols chlorés (CP), les biphényles polychlorés (BCP), les dibenzodioxines chlorées et les furanes (respectivement notés PCDD et F), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH), les vieux hydrocarbures liés à la matrice du sol (cf. références). Le but de ces travaux est de développer des options de pré-traitement chimique afin d'améliorer la remédiation *in situ*. Aucune expérience n'a encore été menée sur la chlordécone mais vu qu'elle présente plusieurs similitudes physiques et chimiques avec les contaminants ciblés antérieurement, quelques extrapolations peuvent sans doute être faites.

MÉTHODES D'OXYDATION CHIMIQUE

Les techniques d'oxydation chimique adaptées à la remédiation des sols sont par exemple : l'ozonation, l'ozonation en conditions de pH

basique ou couplée avec un apport en peroxyde d'hydrogène, les procédés de Fenton ou de Fenton modifié, l'ajout de permanganate de potassium ou de persulfate dans le sol. Le choix de l'oxydant le plus approprié dépend du composé ciblé, de la quantité de matière organique et inorganique présente dans le sol et des conditions locales telles que la perméabilité du sol qui influence grandement l'efficacité de la méthode d'oxydation puisque le transfert de masse de l'oxydant constitue l'étape la plus problématique du processus de remédiation. Quelques unes des techniques d'oxydation nécessitent l'excavation du sol et certaines d'entre elles sont effectuées en suspension (*ex situ*). Les conditions optimales, la concentration en oxydant et le temps de traitement doivent être déterminés en laboratoire avant un essai sur un site pilote puis à grande échelle. Les résultats de l'équipe obtenus en laboratoire, dans des réacteurs à colonnes ou en milieu non renouvelé (*batch*), ont été très prometteurs quel que soit le composé étudié. Malheureusement, le changement d'échelle des procédés s'avère plus difficile. Les sols sableux, homogènes, avec une faible teneur en matière organique ont donné de bons résultats à grande échelle. L'injection d'oxydants dans les sols imperméables limoneux s'est révélée problématique. Dans ces cas précis, l'approche a consisté en l'injection de l'oxydant dans les mêmes canaux hydrauliques que ceux empruntés par le contaminant.

Dans le meilleur des cas, les méthodes d'oxydation chimique peuvent être appliquées *in situ*, ce qui est moins coûteux et moins perturbant que l'excavation puis le traitement en dehors du site. Les techniques de traitement chimique *in situ* (ISCO) offrent plusieurs avantages par rapport aux technologies conventionnelles de traitement ; les oxydants utilisés sont aisément disponibles et le temps de traitement est d'ordinaire compté en jours ou en mois plutôt qu'en années, ce qui rend le procédé économiquement faisable. Par ailleurs, l'oxydation chimique *in situ* est basée sur l'apport d'oxydants chimiques au sein des milieux contaminés pour détruire le polluant en le convertissant en des composés plus facilement biodégradables. De plus, lorsque l'ozone et le peroxyde d'hydrogène se décomposent, ils fournissent de l'oxy-

gène à la communauté microbienne, ce qui améliore la phase de bioremédiation. Par conséquent, l'oxydation chimique *in situ* avec ajout modéré de produits chimiques peut être appliquée en combinaison avec les traitements biologiques pour mettre en œuvre une stratégie de remédiation plus respectueuse de l'environnement et avec un meilleur rapport coût-efficacité. Cependant, les techniques d'oxydation chimique, surtout *in situ*, présentent plusieurs limites et ne devraient pas être considérées comme des solutions miracles applicables à tous les sites. Pour cette raison, l'utilisation du procédé d'oxydation chimique pour la remédiation *in situ* des sols contaminés a besoin d'études préalables très minutieuses. L'optimisation des paramètres du procédé (tels que le choix de l'oxydant et l'estimation de la dose d'oxydant nécessaire) devrait être testée en laboratoire au cas par cas. La perméabilité du sol agit sur le rayon d'injection et l'efficacité de transfert dans le sol. Les matrices organiques et inorganiques ont toujours un besoin intrinsèque en oxydant ; celui-ci peut varier du raisonnable (sable) à l'inacceptable. Les sols et les sédiments contenant beaucoup de matières organiques consomment d'énormes quantités d'oxydants. Dans ce cas, le traitement biologique pourrait être appliqué comme pré-traitement pour l'élimination de la fraction biodégradable avant l'étape de polissage chimique.

RÉSUMÉ DE NOS EXPÉRIMENTATIONS AVEC L'OXYDATION CHIMIQUE

Des études ont été menées à l'Université de Technologie de Tampere durant les deux dernières décennies afin de réussir à associer le traitement chimique avec le traitement biologique pour la remédiation des eaux souterraines, de l'eau potable, de différentes sortes d'eaux usées, des surfaces, des sols et des sédiments contaminés par des composés récalcitrants. Différentes molécules ont été considérées : les vieux hydrocarbures, les solvants chlorés, les phénols chlorés, les PAH, les PCB et les PCDD/F. En plus de l'efficacité d'élimination, la dose d'oxydant requise et l'influence de la matrice sur l'efficacité du traitement a été particulièrement étudiée vu que ces paramètres constituent l'obstacle principal à l'utilisation de ces techniques à grande échelle. L'impact du pré-traitement chimique sur la phase de biodégradation consécutive a été évalué afin de trouver la dose minimale nécessaire à l'obtention des résultats attendus. Les doses d'oxydants chimiques utilisées pour le pré-traitement sont en cours d'op-

timisation dans le but de faciliter par la suite la bioremédiation par les microorganismes autochtones.

L'amélioration de la biodégradabilité des solutions aqueuses provenant des industries, des décharges ou du lessivage du sol

L'ozonation simple et l'ozonation combinée avec un apport en peroxyde d'hydrogène ont éliminé efficacement les agents chélateurs, les résines acides et la toxicité causée par les effluents des industries forestières avant leur traitement par les boues actives (Tuhkanen et al., 1997).

L'ozonation et le traitement par O_3/H_2O_2 ont amélioré le ratio BOD/COD des lixiviats issus des décharges industrielles de 0,05 à 0,25 (Haapea et al., 2002).

L'ozonation associée au lavage des sols et au traitement biologique ont été capables d'assainir énormément les sols contaminés par les PAH, au point de passer en dessous des niveaux fixés par la réglementation finlandaise. Le taux d'élimination des PAH était supérieur à 90% (Haapea et al., 2006).

La combinaison du lavage du sol avec l'ozonation et le traitement biologique a permis d'éliminer plus de 95% de la pollution de sols contaminés par 4000 mg de composés phénoliques chlorés (Haapea et al., 2005).

L'ozonation a été capable d'éliminer la plupart de la toxicité de nitrophénols et d'améliorer leur biodégradabilité (Goi et al., 2004).

Le couplage de la photocatalyse avec l'extraction par l'huile d'olive

Les radiations solaires et UV associées avec l'extraction par les huiles ont démontré leur efficacité pour mobiliser et dégrader les composés chlorés très hydrophobes tels que les PCDD/F. Lorsque des sols contaminés provenant d'une scierie ont été mélangés à de l'huile végétale et irradiés à lumière noire, l'élimination des PCDD/F a été quasi totale (Isosaari et al., 2001). La dégradation a probablement été induite par l'absorption de la lumière par les acides gras insaturés et les composés phénoliques présents dans l'huile d'olive, ce qui a conduit à une photolyse accrue des PCDD/F (Isosaari et al., 2004).

L'oxydation chimique comme pré-traitement pour la remédiation biologique des sols contaminés

L'objectif de la plupart des études sur la remédiation des sols à l'Université de Technologie de Tampere est de parvenir à associer les étapes de



traitement chimique et biologique. L'oxydation chimique des sols pollués par des composés récalcitrants a permis d'améliorer l'efficacité de la bioremédiation pour atteindre des niveaux d'assainissement bien meilleurs que ceux obtenus lors de la biodégradation seule (Goi et al., 2006 ; Kulik et al., 2006 ; Plamroth et al., 2006 a et b ; Valderrama et al., 2009). La dégradation des composés récalcitrants peut être améliorée par l'oxydation des contaminants en de plus petites molécules plus hydrophiles. De même, la matière organique naturellement présente dans le sol est oxydée. Des acides carboxyliques de faible poids moléculaire sont libérés de la matrice du sol après l'oxydation chimique ce qui peut agir sur la mobilisation et la biodisponibilité des polluants. Après la phase initiale d'oxydation chimique, l'activité microbienne retrouve rapidement un niveau normal. L'activité microbienne du sol peut même éventuellement être stimulée par la matière

organique générée, plus facilement biodégradable (Palmroth et al., 2006).

CONCLUSIONS

L'examen expérimental préliminaire de la chlordécone peut être mené aisément en laboratoire. La dégradation peut être étudiée en phase aqueuse ou solide avec des échantillons de synthèse. L'expérience devrait être répétée ensuite avec de véritables échantillons de sols ; le vieillissement des sols contaminés par la chlordécone rendant le traitement plus difficile. Le changement de la toxicité et de la biodégradabilité après l'oxydation devrait être suivi grâce à des tests de toxicité et de biodégradabilité (BOD du sol par exemple). La dégradation de la chlordécone et la formation possible de co-produits devraient être examinées par des analyses chimiques car les produits d'oxydation peuvent parfois s'avérer plus toxiques que le composé de départ.







Sixto Malato
Plateforme solaire
d'Almeria,
04200 Almeria, Espagne,
sixto.malato@psa.es

Dégradation de la chlordécone dans l'eau en utilisant des procédés d'oxydation avancée (AOPs)

L'utilisation de pesticides a augmenté considérablement, avec une production quasi doublée tous les 5 ans depuis 1975. Les rapports des Nations Unies estiment que pour tous les pesticides utilisés en agriculture, moins de 1% atteignent réellement leur cible : les cultures. L'agriculture utilise aujourd'hui de manière plus importante et plus large les pesticides, avec près de 400 000 Tm utilisées en 2000 dans l'Union Européenne. Le devenir non contrôlé des substances appliquées entraîne la contamination des sols et des eaux proches des sources de pollution.

La diffusion de la chlordécone (également appelée Kepone) dans l'environnement s'est effectuée lors de sa production, de son utilisation comme insecticide et de la dégradation du Mirex. On s'attend à ce que la chlordécone s'adsorbe sur les sols ; cependant un lessivage vers les nappes peut aussi être observé, en particulier pour les sols sableux ou pauvres en matières organiques. Aux Antilles, la chlordécone a été appliquée de 1972 à 1993 sur les parcelles de bananiers. Ces utilisations ont eu pour conséquence une pollution durable des sols, des eaux des écosystèmes aquatiques et des cultures. La molécule de Kepone est très stable dans l'environnement. Aucun produit de dégradation n'a été identifié. Lorsqu'il est appliqué sur le sol, le Kepone s'adsorbe aux particules de sol. Un transfert vers les nappes peut être observé par lessivage. Lorsqu'il est transféré vers les ressources en eaux, il s'adsorbe aux sédiments. La demi-vie du Kepone en rivière est de 2,8 à 46 ans. Dans l'air, le Kepone se photo-dégrade directement ou bien il réagit avec l'ozone ou les radicaux hydroxyles produits photo-chimiquement. Le Kepone s'adsorbe aux particules en suspension dans l'atmosphère, et de ce fait il est également sujet à une sédimentation gravitationnelle.

Selon les informations disponibles (UNEP, 2007), les techniques usuelles de décontamination du sol par extraction au solvant et incinération sont très coûteuses. La dégradation biologique n'est pas très efficace car non seulement le rendement est faible mais en plus elle conduit à des produits de dégradation tout aussi toxiques que la chlordécone. La chlordécone peut être absorbée par des plantes spécifiques. Cependant, selon les éléments actuels, la phytoremé-

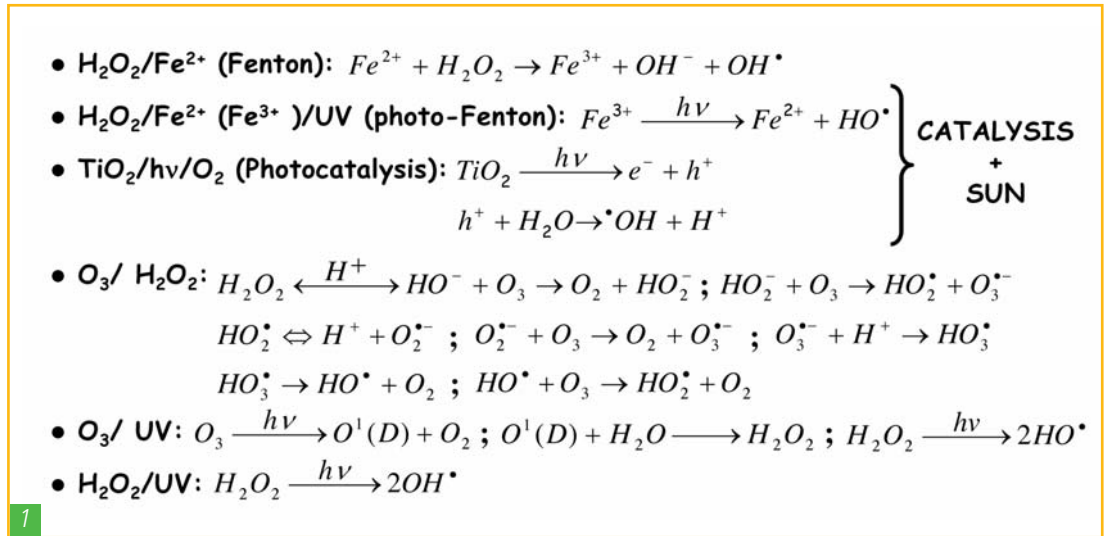
diation nécessiterait des échelles de temps très longues (plusieurs siècles) pour atteindre des niveaux de dégradation comparables à ceux obtenus lors d'une extraction par solvants (Cabi-doche et al., 2006). D'autres approches scientifiques pourraient être envisagées telles que les procédés d'oxydation avancée (AOP), que ce soit après une extraction du sol (et le traitement des produits d'excavation) ou pour le traitement des eaux polluées par la chlordécone avant leur utilisation.

Les procédés d'oxydation avancée, même s'ils empruntent différentes voies de réaction chimique, sont tous caractérisés par le profil chimique suivant : la production de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Ces radicaux sont très réactifs (potentiel d'oxydation = 2,8V) et attaquent la plupart des molécules organiques. Ils possèdent une capacité de réaction peu sélective, propriété qui s'avère très utile pour un oxydant utilisé dans les cas de pollution environnementale. Des effluents avec une faible teneur en COD (quelques $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) peuvent être correctement traités par ces techniques, alors que des teneurs plus élevées nécessiteraient la consommation de quantités importantes de réactifs coûteux. Les méthodes faisant appel à la dégradation par les UV, ou combinant $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ utilisent la photolyse du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone pour produire des radicaux hydroxyles. D'autres méthodes, comme la photocatalyse hétérogène et la réaction de photo-Fenton homogène sont basées sur l'emploi d'une large gamme de semi-conducteurs et sur l'ajout de peroxyde d'hydrogène aux oxydes de Fe^{2+} et sur l'irradiation UV-VIS. Ces deux procédés sont pertinents dès lors que l'énergie solaire peut être utilisée. L'inconvénient majeur à l'utilisation des procédés d'oxydation avancée est économique (réactifs coûteux comme H_2O_2 ainsi que la génération des UV). Donc, les applications futures de ces procédés devraient être améliorées par la valorisation de l'énergie solaire ou de la catalyse (figure 1).

Dégradation solaire des pesticides à haute concentration :

Jusqu'à aujourd'hui, les applications des technologies solaires ont été étudiées et développées de manière très intensive pour la photocatalyse par TiO_2 et la réaction de photo-

Figure 1.
production de
•OH par AOPs



Fenton (Malato *et al.*, 2009). La règle générale est que chaque cas est spécifique. En conséquence, des recherches préliminaires seront nécessaires pour optimiser la meilleure solution au cas par cas. Il n'existe pas d'information publiée sur l'application de l'AOP à la chlordecone.

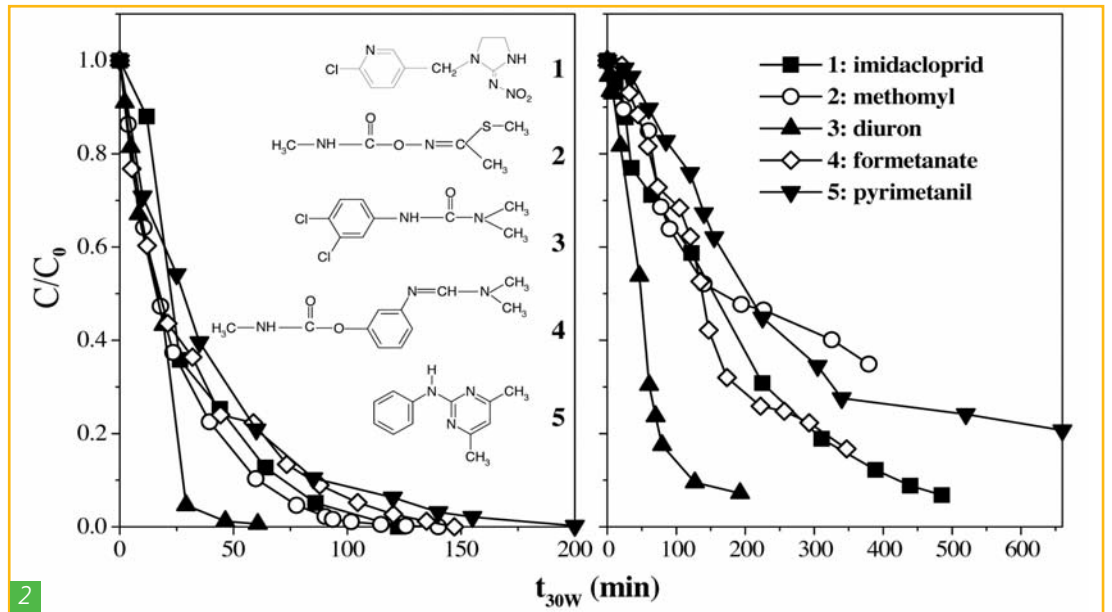
Les radicaux hydroxyles sont capables d'initier une série de réactions oxydatives qui peuvent aboutir à la minéralisation complète des pesticides (Konstantinou *et al.*, 2003 ; Devipriya *et al.*, 2005). Mais bien évidemment, la performance de ces traitements dépend de la nature des molécules ainsi que des paramètres opérationnels sélectionnés. La figure 2 montre le traitement photocatalytique de 5 pesticides : imidacloprid, methomyl, diuron, formetanate et pyrimethanil. Tous les pesticides peuvent être dégradés par photocatalyse. Cependant, pour les AOP, si la transformation des composés organiques parents est souhaitable, le principal objectif est la minéralisation de tous les polluants. L'efficacité de la dégradation n'est pas démontrée uniquement parce que le polluant initial est entièrement décomposé. Dans tous les cas, de nombreuses nouvelles molécules organiques peuvent apparaître car les transformations des composés organiques (TOC) restent élevées après la disparition du composé parent et la minéralisation totale (c'est-à-dire la disparition complète des TOC et la production d'acides inorganiques hétéroatomiques) ne peut être obtenue qu'après une longue période d'irradiation. La concentration initiale observée sur la figure 2 pourrait être représentative de la concentration probablement mesurée lorsque l'eau est mélangée aux solvants pour l'extraction de pesticides du sol, comme pour la chlordecone.

Dégradation de pesticides à faible concentration :

Le problème lié aux polluants émergents (les EC) en Europe peut être aisément extrapolé à la chlordécone aux Antilles. Du fait de leur usage croissant, les produits pharmaceutiques, comme les anti-inflammatoires (ibuprofène), les antibiotiques (flumequine), les anti-épileptiques (carbamazépine), les perturbateurs endocriniens (bisphénol A et atrazine) et les produits d'hygiène comme les oxybenzones et les parabènes (PHBA), les produits synthétiques de parfumerie (musc xylène et galaxolide) les pesticides (isoproturon, endosulfan, ceux dont la structure est similaire à celle de la chlordécone) et des substances illicites (THC et cocaïne) pour n'en nommer que quelques uns, et d'autres xénobiotiques, sont retrouvés en quantités de plus en plus importantes dans les eaux usées, les eaux de surface et même les eaux de consommation (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2009). Des exemples très pertinents de ces polluants émergents (EC), comme ceux mentionnés plus haut, qui sont présents sporadiquement dans l'eau à des taux variant de 100 ngL^{-1} à $20 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ (Zhao *et al.*, 2009), ne sont pas nécessairement persistants ou dangereux, car ils sont introduits continuellement dans l'environnement, comme cela est le cas pour le lessivage de la chlordécone provenant des sols pollués. Le problème des concentrations continuellement croissantes de ces composés doit être pris en compte de manière plus importante, et de fait, devrait passer par l'application de protocoles de traitement des eaux usées plus performants, y compris l'utilisation de technologies nouvelles ou améliorées. L'eau potable devrait être indemne de ces substances toxiques, persistantes, non dégradables



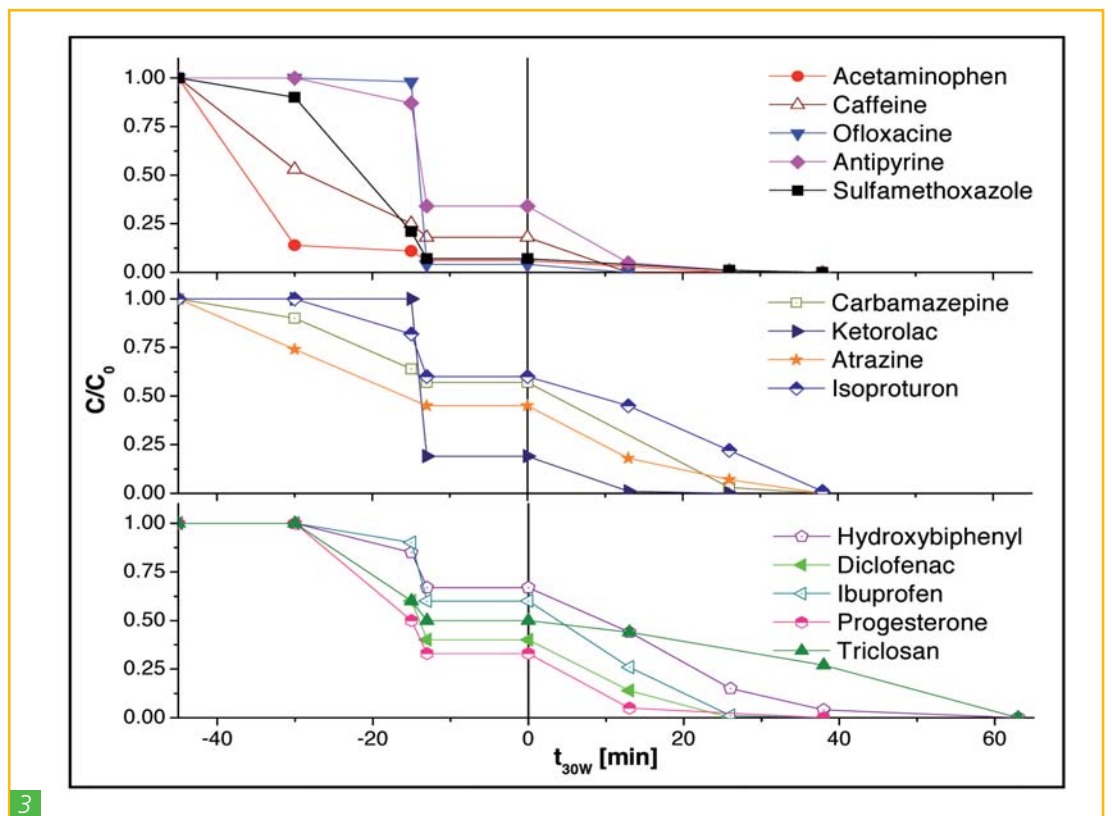
Figure 2. dégradation et minéralisation de différents pesticides dans un pilote solaire (concentration initiale, $C_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$ avec addition de TiO_2 , 200 mgL^{-1}).



et qui perturbent le système endocrinien ; par conséquent, un traitement tertiaire efficace est nécessaire pour éliminer totalement ces substances. L'efficacité des procédés d'oxydation avancée dans l'élimination des polluants émergents a été étudiée pour les eaux déminéralisées en laboratoire pour des concentrations allant du mg au gramme, ce qui n'est pas comparable aux concentrations détectées dans

les eaux courantes et les eaux usées en milieu naturel. Notre groupe a l'expérience de la dégradation solaire par photo-Fenton des polluants émergents avec un traitement modéré photo-Fenton (faible concentration en fer et en H_2O_2 à pH neutre). Différents échantillons d'eau ont été testés avec $5 \mu\text{gL}^{-1}$ de 15 polluants émergents différents, les échantillons ont été extraits par SPE avant une analyse

Figure 3. Dégradation de contaminants émergents dans l'eau (teneur initiale, C_0 de $5 \mu\text{gL}^{-1}$) avec addition de 5 mgL^{-1} de Fe en RE à pH3.



par HPLC-DAD. Les polluants émergents ont été dégradés facilement par les radicaux hydroxyyles et les autres composés organiques de l'eau ne sont pas entrés en concurrence (voir figure 3). Cela est important dans la mesure où cela permet une dégradation rapide des polluants émergents avec une faible quantité de fer et une consommation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) réduite.

Jusqu'à 52 polluants émergents détectés dans les eaux et analysés par HPLC QTRAP-MS après SPE ont été dégradés de manière convenable par ce procédé pour une contamination de l'ordre du μgL^{-1} . La plupart des composés ont été dégradés partiellement pendant l'étape obscure de la phase Fenton de l'expérimentation, et presque tous ont été dégradés en dessous de

leur limite de détection (LOD, $0,03 \mu gL^{-1}$) dès les 30 premières minutes. Différentes expérimentations réalisées avec des échantillons d'eau polluée obtiennent des résultats similaires (Klamerth *et al.*, 2010).

CONCLUSION :

Deux solutions sont proposées pour la dégradation de la chlordécone en ce qui concerne l'application des procédés d'oxydation avancée : soit après une extraction du sol (et le traitement des déchets extraits) soit pour le traitement, avant son usage, de l'eau polluée. Dans les deux cas, les outils technologiques sont basés sur une photocatalyse utilisant des collecteurs solaires comme ceux présentés en figure 4.

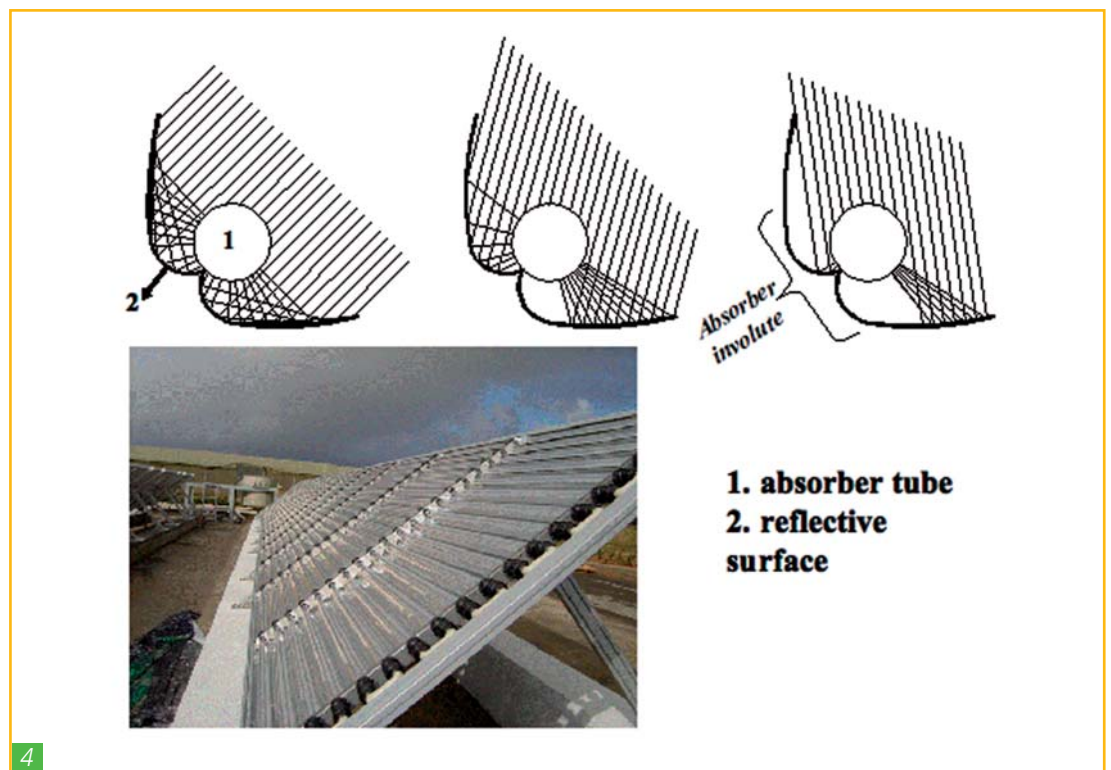


Figure 4 : schéma et photographie de composants de collecteurs paraboliques pour les applications photocatalytiques.



Pierre Le Cloirec
Ecole Nationale
Supérieure de Chimie
de Rennes, Avenue
du Général Leclerc,
CS 50837
35708 Rennes cedex 07,
France
Email :
Pierre.le.Cloirec@ensc-rennes.fr

Traitement des eaux Elimination de la Chlordécone par adsorption sur charbon actif. Etat des lieux et prospectives

QUELQUES ÉLÉMENTS DE CONTEXTE

La chlordécone est un pesticide organochloré utilisé comme produit phytosanitaire, en particulier, contre le charançon du bananier dans les Antilles françaises. Elle a été interdite d'emploi dans ces régions en 1993. Des sols de cultures bananières sont contaminés. Les ruissellements et infiltrations des eaux de pluie sont à l'origine du transport et de la diffusion de cette molécule dans les sols, les nappes, les eaux de surface puis par transfert liquide – solide sur les sédiments et les vases.

Quelques études antérieures montrent que la Chlordécone s'adsorbe sur des solides plus ou moins poreux. On peut citer par exemple :

- les argiles et les sédiments à des pH compris entre 5 et 8. L'équilibre solide-liquide est alors très rapide ;
- les résines polymériques macroréticulées du type copolymère Styrène – Divinylbenzène (XAD2). Le but est ici de faire une préconcentration de la molécule avant analyse ;
- les algues comme *Prototheca zopfii* immobilisées dans un gel d'agar sous la forme de billes servant de garnissage dans un lit fixe noyé ;
- l'adsorption-réduction de la molécule par des catalyseurs métalliques. Les sous produits formés sont le Hydrochlordécone et le Dihydrochlordécone ;
- le charbon actif sous différentes formes (poudre, grains, textiles...).

L'objectif de ces notes est de montrer la possibilité d'élimination de la Chlordécone présente dans l'eau par adsorption en particulier sur du charbon actif, afin d'obtenir une eau de boisson de bonne qualité. De plus, quelques réflexions prospectives seront proposées, en conclusion, sur les travaux de recherche-développement à mettre en œuvre pour optimiser ce type de traitement.

LA CHLORDÉCONE : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS

La Chlordécone, appelée aussi Képone, a pour nom chimique la 1,1a,3,5a,4,5,5a,6-decachlorooctahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobutane[c,d]pentalen-2-one en nomenclature internationale (figure 1).

Ces propriétés physicochimiques sont données sur le tableau 1. On peut noter :

- Une masse molaire et une taille relativement

- importantes. Le diamètre de la molécule est de l'ordre de 0,4 à 0,5 nm suivant le type de calcul ;
- Une volatilité excessivement faible, voir inexistante, comme le montre la valeur de pression de vapeur saturante. Pour mémoire, un produit est considéré comme un composé organique volatil si $P_{vs} > 10 \text{ Pa}$;
- Une solubilité dans l'eau à la température de 25°C de l'ordre de 1 à 2 mg/L. Généralement, les molécules de faible solubilité sont bien adsorbées sur des surfaces solides.

Formule brute	$C_{10}Cl_{10}O$
Masse molaire (g/mol)	490,636
Température de décomposition (°C)	350
Pression de vapeur saturante à 20 °C (P_{vs}) (Pa)	$3 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$
Surface moléculaire (Å ²)	326,311
Volume moléculaire (Å ³)	264,265

Tableau 1 : quelques caractéristiques de la Chlordécone

L'ÉLIMINATION DE LA CHLORDÉCONE SUR CHARBON ACTIF

Un des matériaux adsorbants universels est le charbon actif. Du fait de sa structure poreuse (Figure 2), on le trouve fréquemment utilisé dans les usines de traitements pour éliminer les micropolluants solubles présents dans les eaux à potabiliser (Figure 3). Il est :

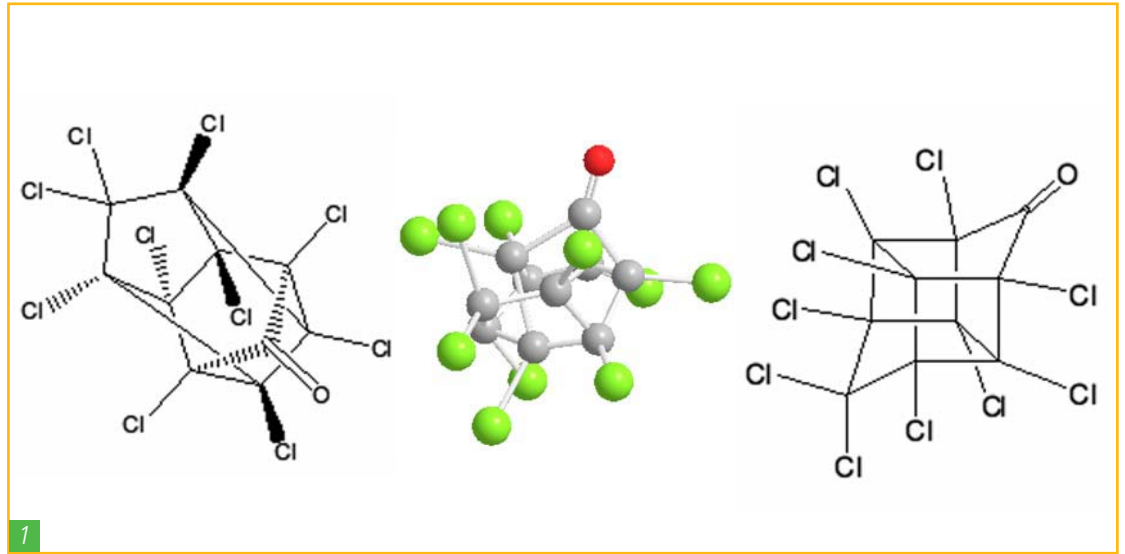
- soit injecté en tête de la filière de traitement sous la forme de poudre pour éliminer les pics de pollution saisonniers. Dans ce cas, il est considéré comme consommable.
- soit en grain, en garnissage de filtre, en affinage pour traiter la pollution soluble résiduelle. Il peut-être régénéré principalement par réactivation thermique.

Dans le cas des pesticides, la législation demande une concentration maximale dans les eaux de boisson de 0,10 µg/L. Les quantités de charbon actif en poudre ou les temps de séjour dans les adsorbants doivent être optimisées en fonction de la concentration initiale, de la qualité des eaux et des obligations réglementaires.

CONCLUSIONS DÉVELOPPEMENTS POTENTIELS

Le charbon actif est un matériau intéressant pour l'élimination de la Chlordécone présente dans les eaux. Du fait de la taille de cette molé-

Figure 1: quelques représentations moléculaires de la Chlordécone.



cule, on proposera un matériau mésoporeux. Cependant, afin d'optimiser son utilisation, des travaux de recherche sont à développer à différents niveaux :

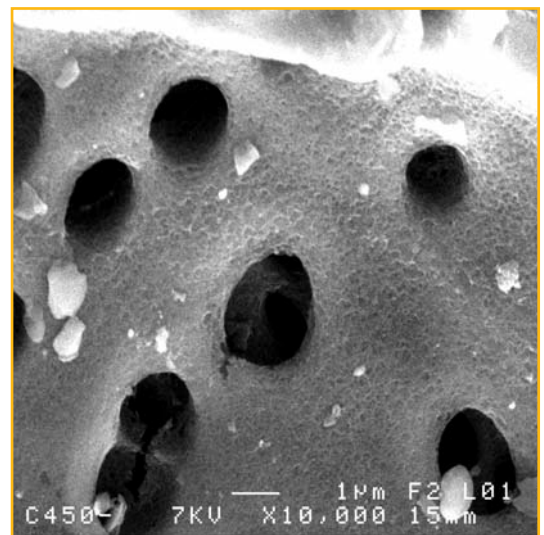
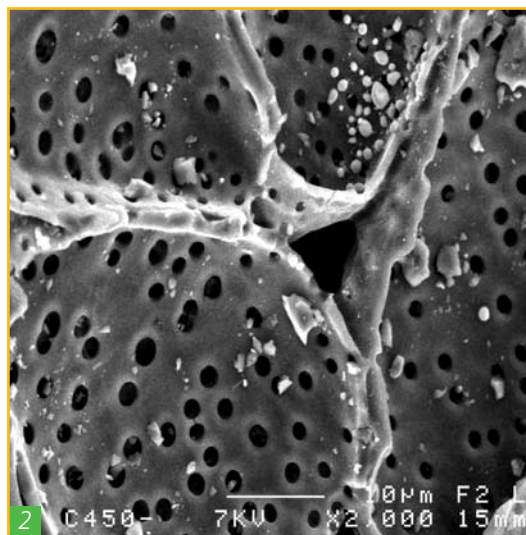
- Définir préalablement une procédure d'analyse de la Chlordécone à l'état de traces (de l'ordre du ng/L) dans les eaux et dans les solides (flocs, boues...).
- En laboratoire, il conviendrait de déterminer les meilleurs charbons actifs et les quantités à mettre en œuvre par une étude des cinétiques de transfert et des équilibres d'adsorption. Les conditions opératoires des filtres (vitesse, temps de séjour, temps de cycle...) doivent être définies. Pour le traitement et/ou l'épuration des eaux contaminées, un charbon actif biologique peut se révéler prometteur. Il s'agit de coupler la propriété de stockage dans la porosité du charbon actif et la capacité potentielle de

certaines bactéries à biodégrader la Chlordécone.

- les sites (captages, eaux souterraines, et usines d'eau à potabiliser), à partir des données de laboratoire, des systèmes de traitement doivent être proposés et/ou améliorés. Dans le cas des usines de traitement, la Chlordécone doit être analysée aux différentes étapes afin d'évaluer la potentialité d'élimination de chaque opération unitaire. L'injection du charbon actif en poudre doit être optimisée en qualité et en quantité. La mise en place de filtre d'adsorption en affinage est à envisager.

Les possibilités de production de charbon actif sur place, à partir de biomasse existante, doivent être explorées. De même, la régénération *in situ* des charbons actifs saturés doit être étudiée.

Figure 2 : surface macroporeuse d'un charbon actif. Photos au microscope électronique à balayage.



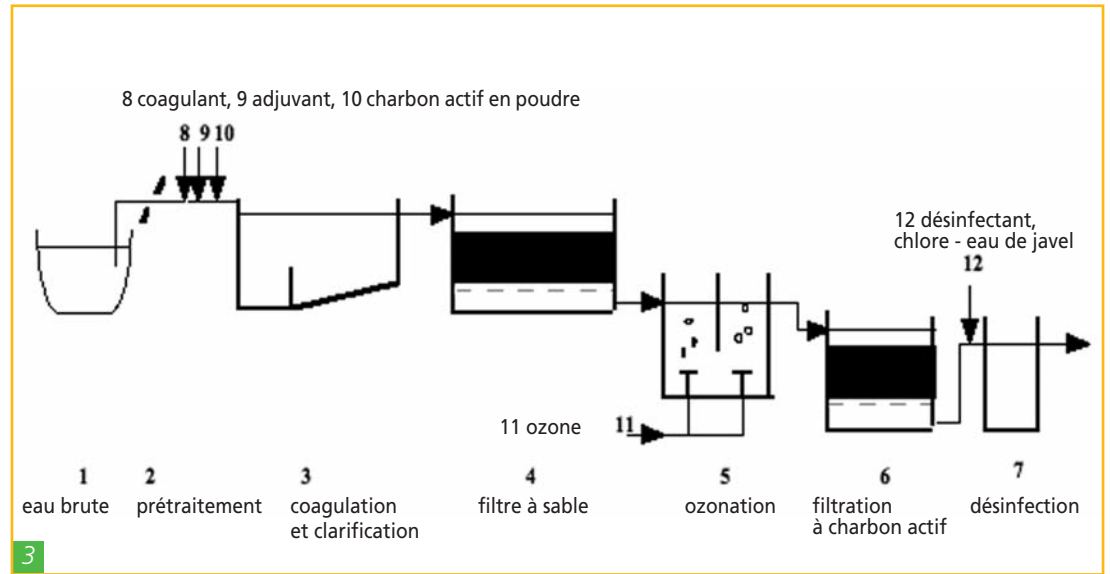


Figure 3: schéma de principe d'une usine de traitement d'eau à potabiliser.





Sarra Gaspard,
Laurent Laquitaine,
Axelle Durimel
Laboratoire
COVACHIMM, EA 3592
UFR des sciences
exactes et naturelles,
campus de Fouillole,
BP 250,
97157 Pointe-à-Pitre
Guadeloupe, FWI.
sgaspard@univ-ag.fr

Recherche d'une voie de dépollution des milieux et matériaux contaminés par la chlordécone et l'hexachlorocyclohexane

Les substances actives, l'hexachlorocyclohexane (HCH), en mélange d'isomères alpha, bêta et gamma-HCH ou le gamma-HCH seul, appelé également lindane, l'aldrine, la dieldrine et la chlordécone, ont été utilisées intensivement en Guadeloupe et Martinique, de 1950, date de leur mise sur le marché, à 1993, date de la dernière interdiction définitive obtenue pour la chlordécone. Chimiquement très stables, ces molécules transitent d'un compartiment de l'environnement à l'autre et persistent longtemps dans les sols. Aujourd'hui, ils participent à une pollution chronique de tous les compartiments de l'environnement ainsi que de la chaîne trophique. Des mesures immédiates ont été prises de manière à traiter les eaux destinées à la consommation humaine. Ainsi, des stations de traitement des eaux, utilisant des filtres à charbon actif comme adsorbant, ont été mises en place. La première partie de ce travail consiste à optimiser le traitement de cette pollution par des charbons actifs préparés à partir de bagasse, afin de valoriser une biomasse locale ; ce qui permettrait le traitement de cette pollution par un matériau issu d'une production locale. Les facteurs influençant le processus d'adsorption ainsi que les paramètres permettant une adsorption maximale de ces deux composés, seront étudiés. Afin d'étudier les possibilités de biorégénération des charbons actifs contaminés et de traitement des sols pollués, une étude centrée sur la recherche de bactéries capables de dégrader le HCH et la chlordécone (CLD) a été menée.

1. ADSORPTION DE LA CHLORDÉCONE ET DU HCH SUR LES CHARBONS ACTIFS DE BAGASSE

Le charbon actif est un adsorbant couramment utilisé pour éliminer les polluants des effluents liquides et gazeux. C'est un matériau très reconnu pour son excellente capacité d'adsorption. En effet, il a une très grande affinité pour les substances organiques et inorganiques, même à de faibles concentrations. De ce fait, la filtration sur charbon actif est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour la potabilisation des eaux usées. Les charbons actifs disponibles dans le commerce sont en général issus de matières naturelles telles que le charbon, la lignite, le bois ou les coques de noix de coco,

voire certains polymères. Le charbon naturel est la source la plus couramment utilisée pour la production de charbon actif. Toutefois, les sous-produits issus des industries du bois et de l'agriculture (sciures, résidus de récolte, etc.) qui sont en général peu coûteux, offrent une source de matières premières renouvelables pour la production locale de charbons actifs. Bon nombre de sous-produits de l'agriculture et de l'industrie agroalimentaire ont ainsi fait l'objet d'études ; on peut citer : fibres de coco, épis de maïs, capsules de coton, bambou, pelures de manioc, racines de vétiver, par exemple. Pour notre étude, la bagasse de canne à sucre, qui est un sous-produit des industries du rhum et du sucre, a été sélectionnée comme précurseur de charbon actif. Les charbons actifs de bagasse ont été préparés selon deux procédés d'activation différents : l'un d'entre eux, BagH₂O, a été activé par de la vapeur d'eau alors que les trois autres ont été activés par imprégnation avec des quantités d'acide phosphorique différentes donnant les échantillons BagP0,5, BagP1 et BagP1,5. Les caractéristiques texturales et chimiques des charbons actifs de bagasse ont été tout d'abord déterminées. Ils possèdent des surfaces spécifiques (BET) élevées (>1200 m²/g). Les échantillons BagH₂O et BagP0,5 sont essentiellement microporeux alors que BagP1 et BagP1,5 sont mésoporeux. De plus, comme attendu, le charbon activé par de la vapeur d'eau (BagH₂O) est basique alors que ceux ayant subi une activation chimique sont acides. L'analyse des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs a été effectuée par la méthode XPS. Les résultats montrent que BagH₂O possède les quantités de graphite, d'hydroxyle, de carboxyle et d'oxygène chimisorbé les plus importantes. Les études des cinétiques et isothermes d'adsorption de la chlordécone et du β-HCH sur ces CA ont montré que ces charbons actifs synthétisés à partir de bagasse, étaient efficaces dans la dépollution des eaux contaminées par ces pesticides. Ils permettent plus de 80% de dépollution pour les deux molécules. De plus, il a été démontré que l'adsorption de la CLD était favorisée à une température élevée et pour un pH de la solution voisin du pH_{PZC} du charbon actif utilisé suggérant que les interactions mises en jeu sont de nature hydrophobe. Ce processus est exothermique. Un fort pourcentage de graphites et de groupements carbonyles et une

faible quantité de groupements C-O-C ou C-OH favorisent l'adsorption de la CLD. L'adsorption de la CLD est exothermique. L'adsorption du β -HCH est, quant à elle, endothermique et favorisée à basse température sur des charbons actifs possédant un pourcentage élevé de groupements carboxyliques.

Les modélisations des cinétiques et des isothermes, mais en particulier, l'étude par thermodesorption réalisée sur les différents charbons actifs bruts d'une part et contaminés, ont permis d'émettre des hypothèses quant au mécanisme d'adsorption des deux molécules à la surface de BagH₂O, BagP0,5, BagP1 et BagP1,5. Pour le β -HCH, l'étude des isothermes permet de proposer que le β -HCH s'adsorberait à la surface des charbons actifs par la formation de liaisons hydrogènes entre les atomes d'hydrogène des groupements carboxyliques et les atomes de chlore du pesticide.

2. ETUDE DE LA DÉSORPTION THERMIQUE DES MOLÉCULES DE CHLORDÉCONE ET HCH FIXÉES SUR LES CHARBONS ACTIFS DE BAGASSE, EN VUE DE LEUR RÉGÉNÉRATION THERMIQUE

Pour la CLD, l'étude par thermodesorption met en évidence un lien entre la diminution de la vitesse de décomposition des groupements anhydrides et l'augmentation de la vitesse de décomposition des groupements carboxyliques. Le mécanisme proposé suggère que lors de la mise en solution des charbons actifs, les molécules d'eau interagissent avec les anhydrides conduisant à la formation de groupements carboxyliques. Par la suite, une fraction des molécules de chlordécone réagirait avec ces groupements carboxyliques en formant des liaisons covalentes. L'autre fraction serait fixée par des liaisons plus faibles. D'autre part, ces résultats ont démontré que les interactions mises en jeu entre la CLD et les charbons actifs BagH₂O et BagP1,5, diffèrent de celles intervenant entre la CLD et les charbons actifs BagP0,5 et BagP1.

3. RECHERCHE DE BACTÉRIES CAPABLES DE DÉGRADER LE LINDANE ET LA CHLORDÉCONE DANS DES SOLS POLLUÉS DE GUADELOUPE

Le HCH peut être dégradé en conditions anaérobies ou aérobies. Les isomères du HCH

peuvent subir une biodégradation au sein des écosystèmes essentiellement anaérobies, tels que les sols inondés et les sédiments lacustres. Cependant, la minéralisation du composé est obtenue uniquement en conditions aérobies. Certaines souches bactériennes capables de décomposer le lindane et les autres formes du HCH en conditions aérobies, ont pu être isolées. C'est le cas de *Sphingobium*, anciennement connue sous le nom de *Sphingomonas paucimobilis*. Les souches de *Sphingobium* ont été identifiées à différents endroits de la planète. Elles sont capables d'utiliser le HCH comme seule source de carbone dans un milieu minéral. La souche *Sphingobium japonicum* (anciennement *S. paucimobilis* UT26), isolée au Japon, est capable de dégrader les isomères α - et γ -HCH mais pas le β -HCH. La souche *Sphingobium indicum* B90A, proche de UT26 et isolée en Inde, est capable de dégrader les quatre principaux isomères du HCH (α -, β -, γ -, δ -HCH) mais ceci à des vitesses différentes. Une souche similaire aux deux premières, *Sphingobium francense* Sp+, a été isolée en France. Cette souche est également capable de décomposer les isomères α -, γ -, et δ -HCH, mais le β -HCH semble ne pas subir de dégradation par cette bactérie. Pour ce qui concerne la chlordécone, en condition métabolique aérobie, Georges et Claxton ont montré la capacité de trois espèces de *Pseudomonas* à utiliser ce pesticide organochloré comme source d'énergie et de carbone. En condition co-métabolique aérobie, Ondorff et Colwell ont observé la dégradation de la chlordécone par des bactéries issues des sédiments et des boues de station d'épuration provenant de la James River. Après huit semaines, ces bactéries principalement représentées par des souches de *Pseudomonas aeruginosa* KO3 ont réduit la chlordécone à hauteur de 10 à 14%. En condition co-métabolique anaérobie, la chlordécone peut être dégradée jusqu'à 86% par une déshalogénéation réductrice par la souche *Methanosarcina thermophila* après 10 jours d'incubation.

Les études de biodégradation du lindane dans des microcosmes de quatre sols issus de Capesterre-Belle-Eau, ont permis d'obtenir une perte en lindane d'au moins 40% en 14 jours dans les sols de Blondinière et Fromager. De plus, les résultats ont également permis de mettre en évidence la présence des gènes *linA* et *linB* dans les sols de Blondinière, Grand-Café et Fromager. Ce dernier sol est le seul à posséder à la fois le *linA* et le *linB*. Ces sols qui ont autrefois subi un épandage de HCH contiendraient des bactéries possédant les enzymes responsa-



bles de la dégradation du lindane. L'ADN du sol Haut féfé Nord sur lequel le lindane n'a pas été épandu, ne possède pas le gène *linA*. En revanche, concernant la CLD, les essais de dégradation réalisés en conditions aérobies sur les quatre sols de Guadeloupe dans un milieu minéral n'ont pas abouti à la décomposition de la molécule. La CLD est, en effet, une molécule possédant une structure en cage avec 10 atomes de chlore, la rendant difficilement biodégradable dans ces conditions. Afin d'obtenir une décomposition de la CLD, les voies de dégradation anaérobies sont en cours d'étude.

CONCLUSION

Dans la continuité directe de ce travail, l'étude de la régénération des charbons actifs contaminés par des solvants peu polluants est en cours. L'isolement des bactéries contenues dans les sols pollués de Guadeloupe et capables de dégrader le HCH ainsi que la recherche de bactéries anaérobies dégradant la chlordécone sont menés. La voie de régénération biologique des charbons actifs contaminés est explorée. Les résultats obtenus pourront être transposés à la dépollution des sols.



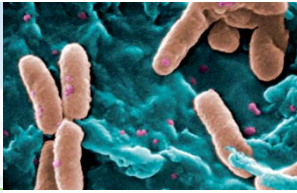
bloc filtration - usine de Vivé (Martinique)



Charbon actif - usine de Vivé (Martinique)



**- II -
BIODÉGRADATION**



Hervé Macarie¹
et Jan Dolfing²

¹IRD, UMR IMEP
(CNRS / IRD),
Pôle de Recherche
Agro-environnementale de la Martinique,
Quartier Petit Morne,
BP 214, 97 285 Lamentin,
France
Tél : 0596 42 30 30
Fax : 0596 42 31 00
E-mail :
herve.macarie@ird.fr

²School of Civil
Engineering and
Geosciences, Newcastle
University, Newcastle
upon Tyne, NE1 7RU
England, United
Kingdom.
E-mail:
jan.dolfing@newcastle.ac.uk

La chlordécone (CLD) est-elle véritablement réfractaire à une dégradation microbienne ?

La chlordécone a la réputation d'être réfractaire à toute attaque microbienne. Pourtant, la capacité de certains microorganismes anaérobies à utiliser comme accepteur d'électrons une grande variété de composés organiques halogénés, dont les PCB et dioxines, suggère que des microorganismes susceptibles d'utiliser la chlordécone comme accepteur d'électron devraient aussi exister. Dans cet article nous allons présenter et discuter des arguments montrant que la chlordécone n'est pas forcément réfractaire à une dégradation microbienne, en mettant l'accent (1) sur une démonstration à l'échelle du laboratoire et (2) sur la démarche à suivre pour la mise en oeuvre d'une bioremédiation en conditions réelles.

DÉGRADATION MICROBIENNE DES ORGANOCHLORÉS EN ANAÉROBIOSE (ABSENCE D'OXYGÈNE)

Depuis les travaux de Sufliya et al, 1982, nous avons appris que :

- une grande variété de composés organochlorés aromatiques et aliphatiques est biodégradable en anaérobiose ;
- un nombre élevé de chlore n'est pas un

problème pour les microorganismes anaérobies, au contraire, plus le nombre de chlores est élevé et plus le composé leur est accessible ;

- de nombreux composés organochlorés sont plus facilement dégradables en anaérobiose qu'en aérobiose, particulièrement ceux qui ont un nombre élevé de chlores ;
- le mécanisme de dégradation est en général une déchloration réductive (remplacement d'un chlore par un H et libération du chlore sous forme de Cl⁻) ;
- cela implique un besoin d'équivalents réducteurs (e⁻ + H⁺) ;
- la déchloration réductive est une réaction exergonique (thermodynamiquement favorable et qui se réalise spontanément) ;
- les microorganismes peuvent récupérer l'énergie libérée au cours de la réaction, et donc ils peuvent se développer en utilisant les organochlorés comme accepteur d'électrons ;

Les preuves des affirmations précédentes ont été synthétisées dans plusieurs revues (Mohn & Tiedje, 1992 ; Häggblom & Bossert, 2003 ; Maphosa et al, 2010) qui mettent en évidence que la déchloration réductive est un processus microbien majeur. Dans ces conditions, la chlor-

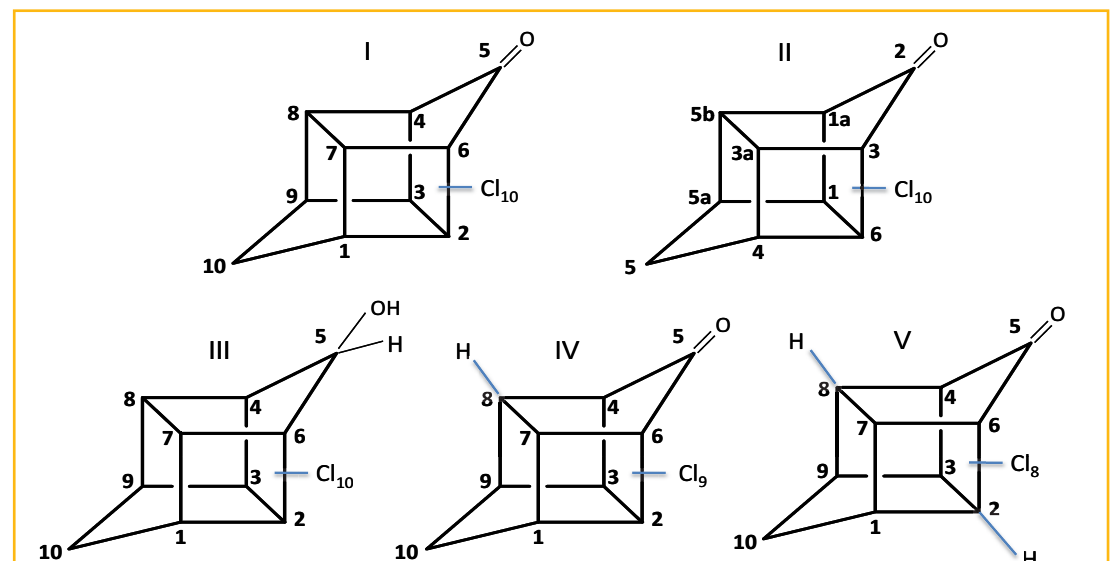


Figure 1. Structure développée de (I) CLD avec la numération des carbones dans le système IUPAC, (II) CLD avec la numération dans le système CAS*, (III) Chlordécol, (IV) 8-monohydro-CLD et (V) 2,8-dihydro-CLD avec numération IUPAC

¹ *D'après Alain Archelas, CNRS UMR 6263 ISM2, Marseille (communication personnelle)

décone est-elle vraiment récalcitrante à la déchloration réductive microbienne ?

RÉCALCITRANCE DE LA CLD SUGGÉRÉE PAR SA STRUCTURE ET SES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PAR DES EXPÉRIENCES ANCIENNES DE BIODÉGRADATION

La chlordécone (1,1a,3,3a,4,5,5a,5b,6-decachloro-octahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta[cd]pentalen-2-one dans la nomenclature CAS ; perchloropentacyclo [5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decan-5-one dans la nomenclature IUPAC) de formule brute $C_{10}Cl_{10}O$ appartient à la famille chimique des bishomocubanes qui est caractérisée par une structure en cage (Figure 1 ; Marchand, 1989). Cette structure en cage, couplée à (1) un fort encombrement stérique dû aux 10 atomes de chlores, (2) une très faible solubilité dans l'eau (3 mg/l à 20°C) et (3) une forte hydrophobicité (coefficient de partage octanol/eau à pH 7, 20°C, Log Kow = 4.5), indique intuitivement que cette molécule est très difficile à dégrader biologiquement. Suite au désastre industriel qui a eu lieu en 1975 à l'usine de production de CLD de Hopewell (Virginie, USA) la condamnation d'Allied Chemical Corp. a permis de financer des actions de recherche sur la CLD. Deux études de biodégradation, alors réalisées en laboratoire dans des conditions contrôlées avec des sédiments aquatiques, semblent confirmer que la CLD est réfractaire à une attaque microbienne que ce soit en aérobiose ou en anaérobiose (Portier & Meyers, 1982 ; Gambrell et al., 1984). Cependant ces études ont été réalisées sur une faible période de temps (30 à 70 jours d'incubation). De plus, Portier & Meyer (1982) ont seulement considéré le produit final de dégradation (CO_2) sans prendre en compte la possibilité d'une transformation partielle de la CLD tandis que Gambrell et al. (1984) ont mentionné avoir observé par chromatographie en phase gazeuse des produits apparents de dégradation de la chlordécone sans pouvoir toutefois les identifier et quantifier par manque de standards appropriés.

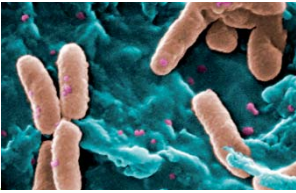
DONNÉES ANCIENNES SUGGÉRANT OU MONTRANT DE POSSIBLES TRANSFORMATIONS BIOLOGIQUES DE LA CLD DANS LE SOL AINSI QUE PAR DES FORMES DE VIE SUPÉRIEURES

La détection de monohydro- ($C_{10}Cl_9HO$) et de

dihydro- ($C_{10}Cl_8H_2O$) chlordécone qui sont des intermédiaires potentiels de déchloration de la CLD dans des échantillons de sols, et des tissus de poissons, de crustacés et d'oiseaux près de l'usine de production de CLD à Hopewell suggèrent au contraire que la CLD pourrait être accessible à des transformations biologiques (Borsetti & Roach, 1978 ; Carver & Griffith, 1979). Ces intermédiaires toutefois pourraient aussi ne pas avoir été générés biologiquement et correspondre à (1) des impuretés originellement présentes dans la CLD rejetée dans l'environnement, (2) des intermédiaires de déchloration formés par photolyse dans le sol (Alley et al., 1974). La détection de chlordécone alcool (chlordécol, CLD-OH, $C_{10}Cl_{10}HOH$, Figure 1) comme un intermédiaire potentiel du métabolisme de la CLD dans l'environnement doit aussi être considérée avec précaution car ce composé peut correspondre à un artefact analytique lorsque les analyses sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et que l'extrait à analyser contient un alcool (par exemple le méthanol). Soine et al. (1983) ont en effet montré que le CLD-OH pouvait se former spontanément dans l'injecteur d'un chromatographe quand une solution alcoolique de CLD est injectée.

PREMIÈRE ÉVIDENCE NON-AMBIGÜE D'UNE TRANSFORMATION BIOLOGIQUE (DÉCHLORATION, RÉDUCTION DE LA FONCTION CÉTONE) QUANTITATIVE MAIS LIMITÉE DE LA CLD PAR DES MICROORGANISMES EN CONDITIONS AÉROBIES

Des tests réalisés avec des sédiments de la James River incubés statiquement sous une atmosphère d'air (condition partiellement aérobie) ont montré qu'après 12 semaines à 25°C, ils pouvaient convertir 10% de la CLD initiale en 8-monohydro-CLD (Figure 1) (Orndorff & Colwell, 1980). Une culture d'enrichissement obtenue à partir de l'eau d'une lagune contenant des boues de station d'épuration contaminées par de la CLD ainsi qu'une souche pure de *Pseudomonas aeruginosa* (souche KO3) isolée de cet enrichissement ont aussi montré être capables de convertir, en une semaine dans des conditions aérobie en présence de peptone, d'acétone (solvant utilisé pour préparer la solution mère de CLD) et d'extrait de levure 28 à 30%, de la CLD (5 mg/l) en un mélange de 8-monohydro-CLD, une dihydro-CLD et de chlordécol (ce dernier seulement détecté dans le cas de l'enri-



chissement). Les transformations observées ont pu être attribuées sans ambiguïté à une activité biologique grâce à la mise en place de témoins adéquats (CLD repurifiée, pas de photolyse possible). Ce travail a montré que la CLD ne pouvait pas être utilisée comme seule source de carbone et d'énergie par les microorganismes aérobies et qu'une déchloration n'était possible qu'en présence d'un cosubstrat. Il semble de plus que les microorganismes aérobies ne puissent arracher qu'un ou deux chlores dans ces conditions de cométabolisme et qu'ils soient incapables d'ouvrir le cycle bishomocubane.

Les travaux de Soileau & Moreland (1983) sur la toxicité de la CLD et de certains de ses dérivés pour les mitochondries de cellules de foie de rats montrent que : toxicité CLD alcool \geq CLD > 8-monohydro-CLD \gg 2,8-dihydro-CLD. Ceci suggère que même des transformations mineures de la CLD comme celles observées par Orndorff & Colwell (1980) pourraient avoir des conséquences énormes sur la toxicité des environnements contaminés et qu'un procédé permettant de telles transformations pourrait par conséquent être déjà une solution en soit sans nécessiter d'aller jusqu'à une minéralisation complète de la CLD.

DÉCHLORATION EXTENSIVE *IN VITRO* DE LA CHORDÉCONE PAR LA VITAMINE B₁₂ DANS DES CONDITIONS RÉDUCTRICES – 1^{RE} ÉVIDENCE D'OUVREURE DE LA STRUCTURE EN "CAGE"

La vitamine B₁₂ est un coenzyme à métal de transition (Co). D'autres coenzyme de ce type utilisent comme métal de transition Fe ou Ni. Ils sont tous très répandus dans le monde des procaryotes et sont connus pour être impliqués dans la déchloration réductive (conditions anaérobies) fortuite et non spécifique d'atomes de chlore liés à des carbones alkyles (halo- méthane, éthane, éthène, DDT, lindane) ou aryles (benzène, PCP) (Mohn & Tiedje, 1992). Ils interviendraient également dans le fonctionnement de la plupart des déhalogénases des bactéries halo-respirantes étudiées à ce jour (Smidt & de Vos, 2004). En utilisant différentes combinaisons de conditions opératoires, Schrauzer & Katz (1978) ont montré *in vitro* que la vitamine B₁₂ tant en concentration catalytique que stoechiométrique était capable de déchloration de façon extensive la chlordécone (jusqu'à 4 chlores de moins) mais surtout qu'elle pouvait dans certaines conditions réactionnelles permettre une transformation plus importante de sa struc-

ture avec la formation de composés de formules C₉Cl_{8-n}H_n (avec n = 3-5) résultant de l'ouverture de la "cage" bishomocubane. Suite à ces résultats, Schrauzer & Katz (1978) ont suggéré que "la déchloration réductive devrait être sérieusement envisagée comme un moyen de décontamination des sols".

POSSIBLE DÉCHLORATION EXTENSIVE ET OUVREURE DE LA "CAGE" DE LA CHORDÉCONE *IN VIVO* EN CONDITION MÉTHANOGENIQUE.

Jablonski et al. (1996) ont montré que l'*Archaea méthanogène, Methanosarcina thermophila*, était capable de convertir 86 % de [¹⁴C]-CLD (0.79 g/l) en produits qui donnent, par chromatographie en couche mince, un profil similaire à celui obtenu avec la vitamine B₁₂. Cela suggère que de façon similaire à ce qui a été observé *in vitro* avec ce coenzyme à métal de transition, *M. thermophila* devrait avoir la capacité de déchloration et ouvrir la structure bishomocubane. Cette conclusion reste toutefois encore à valider par l'identification des intermédiaires formés au moyen de la CPG-SM (Chromatographie en Phase Gazeuse couplé à la Spectrométrie de Masse) par exemple. Dans cette étude moins de 1% de la radioactivité initialement présente dans la CLD a été retrouvée sous la forme de CH₄. Cela signifie que la CLD n'est pas minéralisée. Le facteur III du complexe enzymatique de la monooxyde de carbone déshydrogénase de *M. thermophila* ainsi que son facteur F₄₃₀ ont également donné des profils similaires lorsque mis en présence de CLD et semblent donc impliqués dans le processus. Ils correspondent tous deux à des complexes à métaux de transition (le facteur III est un coenzyme à Co/Fe-S analogue à la vitamine B₁₂ ; le facteur F₄₃₀ est un coenzyme à Ni). Le facteur F₄₃₀ déjà connu pour sa participation dans la déhalogénéation d'autres organochlorés (Mohn & Tiedje, 1992) est associé à la méthyl-CoM réductase qui catalyse la dernière étape de la méthanogénèse, laquelle est commune à toutes les méthanogènes indépendamment de la source d'énergie et/ou de carbone qu'elles utilisent et quelle que soit leur température de croissance (Ferry & Kestead, 2007). Cela suggère que toutes les méthanogènes (pas seulement les acétoclastes, mais aussi les hydrogénotrophes et les méthylotrophes et pas seulement les thermophiles) devraient avoir la capacité d'attaquer la CLD. Cela est supporté expérimentalement par le fait qu'une boue de digesteur urbain (source naturelle de méthanogènes) ait montré la capacité à déchloration un autre bishomocubane, le mirex, de

formule $C_{10}Cl_{12}$ même si la réaction était restreinte à l'élimination d'un seul chlore porté par le carbone 10 (Andrade & Wheeler, 1974 ; Andrade et al., 1975). La déchloration très limitée dans ce cas, était probablement le résultat d'une réactivité différente entre les deux molécules et lié à des expériences réalisées sans ajout exogène de donneurs d'électrons (matière organique) et donc à l'absence d'une source adéquate d'équivalents réducteurs nécessaires à la réaction.

Une autre caractéristique intéressante des méthanogènes correspond au fait qu'elles semblent très résistantes à la toxicité de la CLD comparées à d'autres procaryotes. Aucune toxicité n'a été observée à 0,79 mg/l dans le cas de *M. thermophila* (Jablonski et al., 1996) et jusqu'à 100 mg CLD/kg poids sec de sédiments pour des méthanogènes marines (Kiene & Capone, 1984), c'est-à-dire des concentrations très supérieures à celles qui sont normalement rencontrées dans les sols et les environnements aquatiques antillais : 0,2 – 50 mg/kg de poids sec pour les sols (Cabidoche et al., 2009) ; 0,06 – 0,21 µg/l pour l'eau des rivières (Snegaroff, 1977) ; 5 – 552 µg/kg de poids sec pour les MES (Matières En Suspension) et les sédiments des estuaires (Bertrand et al., 2009 ; Bocquené et al., 2005). Les considérations précédentes montrent que Jablonski et al. (1996) avaient certainement raison de conclure à partir de leur travail que "... des études supplémentaire étaient nécessaires pour déterminer si des producteurs de méthane...pourraient être utilisés pour la biorémediation de sédiments contaminés par la chlordécone...". Les recherches sur la CLD se sont malheureusement arrêtées aux Etats Unis étant donné que toutes les solutions de remédiation des sédiments de la James River étaient économiquement inenvisageables (Hugget & Bender, 1980). Les sédiments contaminés ont alors été progressivement confinés sous une couche de sédiments propres coupant le transfert de CLD vers la chaîne trophique (Luellen et al., 2006).

APTITUDE NON EXPLORÉE DES MICRO-ORGANISMES CONNUS POUR RESPIRER LES COMPOSÉS ORGANIQUES HALOGÉNÉS À DÉCHLORER LA CLD

Aujourd'hui, de nombreuses bactéries respirant les composés organiques halogénés et appartenant aux genres *Anaeromyxobacter*, *Dehalobacter*, *Dehalococcoides*, *Desulfomonile*, *Desulfitobacterium*, *Desulforomonas*, *Desulfovibrio*, *Sulfurospi-*

rillum sont disponibles en culture pure dans les collections de microorganismes (El Fantroussi et al., 1998 ; Smidt & de Vos, 2004). Même si ces microorganismes ont été isolés sur des composés organohalogénés spécifiques, le spectre de composés qu'ils sont susceptibles de déhalogéner pourrait se révéler être beaucoup plus large que celui initialement pensé et il serait pertinent de tester leur capacité à attaquer la CLD.

SÉQUENCES DE CONDITIONS ANAÉROBIES ET AÉROBIES COMME STRATÉGIE POUR OBTENIR LA MINÉRALISATION ULTIME DES COMPOSÉS ORGANIQUES POLYCHLORÉS

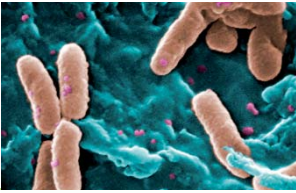
Il est maintenant généralement admis par la communauté scientifique que les composés organiques polychlorés sont plus facilement accessibles aux microorganismes anaérobies qu'aérobies, et que la vitesse de leur déchloration réductive diminue avec le nombre d'atome de chlore restant sur la chaîne carbonée. Cela entraîne fréquemment l'accumulation d'intermédiaires moins chlorés dans les environnements anaérobies où leur dégradation devient très lente voire impossible (Mohn & Tiedje, 1992). Les résultats de Holmstead (1976) confirment cela pour le mirex. Les composés partiellement déchlorés sont par contre beaucoup plus accessibles aux microorganismes aérobies que les produits de départ et ces microorganismes peuvent les dégrader avec des cinétiques rapides (Guiot et al., 1994 ; Field et al., 1995). Comme déjà suggéré par Orndorff & Colwell (1980), une succession de conditions anaérobies et aérobies pourraient donc se révéler optimales pour atteindre la minéralisation ultime de la CLD comme cela a été observé pour d'autres pesticides polychlorés tels que le DDT (Beunink & Rehm, 1988), le methoxychlor (Fogel et al., 1982) ou l'acide 2,3,6-trichlorobenzoïque (Gerritse & Gottschal, 1992).

BILAN DE LA BIBLIOGRAPHIE

La revue de littérature suggère ainsi que la chlordécone pourrait finalement ne pas être aussi récalcitrante à une biodégradation que ce que l'on pensait jusqu'à présent, ce qui nous conduit à une série de questions :

Pourquoi n'avons-nous pas encore trouvé de microorganismes capables de dégrader la chlordécone ?

De tels organismes n'existent peut être tout



simplement pas. Il est possible aussi que nous n'ayons pas (1) cherché suffisamment, (2) cherché aux bons endroits, (3) pas exposé les bons organismes à la chlordécone ou (4) que les microorganismes qui réalisent les réactions de déchloration de cette molécule ne soient pas capables de récupérer l'énergie libérée au cours de la réaction les rendant par la même beaucoup plus difficile à trouver.

L'effort de recherche pour trouver des organismes anaérobies capables de respirer la chlordécone a-t-il été suffisant ?

Les processus anaérobies sont lents. Des temps de génération de l'ordre de jours ou de semaines sont courants en condition de laboratoire et donc dans l'environnement. Cela signifie que l'observation des premiers signes de déchloration peut nécessiter beaucoup de patience au laboratoire et un suivi très minutieux au champ. Cela implique un temps d'observation plus long (annuel) et plus fin (suivi des produits de dégradation), à condition de disposer de conditions favorables aux microorganismes, de l'outil analytique adéquat et d'hypothèses sur les produits à rechercher.

Avons-nous regardé au bon endroit ?

Les sols sont bien connus pour leur hétérogénéité en ce qui concerne un grand nombre de paramètres parmi lesquels le caractère aérobie. Ils ne permettent pas en général le développement de processus anaérobies stricts comme la méthanogénèse. La déchloration réductive se réalisant mieux en anaérobiose, les sédiments qui ont été exposés à la chlordécone par ruissellement, érosion et lixiviation des sols contaminés pourraient être des milieux plus favorables et se révéler être de bonnes sources d'inoculum pour des cultures d'enrichissement au laboratoire (Devault et al., 2011).

Avons-nous exposé les bons organismes à la chlordécone ?

En plus des tentatives d'enrichissements de microorganismes capables de déhalogéner la chlordécone à partir de sols et de sédiments contaminés comme inoculum de départ, il semble judicieux de tester si des cultures de bactéries connues pour être déchlorantes auraient aussi l'aptitude à attaquer la chlordécone : (1) En ajoutant un mélange de chlordécone et d'autres composés halogénés (en espérant un dopage de l'activité déchlorante, Bedard et al, 1998) à des cultures en milieu non renouvelé de microorganismes issus des collections ; (2) en

faisant la même chose sur des colonnes de sédiments ou de sols inoculées avec des organismes de collections ou contenant des populations autochtones déchlorantes.

APPLICATION POTENTIELLE

La bioremédiation est fréquemment présentée comme une stratégie à faible coût, potentiellement fiable (si bien comprise et mise en œuvre) et non invasive pour la dépollution des sols et des sédiments. Cependant, avant d'utiliser cette technologie, il est nécessaire de prouver, par une démonstration de principe, que les microorganismes peuvent dégrader (déchlorer) la CLD en produits moins toxiques. Nous proposons un programme de criblage extensif dans lequel toutes les options envisageables seraient testées : utilisation de cultures pures de microorganismes déchlorants, de cultures mixtes définies et non définies en présence ou pas d'autres organochlorés, et/ou de cosubstrats.

Techniques analytiques

Le développement de techniques analytiques "simples" pour la détection de la chlordécone et de ses congénères moins halogénés est crucial afin de diminuer les coûts et les temps d'analyse et de s'assurer de l'inocuité des produits de dégradation.

Cadre théorique

Un cadre théorique sur l'énergétique des réactions de déchloration potentiellement mises en œuvre lors de la dégradation de la chlordécone serait le bienvenu. Les énergies libres de formation des composés halogénés ont été utiles dans le passé pour définir de façon rationnelle les voies de dégradation de plusieurs classes de molécules et il serait donc intéressant de disposer de ces données dans le cas de la chlordécone.

PERSPECTIVES DE RECHERCHE

De façon à obtenir *in situ* une transformation biologique importante de la chlordécone, trois conditions initiales semblent requises :

- Anaérobiose
- Présence d'un donneur d'électrons et d'une source de carbone (qui peuvent être identiques)
- Présence de microorganismes ayant la capacité à déchlorer la chlordécone

A priori, les deux premières conditions semblent faciles à remplir au moyen de l'apport de matière organique à l'environnement. La

recherche devrait donc se focaliser tout d'abord sur les questions suivantes :

1. Est-ce que des microorganismes autochtones capables d'attaquer la chlordécone sont présents dans l'environnement et leur activité non détectée parce qu'elle ne peut s'exprimer à cause de conditions environnementales inadéquates ? Les sols volcaniques antillais sont en effet oxiqes et bien que riches en matière organique, cette dernière semble être peu minéralisable et donc non facilement accessible comme source de carbone et d'énergie (Chevallier et al. 2010).
2. Est-ce que les bactéries respirant les organochlorés et les méthanogènes sont réellement capables de déchlorer la chlordécone et si oui quel niveau de transformation de la molécule permettent-elles d'atteindre et dans quelles conditions environnementales sont-elles en mesure de le faire ?

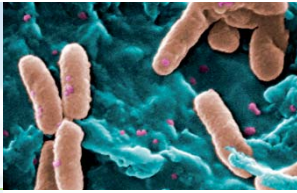
Dans le cas des méthanogènes, l'utilisation de cultures pures ne seraient pas nécessaires étant donné qu'une source gratuite de ces microorganismes correspond aux sédiments de mangroves ou aux boues de digesteurs anaérobies dont certaines sont disponibles aux Antilles (digesteurs traitant des vinasses de distillerie de rhum ou la fraction organique des ordures ménagères).

3. Si une activité de déhalogénéation efficace de CLD était vérifiée pour les microorganismes cités précédemment alors, est-ce que la CLD présente dans les environnements impactés est accessible à ces microorganismes et/ou comment augmenter cette accessibilité (lessivage du sol avec des tensioactifs, sélection de conditions de croissance pour obtenir des cellules microbiennes naines avec une capacité accrue de colonisation du milieu, etc) ?

4. Si les microorganismes sélectionnés ne minéralisent pas la CLD, mais transforment seulement sa structure de façon partielle, alors : est-ce que les intermédiaires moins chlorés susceptibles d'être formés seront minéralisables en aérobiose et moins toxiques ?

La réponse à toutes les questions précédentes peut être obtenue par des expériences à l'échelle du laboratoire. L'application des résultats obtenus en vue d'une remédiation des sols par des techniques *ex situ* ou *in situ* nécessitera d'être validée à l'échelle pilote. Dans les deux cas, le donneur d'électrons (indispensable aux processus biologiques) pourrait être ajouté sous la forme de déchets organiques tels que les vinasses.

En l'absence de microorganismes autochtones capables d'attaquer la CLD, il serait nécessaire d'apporter aux sols les microorganismes exogènes préalablement sélectionnés, si possible les cultures mixtes non définies de méthanogènes disponibles dans les îles. Dans la mesure où une phase aérobie s'avèrerait indispensable pour permettre la minéralisation ultime de la CLD et la détoxification du milieu, le temps exact pour réaliser le changement de conditions rédox nécessitera un suivi fin de la concentration de CLD et des intermédiaires de déchloration ainsi que du chlore inorganique libéré. Dans des applications futures, le suivi du processus pourrait être simplifié si une relation est trouvée entre la concentration initiale de CLD et le temps des phases anaérobies et aérobies nécessaires pour atteindre ces objectifs. En parallèle à la validation des concepts de remédiation développés au laboratoire, l'étude à l'échelle pilote devra être conçue de façon à permettre d'estimer le coût du traitement sélectionné et définir si en plus des aspects techniques il est aussi économiquement viable.



Recherches sur la remédiation des sols contaminés par la chlordécone par le GBAER du Mexique : rémanence et disponibilité du polluant, élimination abiotique et bioréacteurs (slurry bioreactors, SB)

Hector Poggi-Valardo
(GBAER, CINVESTAV)
et Noemi Rinderknecht-Seijas
(ESIQIE-IPN, México)
GBAER : Groupe de Biotechnologie de l'Environnement et d'Energies Renouvelables, Mexique.
Email : hectorpoggi2001@gmail.com
nrinder2000@yahoo.com

Hystérèse : le phénomène d'hystérèse signifie que pour deux procédés physiques inverses dans un même système (par exemple l'adsorption et la désorption d'un contaminant sur une matrice solide), le processus suit deux chemins différents dans un espace coordonné (par exemple dans l'espace concentration du polluant dans la phase liquide/ concentration sur le matériel adsorbant, respectivement à l'équilibre).

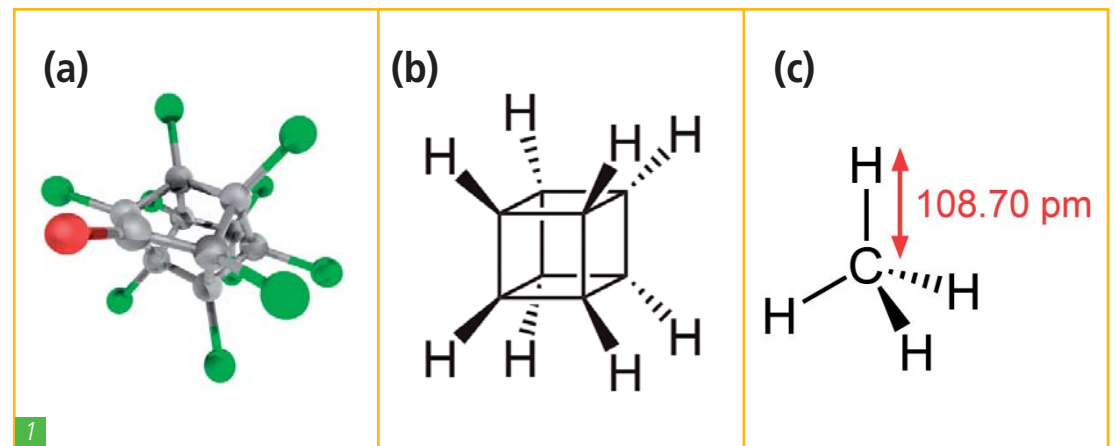
1) COROLLAIRES SUR LA TRANSFORMATION ET LA DÉGRADATION DE LA CHLORDÉCONE

La chlordécone (CLD) est un pesticide déca-chloré, appartenant à la famille des composés organiques bishomocubanes, qui n'est plus fabriqué (Macarie, 2010). En tant que tel, la chlordécone est un dérivé chloré hautement substitué de cubane (**Fig. 1a,b**). D'après Wade (2003), la CLD comme le chlordane, un autre pesticide chloré cycloaliphatique, peut être synthétisée à partir du cyclo-pentane.

contraint (instable) mais cinétiquement stable, en raison du manque de voies de décomposition spontanée.

En résumé, d'un côté le cubane et ses dérivés sont théoriquement instables à cause de la tension causée par l'angle de la liaison. Tandis que, d'un autre côté, ils s'avèrent être cinétiquement stables. La stabilité de la CLD semble être accrue par l'encombrement stérique des grands atomes de chlore qui agissent comme une barrière physique à l'approche d'autres réactifs.

En pratique, la CLD est caractérisée par sa persistance lorsqu'elle est libérée dans l'environnement mais



Les chercheurs croyaient que des molécules carbonées de structure cubique ne pouvaient pas exister ; à cause de l'angle à 90°, inhabituellement aigu, des atomes de carbone, on s'attendait en effet à ce que les liaisons C-C soient trop fortement déformées et donc instables. Il est nécessaire de rappeler que la liaison simple C-C est due à l'hybridation sp^3 qui est caractérisée par une symétrie tétraédrique avec des angles de liaison à 109° (**Fig. 1c**). D'un autre côté, l'angle de la liaison dans les cubanes est de 90° ou 88° en conformation plissée du cyclobutane, soit une différence de 19° à 21°. La forme plissée de la structure conformationnelle des cycloalcanes relâche la tension de torsion (position éclipsée et décalée des substituants) au dépend de l'augmentation de la tension sur l'angle de la liaison (Brown and Foote, 2002) ; néanmoins pour le cyclobutane et le cyclopentane, le passage en conformation plissée semble être associé à une relative diminution de la tension intramoléculaire globale. Une fois formé, le cubane est géométriquement

aussi par sa toxicité et ses effets adverses sur la santé humaine. Ce qui est cohérent avec la sévérité de la contamination des sols par la CLD dans les Antilles françaises qui a été bien documentée (Cabidoche et al., 2009). Par ailleurs, les études précédentes sur le devenir de la molécule, sa transformation et sa dégradation ont été passées en revue par Macarie (2010). Elles peuvent être résumées comme suit :

1.1) En conditions anaérobies Par des consortiums de Méthanoarchaea

Il existe quelques arguments en faveur de la déchloration de la chlordécone et de l'ouverture de sa cage homocubane par les méthanogènes. *Methanosarcina thermophila*, par exemple, a été cultivée sur un milieu riche en acétate et a converti 86% de la chlordécone marquée au C^{14} (concentration initiale de 0,79 g/L, pendant 10 jours, à 50°C) en des produits proches de ceux obtenus lors du traitement de la chlordécone par la vitamine B_{12} (Jablonski et al., 1996). Néan-

Fig. 1. Vues de la molécule de chlordécone (a), cubane (b), et méthane (c). Les liaisons C-C dans la CLD et le cubane sont à 90°, tandis que l'angle des liaisons C-H du méthane et les liaisons C-C des aliphatiques organiques est de 109°.

moins, moins de 1% de la chlordécone a été récupéré sous forme de méthane d'après les mesures de radioactivité. Il a été suggéré que l'effet de plusieurs facteurs présents dans les archéobactéries méthanogènes pourrait expliquer une telle transformation de la molécule. D'autres expérimentations réalisées avec le Mirex et un inoculum de microorganismes issu de boues d'épuration digérées ont également montré une déchloration limitée du pesticide (Andrade & Wheeler, 1974).

Par d'autres microorganismes anaérobies

Un type spécifique d'eubactéries (regroupées sous le nom de bactéries déhalorespirantes ou halorespirantes) est bien connu pour avoir la capacité d'utiliser la liaison carbone-chlore comme accepteur d'électron. Il s'en suit une libération d'ions chlorure et la substitution d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène dans la molécule de départ, conduisant à la déshalogénéation de celle-ci (Furukawa, 2003). Le succès lié à l'utilisation de ces bactéries pour la bioremédiation et le traitement d'effluents pollués par des substances organochlorées variées a déjà été démontré (Futamata & Hiraishi, 2007 ; Holliger et al., 2003). A ce jour, il n'y a pas d'informations concernant le traitement des effluents ou des sols contaminés par la chlordécone avec des bactéries déhalorespirantes. Cependant, il semble que cette approche soit prometteuse, et mérite donc d'être explorée.

1.2) Dans des conditions abiotiques

Selon H. Macarie (2010), non seulement le traitement *in vitro* de la chlordécone avec la vitamine B₁₂ dans des conditions réductrices a été efficace pour la déchloration de la molécule, mais il a également apporté les premières preuves de l'ouverture de sa structure en cage. Par contre, il n'a pas été rapporté d'éventuelle dégradation ultérieure de ces métabolites par des bactéries aérobies.

Si l'utilité du fer de valence zéro (FVZ) et des autres métaux de valence zéro sont bien connues, dans le cadre de la déchloration d'une grande variété de composés organochlorés, leurs applications n'ont pas encore été évaluées (Zolla et al., 2007 ; Poggi-Varaldo et al., 2009). Concernant la remédiation des nappes phréatiques, les barrières ouvragées contenant du FVZ et enterrées dans la zone vadose ont été répertoriées comme éliminant les polluants organochlorés (Zolla et al., 2007). Aussi, Herrera-López et al. (2007 et 2008) ont étudié le procédé de

couplage de filtres remplis de sable et de FVZ avec des réacteurs biologiques à lit fluidisé afin de traiter des effluents contenant jusqu'à 80 mg/L de PCE. Nous n'avons pas trouvé de travaux traitant de l'application du FVZ au cas de la chlordécone. Sur la base de ces informations, il est logique d'essayer le traitement abiotique de la chlordécone avec du FVZ et d'autres métaux particuliers. L'ozonation est, elle aussi, considérée comme une technique chimique efficace pour l'élimination des contaminants organiques récalcitrants (Aparicio et al., 2007 ; Rehman et al., 2006). Cependant, il n'y a pas de données sur l'ozonation de la chlordécone.

Un des défis à relever est de parvenir à rendre disponible la chlordécone adsorbée dans le sol pour la mettre en contact avec le FVZ ou l'ozone, et de faciliter l'éventuelle déchloration ou la scission de la molécule. Ceci pourrait être obtenu par le lavage des sols avec des tensioactifs en solution. Néanmoins, l'interaction ou l'effet produit entre le surfactant et le FVZ (ou l'ozone) devra être évalué au préalable, car il pourrait y avoir une compétition chimique entre le tensioactif organique et la chlordécone.

1.3) En conditions aérobies

Par voie bactérienne

Les publications rapportent une transformation limitée de la chlordécone. Il n'apparaît pas de biodégradation finale, dans des conditions aérobies (Macarie, 2010). Les premières preuves de la transformation de la chlordécone en un dérivé monohydrochlordécone ont été publiées il y a 30 ans ; ces résultats ont été obtenus par incubation à 25°C des sédiments de la James Rivers pendant une longue période. Un enrichissement microbien et une culture de *Pseudomonas aeruginosa* ont été capables de transformer jusqu'à 30% de la chlordécone à 5 mg/L initialement présente en une molécule partiellement déchlorée et en alcool de chlordécone (Ordorff & Colwell, 1980).

Par voie fongique

En dépit des applications à grande échelle des champignons ligninolytiques pour dégrader, grâce à leur panel d'exoenzymes, une grande diversité de xénobiotiques et de composés organiques récalcitrants (Ortega-Clemente et al., 2009 ; Robinson et al., 2001 ; Waldner et al., 1998), à notre connaissance, il n'existe pas de données dans la littérature sur l'utilisation de ces microorganismes pour la bioremédiation de la chlordécone. Etant donné l'utilité limitée des bactéries aérobies, l'emploi des champignons

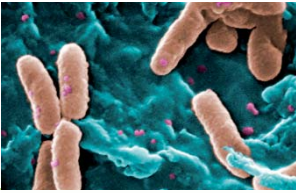
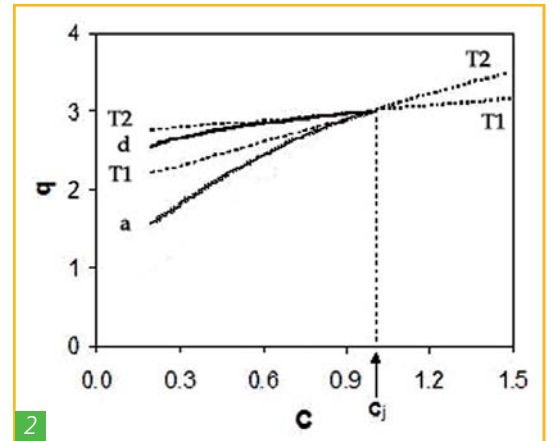


Figure 2 : Interprétation géométrique du coefficient d'hystérèse CH dans le plan q - C plane. C est la concentration du polluant en phase aqueuse à l'équilibre et q la concentration en polluant à l'équilibre dans la matrice solide (sol, sédiment...).

ligninolytiques semble être une option qui mérite d'être explorée. Si ce n'est en temps que principal agent de dégradation, il pourrait permettre d'atteindre des stades de dégradation complémentaires dans le cadre d'une approche abiotique-biologique ou biologique-biologique de remédiation intégrée.

2) LES SOLS AUX ANTILLES ET LA SORPTION DE LA CHLORDÉCONE. L'IMPORTANCE DE L'HYSTÉRÈSE ET DE LA DISPONIBILITÉ DES PESTICIDES

D'après les travaux de Cabidoche *et al.* (2009), les plupart des sols antillais sont des sols lourds, caractérisés par une forte teneur en argile et en matière organique. Ce type de sol est le plus difficile à dépolluer par des procédés biologiques, car il a une forte tendance à adsorber de manière irréversible le contaminant hydrophobe sur la matrice solide, ce qui rend le polluant pratiquement inaccessible à une attaque microbienne (Poggi-Varaldo *et al.*, 2002 ; Poggi-Varaldo & Rinderknecht-Seijas, 2003 ; Robles-González *et al.*, 2008). Cette notion appelée hystérèse, signifie que la désorption du contaminant se produit dans une proportion bien plus faible (ou négligeable), que l'adsorption (Fig. 2). Poggi-Varaldo & Rinderknecht-Seijas (2003) ont défini et utilisé un nouveau coefficient d'hystérèse plus pratique et un facteur d'accroissement de la disponibilité (FAD) afin de quantifier respectivement l'effet d'hystérèse et celui des traitements de désorption du sol. Ainsi, le caractère irréversible de la sorption d'un même polluant peut être comparé sur deux sols différents ou, pour un même sol, il est possible de comparer deux polluants. De plus,



2

l'efficacité de plusieurs traitements de lavage des sols peut être évaluée afin de sélectionner celui ayant le meilleur facteur d'accroissement de la disponibilité, à condition que les coûts soient comparables.

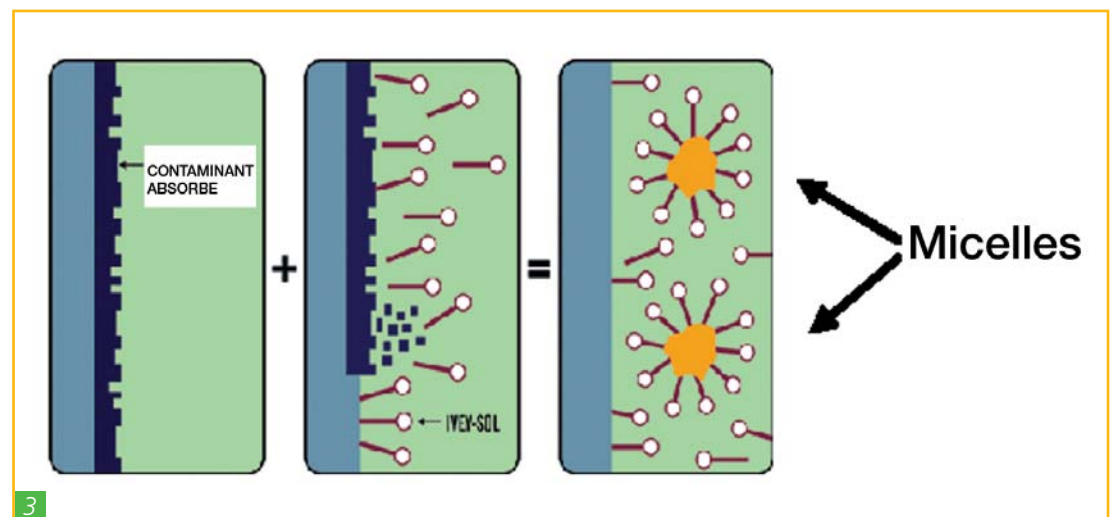
$$CH = \frac{\left[\frac{dq_a}{dC} \right]}{\left[\frac{dq_d}{dC} \right]}$$

Avec a : isotherme d'adsorption, d : isotherme de désorption, T_1 : tangente à l'isotherme d'adsorption avec comme pente (dq_a/dC), à $C = C_j$; T_2 : tangente à l'isotherme de désorption avec comme

pente (dq_d/dC), à $C = C_j$.

Le lavage des sols pourrait être complété par des procédés abiotiques ou biologiques, lorsque les études de faisabilité sont encourageantes. Une autre utilisation des surfactants et des solvants à des fins similaires réside dans la technique des bioréacteurs en suspension (Robles-González *et al.*, 2008) comme expliqué ci-dessous. Le mode d'action de surfactants pour désorber et « pseudo »solubiliser des polluants est décrit dans la figure 3.

Figure 3. Mode d'action des surfactants avec une matrice sol et un polluant hydrophobe. Le surfactant est représenté par les bâtons avec des boules blanches (les bâtons représentent les chaînes hydrophobes, les boules blanches, les groupes hydrophiles).



3

$$AEF = \frac{\left[\frac{dq_t}{dC} \right]}{\left[\frac{dq_{t,ref}}{dC} \right]}$$

D'un autre côté, l'efficacité des traitements de lavage ou de désorption peut être évaluée de manière quantitative grâce à l'utilisation d'un facteur d'amélioration de la disponibilité (availability enhancement factor : AEF) défini ci-dessus et dans la **figure 4**.

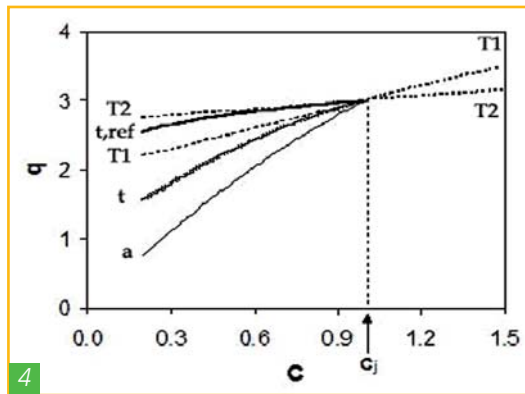


Figure 4 : Interprétation géométrique du facteur d'accroissement de la disponibilité FAD dans le plan q-C.

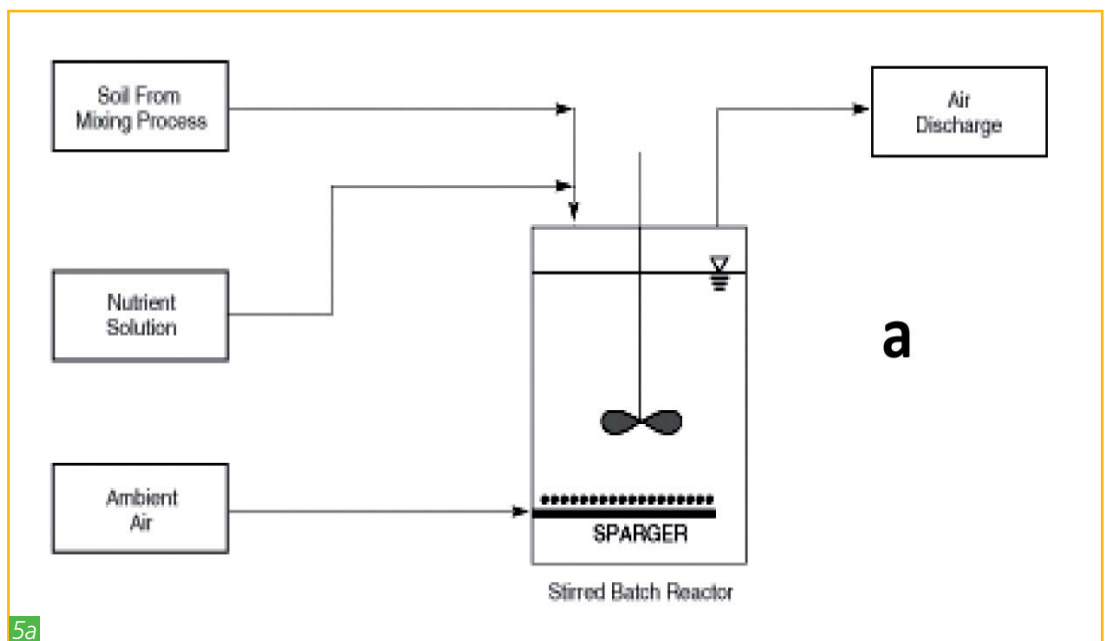
Lorsque $AEF \gg 1$, nous obtenons une indication quantitative que le traitement évalué améliore la disponibilité du polluant par rapport au traitement de référence.

Les symboles de la figure 4 et de l'équation AEF sont les suivants : a: isotherme d'adsorption, t: isotherme de désorption du traitement à évaluer, t,ref: isotherme de désorption du traitement de référence, T₁: tangente au traitement à évaluer avec comme pente (dq_t/dC), à C=C_j; T₂: tangente au traitement de référence avec comme pente (dq_{t,ref}/dC) à C = C_j.

3) LES BIORÉACTEURS (SB) : AVANTAGES POUR LA REMÉDIATION DE SOLS LOURDS CONTAMINÉS PAR DES PESTICIDES HYDROPHOBES

Les bioréacteurs avec sol en suspension constituent l'un des groupes les plus importants de techniques *ad situ* et *ex situ*. Le traitement des sols et des sédiments par ce procédé est devenu l'une des meilleures options de bioremédiation, en conditions contrôlées, des sols contaminés par des polluants récalcitrants (Robles-González *et al.*, 2008). Ils sont bien adaptés pour la remédiation : (i) des boues, des sols et des sédiments contenant de fortes concentrations de contaminants récalcitrants (Zhang *et al.*, 2000) comme par exemple les hydrocarbures aromatiques polynucléaires, le gasoil, les explosifs, les pesticides, les polluants organochlorés (Robles-González *et al.*, 2006 ; Fava *et al.*, 2000) et les boues provenant de l'industrie pétrochimique ; (ii) des sols argileux et stratifiés présentant une faible conductivité hydraulique et une faible perméabilité mais ayant une forte teneur en matière organique ; (iii) des sols situés dans des zones où les conditions environnementales sont défavorables à l'utilisation de processus biologiques *in situ*, comme par exemple, les basses températures qui influent négativement sur les taux de biodégradation ; (iv) des sites contaminés qui nécessitent une courte durée de traitement à cause des pressions réglementaires ou autres.

La **figure 5** présente une description schématique d'un bioréacteur (SB) individuel et d'une



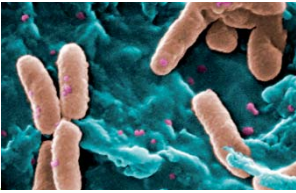
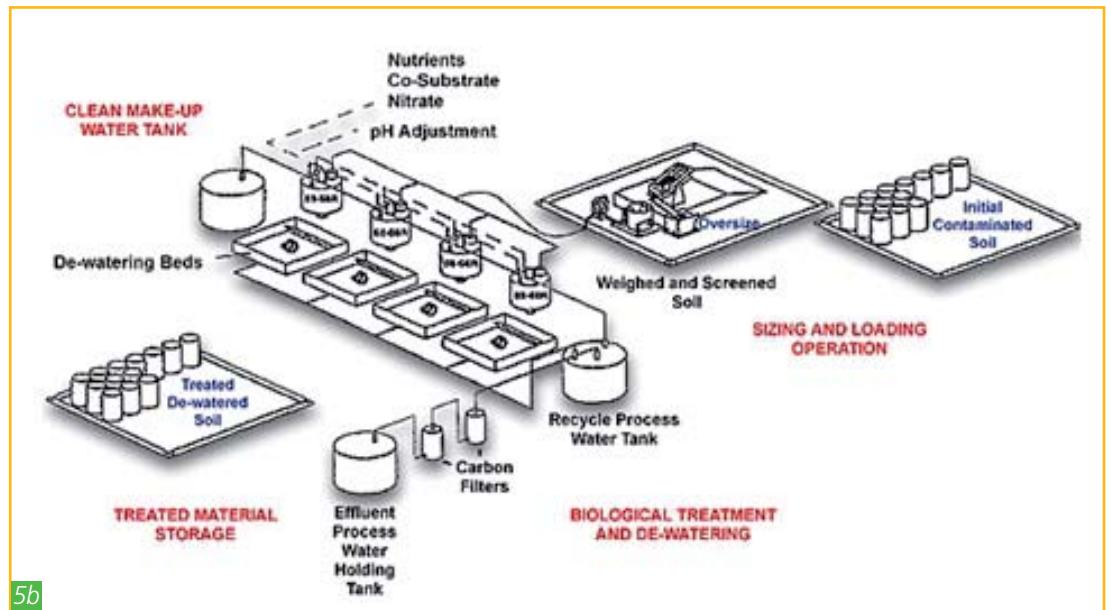


Figure 5. Description schématique des bioréacteurs aérobies avec sol en suspension : (a) bioréacteur (SB) individuel ; (b) vue d'une installation commerciale sur site.



5b

installation commerciale sur site (*ad situ*). Les bioréacteurs en suspension présentent différentes caractéristiques intéressantes. D'une part, le sol est traité par suspension aqueuse, généralement entre 10 et 30% poids/volume et d'autre part, un mélange mécanique ou pneumatique est assuré. Ces spécificités confèrent à leur tour au procédé plusieurs avantages tels que : (i) l'augmentation des taux de transfert de masse et un contact accru entre microorganismes, polluant et nutriments ; (ii) l'amélioration des taux de biodégradation du polluant comparé à la bioremédiation *in situ* ou au traitement en phase solide *ad situ* ; (iii) en corollaire à (i) et (ii), il est possible de diminuer significativement les temps de traitement ; (iv) la possibilité d'employer différents accepteurs d'électron (O_2 , SO_4^{2-} , CO_2 , NO_3^-) ; (v) la maîtrise et l'optimisation de plusieurs paramètres environnementaux comme la température, le pH, etc. ; (vi) l'utilisation plus efficace de la biostimulation et de la bioaugmentation ; (vii) l'augmentation de la désorption du polluant et donc de sa biodisponibilité grâce à l'ajout de surfactants et de solvants (Vidali, 2001 ; Fuller & Manning, 2004 ; Robles-González et al., 2006 ; Yun et al., 2000).

Dans le cadre des bioréacteurs aérés avec sols en suspension, l'accepteur d'électron est l'oxygène. Cependant, comme mis en évidence dans la partie 1 du présent article, cette approche ne paraît pas applicable pour la bioremédiation de la chlordécone. De récentes recherches ont montré que les bioréacteurs (en suspension) non aérobies au même titre que les combinaisons d'accepteurs d'électron (simultanées notée simSB ou séquencées dans le temps seqSB), sont

prometteuses pour la remédiation de contaminants spécifiques toxiques et récalcitrants (tels que les pesticides et composés organochlorés, les composés nitro-organiques, etc.), là où les sols sont riches en sulfate, nitrate ou bicarbonate (Robles-González et al., 2008 ; Camacho-Pérez et al., 2010 a et b). En particulier, notre propre expérience sur la bioremédiation des sols lourds pollués avec du lindane à raison de 100 mg/kg, indique que les seqSB sont plus performants que les simSB. Dans le cas des seq M-A SB (M : méthanogène ; A : Aérobie), nos résultats sont cohérents avec les premières indications données par Mohn & Tiedje (1992) dans leur article sur la déshalogénéation microbienne, avec les résultats de Fogel et al. (1982) et avec ceux de Guiot et al. (1994) sur leurs expérimentations de traitement d'eaux usées, contaminées par un pentachlorophénol, à l'aide de réacteurs méthanogènes anaérobies à lit de boues partiellement aérées en flux ascendant. Il est important de souligner que les données fournies sur les bioréacteurs (SB) intégrant une phase de traitement fongique sont rares tandis que les travaux sur l'utilisation des bactéries déhalorespirantes dans les seqSB sont quasiment inexistantes.

Par ailleurs, le dopage/l'utilisation d'huile de silicone comme solvant organique pour améliorer la désorption du lindane a conduit généralement à l'augmentation de l'élimination du lindane lors d'une incubation à 30°C (Camacho-Pérez et al., 2010 b). Par analogie au lindane, ceci ouvre une voie de recherche intéressante pour la bioremédiation des sols pollués par la chlordécone aux Antilles.

4) PLAN DE RECHERCHE PROPOSÉ

4.1) *Evaluation de modèles de désorption-adsorption et de disponibilité de la chlordécone: surfactants, biosurfactants, solvants*

Une première phase d'expérimentations devra être menée afin de déterminer le coefficient d'hystérèse de la chlordécone sur les sols antillais et d'évaluer les effets des surfactants et des solvants sur la désorption et la disponibilité de la molécule. Ces informations pourront ensuite être utilisées aussi bien pour les études de faisabilité des traitements abiotiques que pour les expérimentations sur les bioréacteurs (en suspension). D'après notre expérience, les surfactants non ioniques et les biosurfactants sont les plus appropriés et constituent donc la priorité, au même titre que l'huile de silicone concernant les solvants.

4.2) *Etudes sur l'élimination de la chlordécone par des procédés abiotiques : le fer à valence zéro (FVZ) pour la déchloration ; l'ozone pour l'ouverture de la cage*

Dans un deuxième temps, les effets du FVZ sur la chlordécone retrouvée dans les eaux de lavage des sols doivent être identifiés. A l'occasion de ces essais, c'est la déchloration de la molécule qui est attendue, non l'ouverture de sa cage. Le rapport de masse chlordécone/FVZ ainsi que la taille des particules de fer vont constituer des variables indépendantes. Il est possible d'intégrer d'autres métaux de valence zéro, soit seuls, soit couplés au FVZ.

En ce qui concerne l'évaluation de l'ozonation sur le lavage des sols, les tests vont être réalisés

lors d'essais en batch (milieu non renouvelé). Le débit d'ozone et la durée de l'opération seront les variables indépendantes. Dans ce cas, c'est l'ouverture du cycle de la molécule de chlordécone grâce aux réactions d'oxydation qui est escomptée. Une déchloration due à l'ozonation est également attendue, bien qu'il soit encore trop tôt pour en mesurer/estimer la portée.

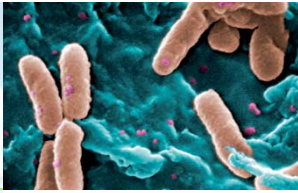
4.3) *Evaluation de la bioremédiation, en bioréacteurs, ayant recours à des accepteurs d'électron en simultané ou en séquence*

La troisième partie du plan de recherche consiste en l'étude de la faisabilité de la remédiation des sols pollués par la chlordécone à l'aide des bioréacteurs (en suspension). Les facteurs ou variables indépendantes à considérer ici sont les suivants :

- Les différentes combinaisons d'accepteurs d'électron : seqM-A (phase A bactérienne), seqM-A (phase A fongique), seqDH-A (phase A bactérienne) où DH (déhalogénéation) est utilisé pour l'étape de bioaugmentation avec des bactéries déhalorespirantes ;
- Les effets du type et des quantités de co-substrats (mélasses, vinasses, saccharose) ;
- Les effets sur la durée de traitement.

4.4) *Etudes sur la possible intégration des techniques abiotiques aux bioréacteurs*

En fonction des résultats obtenus pour les parties 4.2 et 4.3, les procédés intégrant une phase de traitement abiotique suivie d'une étape d'élimination par des voies biologiques pourront être considérés.



Christian Mougín
Directeur de recherche
UR251 - Physico-chimie
et Ecotoxicologie des
Sols d'Agrosystèmes
Contaminés
INRA - Institut National
de la Recherche
Agronomique
Route de Saint-Cyr,
78026 VERSAILLES
Cedex, FRANCE
E-mail :
mougin@versailles.inra.fr

Figure 1 : différents
champignons ligninoly-
tiques dont *Phanero-
chaete chrysosporium*
en erlen, crédit photo C.
Mougín

Evaluation biochimique de la transformation de la chlordécone par l'utilisation de biocatalyseurs fongiques

CONTEXTE: BIOTRANSFORMATION DE LA CHLORDÉCONE

La persistance de la chlordécone, insecticide cyclodiène très fortement chloré, s'explique à la fois par sa forte affinité pour la matière organique du sol mais aussi sa structure chimique particulière, qui la rend récalcitrante à la biodégradation. Depuis les années 80, de nombreuses synthèses bibliographiques (les plus récentes Bath *et al.*, 2007 ; Rubilar *et al.*, 2008) présentent les mécanismes microbiens et fongiques impliqués dans la déshalogénéation et la transformation des produits chimiques chlorés, mais sans aborder le cas spécifique de la chlordécone. Les quelques publications qui traitent de la biodégradation de cet insecticide suggèrent le plus souvent sa transformation en molécules voisines, la monohydro- et la dihydro-chlordécone. Ainsi, il a été montré que, dans des cultures en milieu liquide, des *Pseudomonas* transformaient la chlordécone en ces deux composés (George and Claxton, 1988). Chez l'homme et plusieurs vertébrés, la chlordécone est réduite en chlordécol (Fariss *et al.*, 1980 ; Soine *et al.*, 1983 ; van Velde P.A. *et al.*, 1984). Les métabolites fonctionnalisés peuvent ensuite être conjugués à des composés glucidiques. Si les conditions anaérobies semblent, de façon classique, favorables à l'activité des déshalogénases

(Wohlfarth and Diekert 1997), plusieurs études suggèrent l'intérêt du métabolisme oxydatif, un des processus principaux pouvant se dérouler dans les sols. Cependant, les publications actuelles ne démontrent aucune transformation biologique de la chlordécone dans les sols, quel que soit le type de métabolisme.

Il est donc important de développer de nouvelles recherches en biochimie pour compléter les approches moléculaires (métagénomique du sol...) ou biotechnologiques (mutagénèse aléatoire par « DNA shuffling » de déshalogénases microbiennes. Par ailleurs, les approches biochimiques doivent être développées en fonction des avancées des études génomiques. Plusieurs pistes sont à étudier concernant la transformation biologique de la chlordécone, qui représente à l'heure actuelle un enjeu environnemental et sociétal majeur. Les biocatalyseurs fongiques montrent des potentialités avantageuses dans ce contexte (Mougín *et al.*, 2009).

PROPOSITIONS POUR DE FUTURES PISTES DE RECHERCHE SUR LA TRANSFORMATION DE LA CHLORDÉCONE

1 - Criblage de champignons filamenteux produisant des enzymes ligninolytiques impliquées dans la transformation des xénobiotiques

Une première étape devrait consister à effectuer un criblage de collections fongiques (constituées par exemple de souches disponibles à l'INRA) afin de mettre en évidence de nouvelles potentialités de transformation de la chlordécone par les champignons ligninolytiques (figure 1). Une étude réalisée en milieu de culture liquide (Kennedy *et al.*, 1990) a révélé une faible minéralisation du Mirex (un insecticide parent proche de la chlordécone) en présence du basidiomycète *Phanerochaete chrysosporium*. Un métabolite polaire a également été détecté en culture liquide et dans les



Figure 2 : structure tridimensionnelle de la laccase de *T. versicolor*, ref : Bertrand T., Jolival C., Briozzo P., Caminade E., Joly N., Madzak C. and *Mougin C.* 2002b. Crystal structure of a four-copper laccase complexed with an arylamine: insights into substrate recognition and correlation with kinetics. *Biochemistry* 41:7325-7333.

sols, néanmoins en quantité très faible. De nouveaux développements devraient baser leurs approches sur la déchloration oxydative, éventuellement via une médiation par des enzymes oxydatives impliquées dans la dégradation des substrats ligninolytiques, à savoir les peroxydases, les laccases (**figure 2**)... Cette approche devrait intégrer l'évolution des connais-



sances acquises durant les 20 dernières années dans le domaine des mécanismes d'actions de ces enzymes ligninolytiques (Mougin *et al.*, 2003). Il est important de s'intéresser aux laccases, puissantes oxydases montrant un fort po-

tentiel en termes de traitements catalytiques et biotechnologiques. Comprendre les mécanismes catalytiques impliqués dans la transformation de la chlordécone pourrait permettre le développement de nouvelles stratégies, intégrant l'évolution des connaissances et l'optimisation de l'usage des enzymes par une approche multidisciplinaire destinée à regrouper différents partenaires aux compétences complémentaires.

Outre les enzymes ligninolytiques classiquement utilisées (peroxydases, laccases), les cellobioses déshydrogénases, capables de produire des radicaux réactifs contribuant à la transformation des polluants (Cameron and Aust, 1999), devraient être étudiées plus en détail.

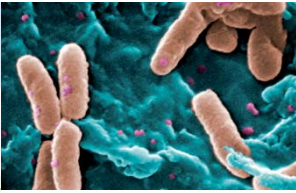
D'une manière générale, les champignons filamenteux sont faciles à produire. Nous maîtrisons également plusieurs protocoles pour leur inoculation dans les sols. Une méthode efficace implique l'utilisation d'inocula formés de granulés lignino-cellulosiques (**figure 3**) colonisés par les champignons (Rama *et al.*, 2001).

2 - Criblage de champignons produisant des enzymes induites par l'exposition à la chlordécone

Dans cette seconde approche, les souches fongiques pourraient être criblées sans a priori afin de mettre en évidence des protéines/systèmes enzymatiques spécifiquement sécrétés/induits durant le développement fongique en présence de chlordécone. Ces souches peuvent être soit isolées de sols pollués, soit sélectionnées dans les



Figure 3 : *Trametes versicolor* colonisant des granulés lignino-cellulosiques pour inoculation de sol, crédit photo C. Mougin



collections et exposées à la chlordécone. En raison de la faible biodisponibilité de la chlordécone, il est probable que sa transformation dans les sols implique des enzymes exocellulaires. Les protéines extracellulaires présentes dans le milieu des cultures seront analysées. Cette stratégie devrait permettre l'identification de protéines actuellement inconnues, mais peut-être capables de transformer l'insecticide. Cette approche devrait bénéficier des recherches actuelles dans les domaines de la sécrétomique fongique (électrophorèse en 2D) et de la protéomique (spectroscopie de masse).

3 - Criblage pour les autres biocatalyseurs impliqués dans la déchlorination chimique

Des conditions catalytiques modérées pourraient permettre la déchlorination et la dégradation plus complète de la chlordécone. L'utilisation de vitamines comme biocatalyseurs (hémoprotéines, porphyrines et corrines) peut être intéressante. Cette approche a été appliquée avec succès dans le passé pour la dégradation du lindane, insecticide organochloré (Marks *et al.*, 1989; Mougin *et al.*, 1996). Schrauzer and Katz ont montré en 1978 l'intérêt de la vitamine B₁₂ comme catalyseur pour la déchlorination du Mirex et de la chlordécone. La réaction conduit à la fragmentation des organochlorés et à la formation d'organo-cobalamine. Cette approche, encore peu étudiée en détails, mérite d'être complétée et adaptée aux conditions environnementales rencontrées dans les sols. Dans un premier temps, des catalyseurs disponibles dans

le commerce seront utilisés. Dans un second temps, la présence de biocatalyseurs pertinents sera évaluée parmi les souches fongiques.

La vitamine B₁₂ a également été impliquée dans le complexe enzymatique «CO déshydrogénase» de l'archaebactérie méthanogène *Methanosarcina thermophila*, décrite comme décomposant la chlordécone (Jablonski *et al.*, 1996).

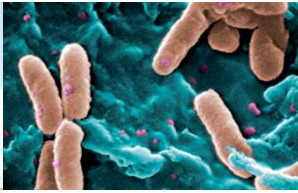
Dans le cas des enzymes ligninolytiques et d'autres protéines, il sera nécessaire de développer un procédé pour faciliter leur utilisation et assurer leur stabilité. Encapsulation (billes d'alginate...) ou immobilisation (membranes greffées...) sont deux voies de développement possibles (Jolival *et al.*, 2000).

4 - Identification des produits de la transformation et évaluation de leur écotoxicité

Les expérimentations précédemment citées sont réalisées en milieu liquide, ce qui permet la collecte, la purification et l'identification des produits de transformation. Cette identification requiert l'utilisation de la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse.

Les produits de transformation seront purifiés et concentrés (si possible synthétisés par des chimistes organiciens) et utilisés pour doper des Ecosystèmes Terrestres Modèles (cosmes). Ces dispositifs expérimentaux facilitent l'évaluation de l'écotoxicité des composés chimiques sur les vers de terre ou sur l'activité enzymatique globale du sol (Igel-Egalon *et al.*, in press).





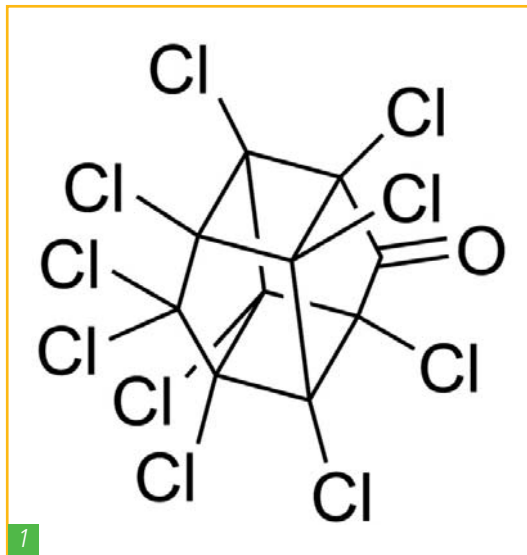
M. Devers, E. Topp¹,
N. Rouard et
F. Martin-Laurent

INRA, Université
de Bourgogne, UMR
Microbiologie du Sol
et de l'Environnement,
17 rue Sully, BP 86510,
21065 Dijon Cedex.
¹Agriculture and
Agri-Food Canada,
1391 Sandford Street,
London, Ontario
Canada N5V 4T3
fabrice.martin@dijon.inra.fr

Figure 1: structure
chimique de
la chlordécone.

La biodégradation de la chlordécone est-elle impossible ?

L'insecticide cyclodiène chlordécone (CLD) (kepone; 1, 1a, 3, 3a, 4, 5, 5a, 5b, 6-Dechlorooctahydro-1, 3, 4-metheno-2H-cyclobuta[cd]pentalen-2-one; (**Figure 1**) est connu pour être très persistant dans les différents compartiments de l'environnement. Cet insecticide hydrophobe s'adsorbe facilement sur les composants du sol et il est sujet à la bioaccumulation et biomagnification dans différents organismes vivants. Pour ces raisons, il a été classé comme Polluant Organique Persistant (POP) d'après la convention de Stockholm. Cet insecticide a été utilisé dans les Antilles françaises pendant 18 ans, au cours de deux périodes [(i) de 1972-1978 (nom commercial : Kepone) et (ii) de 1982-1993 (nom commercial : Curlone)], afin de lutter contre le charançon du bananier *Cosmopolites sorditus*. En raison de son utilisation continue sur ces deux périodes la chlordécone est un contaminant majeur des sols en Martinique et en Guadeloupe.



Cabidoche et al. (2009) rapportent le développement d'un modèle simple de lessivage basé sur des cinétiques de désorption de premier ordre, prenant en compte les stocks de carbone organique du sol (SOC) et le coefficient de partage entre la chlordécone adsorbée sur le carbone du sol et celle présente dans la solution du sol (Koc) comme paramètres d'entrée. Cabidoche et al. (2009) montrent que ce modèle explique les teneurs en chlordécone quantifiées dans les sols contaminés des Antilles. Il suggère

que la pollution par la chlordécone devrait durer plusieurs décades dans les nitisols, siècles dans les ferralsols et milliers d'années dans les andosols. L'érosion des sols est le vecteur principal du transfert de la chlordécone vers les ressources en eaux adjacentes. Ce processus naturel représente une source considérable de diffusion de la pollution à l'échelle du paysage depuis les bananeraies vers les ressources en eaux douces (rivière) et marine (estuaire). En raison de son fort potentiel de biomagnification, la contamination des sols par la chlordécone a conduit à la contamination des écosystèmes aquatiques et des cultures. En raison des effets endocriniens, carcinogènes et tératogènes liés à une exposition aiguë ou chronique, la chlordécone représente un risque à long terme pour la faune et l'homme. Le transfert avéré de la chlordécone des sols contaminés vers les cultures compromet l'utilisation de 20 à 30 000 hectares de terre à fort potentiel agricole précédemment utilisée pour la production de bananes. Cette situation est critique et potentiellement catastrophique pour les Antilles, en conséquence, il est urgent de traiter cette pollution qui diffuse depuis les agrosystèmes vers les différentes composantes de l'environnement.

Toute stratégie visant à décontaminer les sols pollués par la chlordécone devra recourir à des méthodes *in situ*, puisque la surface contaminée est trop étendue pour entreprendre un traitement *ex situ* qui serait bien trop onéreux. Néanmoins, il pourrait être envisagé qu'une zone critique, susceptible d'affecter la qualité des ressources en eaux ou la santé humaine et animale, identifiée pour sa contamination élevée par la chlordécone soit traitée *ex situ*. Bien que le "Plan d'action chlordécone en Martinique et en Guadeloupe 2008-2010" mis en place par la "Direction Générale de la Santé, Coordination Interministérielle Chlordécone" affirmait que, en l'état actuel des connaissances, une bioremédiation microbienne n'est probablement pas réalisable, cet article explorera la possibilité de nouvelles avancées concernant cette stratégie de remédiation à la pollution par la chlordécone dans le contexte des Antilles françaises.

Biodégradation de la chlordécone

De nombreux xénobiotiques, dont les pesticides, sont dégradés par la microflore du sol. L'exposi-

tion répétée aux xénobiotiques conduit à l'adaptation génétique de la communauté microbienne améliorant l'efficacité de la biodégradation microbienne. La chlordécone présentant une faible solubilité dans l'eau, une grande aptitude à s'adsorber sur la matière organique du sol et une forte affinité pour les matrices lipidiques, elle est faiblement biodisponible pour les micro-organismes du sol. En outre, sa structure chimique lui confère une stabilité stérique importante en raison de la présence des atomes de chlore qui facilite la délocalisation des électrons, limitant fortement les possibilités d'oxydation des atomes de carbone et en conséquence, rendant résistante la chlordécone à la biodégradation dans des conditions anaérobies.

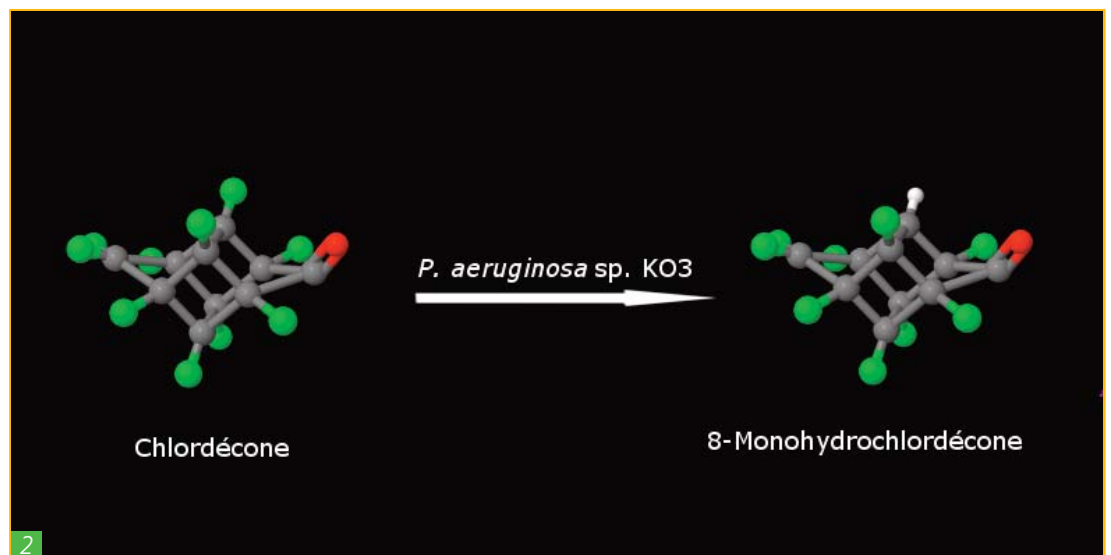
Jusqu'à présent, il existe peu d'études faisant état de la biodégradation du képone. Orndorff et Colwell (1980) rapportent l'isolement d'une souche microbienne, *Pseudomonas* sp. KO3, obtenue à partir d'une culture mixte obtenue par enrichissement en aérobiose préparée à partir des boues d'eaux usées d'une lagune. Cette souche microbienne est capable de transformer dans des conditions aérobies le Képone, principalement en monohydro-képone et, dans une moindre mesure, en dihydro-képone (Figure 2). Récemment, Cabidoche et al. (2009) ont suggéré que cette étude souffrait d'un manque de données concernant la caractérisation de la pureté de la képone utilisée dans cette étude et, notamment la teneur initiale de la chlordécone en mono-hydro- et di-hydro-chlordécone, métabolites connus pour contaminer la képone, n'est pas rapportée. Ce manque affaiblit par conséquent les conclusions de cette étude puisque des deux métabolites observés ici pourraient dériver

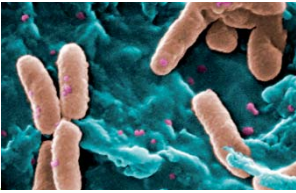
d'une chlorination incomplète de la molécule durant le processus de fabrication et non pas d'un processus de biodégradation.

D'après Cabidoche et al. (2009), l'étude de George et Claxton (1988) rapportant la dégradation de la chlordécone par trois souches de *Pseudomonas* spp., souffre du même point faible, jetant un doute sur la conclusion selon laquelle la chlordécone est sensible à la dégradation aérobie. Jablonski et al. (1996) rapportent la transformation de la chlordécone par une culture de *Methanosarcina thermophila* conduite sur acétate. En utilisant de la chlordécone uniformément marquée au ^{14}C , ils ont montré que jusqu'à 86 % de la chlordécone étaient dégradés en 10 jours, conduisant à l'accumulation de métabolites polaires et apolaires détectés en utilisant la chromatographie sur couche mince (TLC). Bien que les mécanismes et les métabolites de la transformation de la chlordécone par *M. thermophila* n'aient pas tous été complètement identifiés, Jablonski et al. (1996) suggèrent que des bactéries méthanogènes producteurs de méthane cultivés sur acétate en anaérobiose sont capables de réaliser une déchlorination réductive de la chlordécone en utilisant le co-facteur enzymatique de type III et aussi possiblement le co-facteur F430.

La mise en évidence d'une possible déchlorination microbienne réductive en condition anaérobiose, utilisant la chlordécone comme accepteur final d'électron, suggère qu'une stratégie de bioremédiation en deux étapes, analogue à celle utilisée pour les congénères du PCB à haut poids moléculaire, pourrait être applicable. C'est-à-dire que, dans un premier temps, la déchlorination réductive des PCBs à haut poids moléculaire est effectuée dans des conditions très réduc-

Figure 2. Transformation de la chlordécone en mono-hydro-chlordécone par *Pseudomonas aeruginosa* sp. KO3 (modifié d'après Orndorff and Colwell 1980)





trices et, dans un second temps, les congénères les moins chlorés, plus labiles, sont minéralisés en condition aérobie (voir Furukawa and Fujihara (2008), Field and Sierra-Alvarez (2008)). Par conséquent, on peut faire l'hypothèse que, comme pour les PCBs, la transformation initiale de la chlordécone pourrait être réalisée dans des conditions anaérobies et/ou réductrices puis être finalisée dans des conditions aérobies.

Perspectives

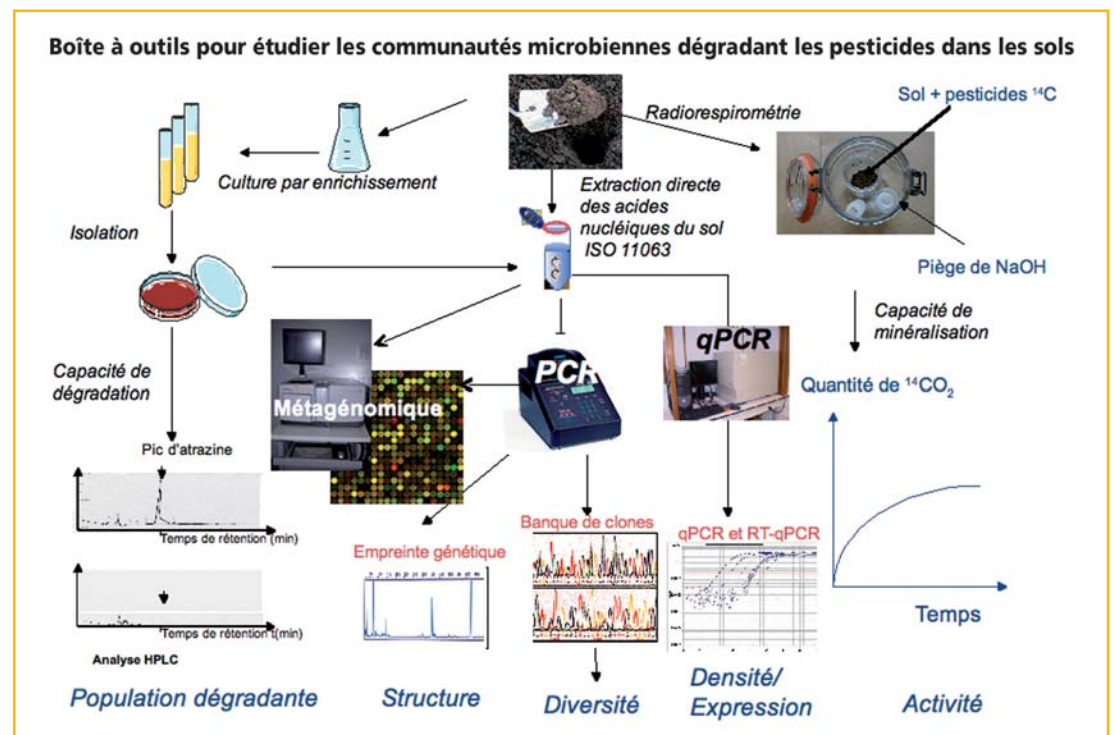
A la lumière de ces connaissances limitées concernant la biodégradation microbienne de la chlordécone, nous ne savons toujours pas si la biodégradation de la chlordécone se produit dans les sols contaminés des Antilles. Afin de tenter de répondre à cette question plusieurs perspectives pourraient être envisagées.

La première viserait à développer de nouveaux outils de détection de la chlordécone dans les sols afin de rechercher une possible signature de sa biodégradation. Récemment, la teneur du sol en chlordécone a été mesurée par spectroscopie proche infra-rouge (NIRS), une méthode efficace en termes de coût et de temps pour caractériser la contamination du sol par la chlordécone (Brunet et al. 2009). L'utilisation d'outils isotopiques reposant sur l'utilisation d'isotope stable (^{13}C notamment), pourrait offrir de nouvelles perspectives pour étudier la biodégradation abiotique et/ou biotique de la chlordécone dans les sols.

La seconde viserait à rechercher les communautés- et les fonctions microbiennes éventuellement impliquées dans la transformation de la chlordécone. Dans ce contexte, on pourrait évaluer si la contamination des Antilles par la chlordécone a exercé une pression de sélection suffisante pour conduire à l'apparition de populations microbiennes capables de le transformer. Pour explorer cette piste de recherche, la capacité des communautés microbiennes de différentes matrices environnementales contaminées (i.e. sol, eau et sédiments) à dégrader la chlordécone ^{14}C pourrait être évaluée dans des conditions contrôlées au laboratoire.

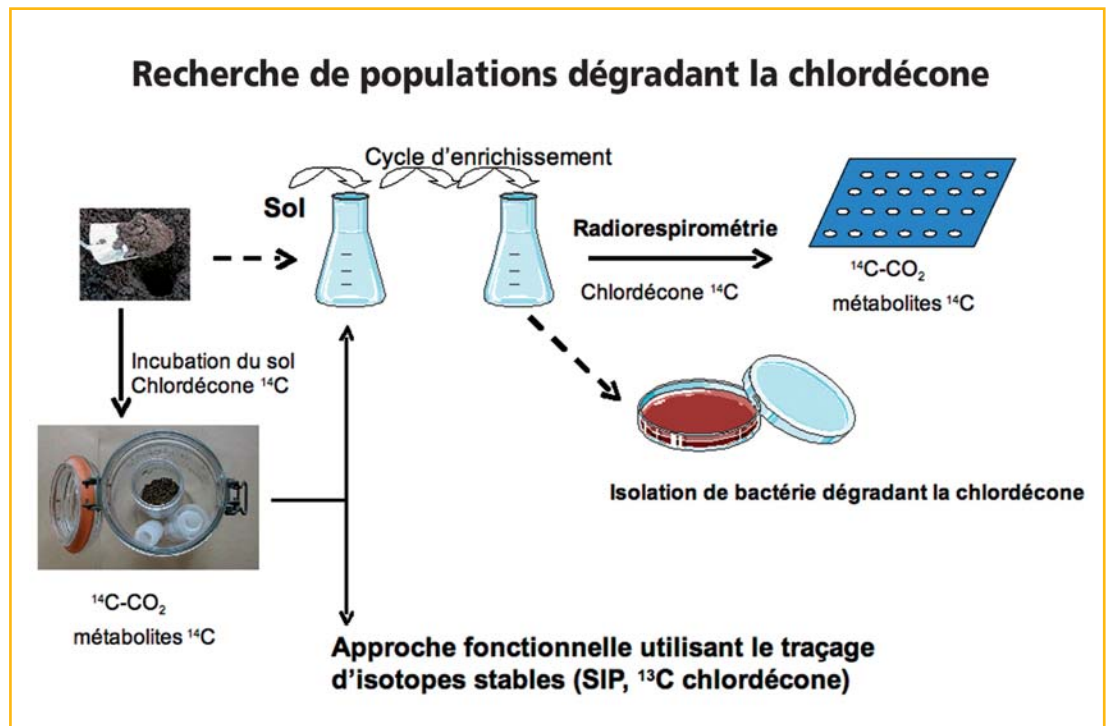
De plus, des cultures microbiennes par enrichissement conduites en présence de chlordécone de ces échantillons pourraient être réalisées dans des conditions contrôlées afin de rechercher des consortiums microbiens aptes à dégrader la chlordécone et finalement, pouvoir isoler des souches pures le dégradant.

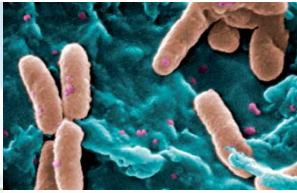
Outre les approches Pasteuriennes classiques, reposant sur la culture des microorganismes du sol, limitées par la faible cultivabilité des microorganismes du sol (de 0.1 à 10 % des microorganismes du sol sont cultivables), les techniques moléculaires de pointe comme le traçage d'isotope stable (SIP), reposant sur l'utilisation de chlordécone marquée au ^{13}C , pourraient fournir une preuve additionnelle de l'existence du processus de dégradation microbienne pour la CLD. Cependant, on notera



qu'une des limitations principales de cette approche est qu'elle nécessite de purifier des acides nucléiques enrichis en ^{13}C . Si toutefois, ce pré-requis pouvait être atteint, ce qu'il reste à démontrer à ce jour, il ne pourrait l'être que pour les échantillons de sols présentant une forte activité de dégradation de la chlordécone. Si cela était observé, alors l'approche SIP offrirait alors une belle opportunité pour (i) identifier de nouveaux gènes codant des enzymes impliquées dans la dégradation et (ii) fournir des marqueurs moléculaires pour suivre la capacité de biodégradation de la chlordécone des différents compartiments de l'environnement en utilisant une approche qPCR (Amplification en Chaîne par Polymérase quantitative). En outre,

les derniers développements en métagénomique et bioinformatique offrent de nouvelles perspectives pour les technologies de bioremédiation. Une approche bioinformatique visant à cribler les bases de données hébergées par GenBank à la recherche de séquences de déhalogénases pourrait aider à sélectionner des souches microbiennes connues capables de dégrader des composés chlorés. Des expérimentations *in vitro* d'évolution avec des souches présentant une activité déhalogénase maintenues sous la pression sélective de la chlordécone pourraient ensuite être initiées pour favoriser la sélection de souche dégradant efficacement la chlordécone.





Stéphane Pesce
Cemagref, UR MALY,
3bis Quai Chauveau -
CP 220, 69336 Lyon,
France
stephane.pesce@cemagref.fr

Biodégradation et bioremédiation de la chlordécone – Approches de recherche possibles

Etant donné ses propriétés chimiques, la chlordécone n'est pas facilement biodégradable dans l'environnement. Le manque d'informations à propos de la biodégradation de la chlordécone a récemment été souligné, notamment concernant sa biodégradabilité dans les sols et les eaux. Il semble donc nécessaire d'acquérir des connaissances concernant les processus de biodégradation de la chlordécone afin de développer des stratégies de bioremédiation des sols et des écosystèmes contaminés.

1. IDENTIFICATION DES MICRO-ORGANISMES CAPABLES DE DÉGRADER LA CHLORDÉCONE

Les processus de bioremédiation visent à améliorer le taux de dégradation microbienne naturelle des contaminants. Ceci peut être réalisé en enrichissant les milieux pollués avec des microorganismes possédant des caractéristiques spécifiques leur permettant de dégrader (même partiellement) le contaminant ciblé. Dans les années 80, deux travaux ont décrit la capacité de certaines souches de *Pseudomonas* à réaliser une déchlorination partielle de la chlordécone. Néanmoins, les taux de biotransformation étaient très limités et les résultats décrits doivent être examinés avec précaution. Il a également été montré qu'une bactérie thermophile (*Methanosarcina thermophila*) transformait du Képone uniformément marqué au $[^{14}\text{C}]$ en produits polaires et apolaires avec un taux de dégradation de 86% de la Kepone durant les 10 premiers jours.

Cependant, aucune souche bactérienne ou fongique, capable de minéraliser la chlordécone, seule ou en consortium n'a été décrite actuellement.

1.1. Cultures d'enrichissement

Une première approche envisageable pour évaluer les voies de biodégradation de la chlordécone pourrait être de développer des cultures microbiennes (microorganismes isolés ou consortia microbiens) en utilisant des procédures conventionnelles d'enrichissement. Les précédentes études évaluant la biodégradation (ou biotransformation) d'autres organochlorés persistants ont montré que les processus aérobies et anaérobies devaient être pris en compte aussi bien

pour les organismes bactériens que fongiques. Une grande variété de milieux de culture devrait être testée afin de limiter, autant que possible, le biais dû aux nombreux microorganismes non cultivables en l'état actuel des connaissances. Pour augmenter l'efficacité d'une telle approche, les cultures d'enrichissement devraient être réalisées avec des communautés issues de sols et sédiments chroniquement exposés à la chlordécone. L'utilisation d'analogues structuraux de la chlordécone pourrait éventuellement représenter une alternative utile pour l'isolement de microorganismes capables de dégrader ce pesticide, comme cela a été montré avec d'autres composés récalcitrants. Néanmoins, il doit être noté que les cultures d'enrichissement sont fortement chronophages et ne s'avèrent pas toujours efficaces.

1.2. Utilisation de techniques moléculaires

Comme de nombreux microorganismes environnementaux ne peuvent pas encore être cultivés, l'application de techniques moléculaires, qui permettent de s'affranchir des étapes de culture, offre des opportunités pour étudier les populations impliquées dans les processus de dégradation au sein de communautés microbiennes complexes. Parmi les diverses méthodologies disponibles, l'utilisation des techniques de traçage d'isotopes stables (SIP) semble particulièrement prometteuse pour identifier des microorganismes potentiellement responsables des processus de dégradation (voir par exemple, articles). Cette approche a été appliquée avec succès pour identifier des bactéries capables de métaboliser les biphenyls dans les sols contaminés par les PCB. Néanmoins, l'utilisation du SIP dans le cadre des études de la biodégradation de pesticides n'est pas encore très répandue, tout particulièrement dans le cas de composés complexes comme la chlordécone. Cela est probablement dû aux limitations méthodologiques inhérentes, telles que l'incorporation insuffisante des isotopes dans les cellules microbiennes du fait de la faible proportion d'individus capables de dégrader au sein de la communauté.

1.3. Criblage de microorganismes dégradants connus

Plusieurs travaux ont décrit la capacité de souches microbiennes et fongiques à dégrader

divers composés organochlorés, du moins partiellement (par exemple, articles). Il serait donc intéressant de tester la faisabilité de l'utilisation de ces microorganismes pour la biodégradation de la chlordécone. Si l'une des principales limites de cette méthode peut résider dans la difficulté d'obtenir les souches décrites, la connaissance concernant des caractéristiques des souches dégradantes précédemment isolées et décrites peut offrir des informations utiles pour tester la biodégradation de la molécule (par exemple : le type de milieu de culture, la température d'incubation...). Ce type d'approche a donc été appliqué avec succès pour tester la dégradabilité de différents pesticides organochlorés en utilisant des cultures de *Pseudomonas fluorescens*. Malheureusement, les auteurs n'ont pas considéré la chlordécone (ni son analogue le Mirex) dans leur recherche (communication personnelle).

1.4. Utilisation de boues granulaires anaérobies

Des composés chlorés sont souvent retrouvés dans les eaux usées et l'aptitude des boues anaérobies à transformer ces composés est importante. Il est clair que les bactéries anaérobies en culture mixte sont capables de déchlorer une large gamme de composés. Par exemple, des boues granulaires méthanogéniques se sont révélées capable de déchlorer des insecticides cyclodiènes. De plus, outre l'apport de microorganismes dotés de propriétés de biodégradation, l'apport de boues granulaires peut également modifier les conditions physico-chimiques et contribuer à les rendre plus favorables à la déchlorination microbienne. Il serait donc intéressant de tester des communautés anaérobies issues de boues de différentes origines pour leur capacité à dégrader la chlordécone.

2. APPROCHE FONCTIONNELLE

Des informations concernant plus spécifiquement le potentiel de biodégradation peuvent être obtenues en examinant les gènes fonctionnels codant pour les enzymes clés des voies de dégradation. Un pré-requis essentiel afin de pouvoir employer cette approche est la connaissance des voies de dégradation et des gènes impliqués. Etant donné la structure de la chlordécone et les connaissances concernant les voies de dégradation des autres organochlorés, il semblerait pertinent de cibler, en premier lieu, des gènes fonctionnels connus, impliqués dans l'activité déshalogénase. Il a également été montré qu'un complexe enzymatique à fonction déshydrogénase isolé à partir de *Methanosarcina thermophila* catalyse la conversion de

Képone en produits polaires et apolaires. Des essais pour identifier de nouveaux gènes de dégradation devraient également avoir lieu par typage génomique et métagénomique de souches ou communautés microbiennes dégradantes, respectivement obtenues à partir des approches décrites ci-dessus (identification des microorganismes ou communautés microbiennes capables de dégrader la chlordécone). En cas de succès dans l'identification de gènes encodant des enzymes impliquées dans la biodégradation de la chlordécone, les études pourraient cibler l'ARN afin d'évaluer les niveaux d'expression des gènes et de déterminer la relation entre les conditions environnementales et l'activité *in situ* des dégradants. Néanmoins, bien que cette technique soit relativement simple dans le cas de cultures de cellules, elle reste assez délicate à mettre en œuvre lorsqu'on considère des communautés microbiennes dans des environnements naturels.

3. OPTIMISATION DE LA BIODEGRADATION DE LA CHLORDÉCONE ET APPLICATION DANS UN BUT DE BIOREMEDIATION

La dégradation microbienne ne dépend pas seulement de la présence de microbes, possédant les enzymes appropriées mais aussi d'une large gamme de paramètres environnementaux. Un facteur de réussite crucial dans une optique de bioremédiation est la capacité effective de microorganismes dotés potentiellement de capacités de biodégradation, à effectivement dégrader le composé dans des sols et sédiments contaminés. Il est donc important d'identifier les voies possibles d'amélioration de leur activité de dégradation.

Une vue d'ensemble des facteurs affectant la biodégradation est déjà bien décrite [Lovely, 2003]. Certains de ces facteurs devraient donc être testés dans des simulations expérimentales afin de définir des stratégies de bioremédiation. Etant donné la forte hydrophobie de la chlordécone et son affinité pour la matière organique, une attention particulière pourrait être portée à sa biodisponibilité et ensuite à son accessibilité pour sa dégradation. Il serait également intéressant de conduire des expérimentations visant à favoriser la biodégradation dans les sols et sédiments contaminés, en combinant des techniques de bioaugmentation (avec des souches, consortia et communautés dégradants identifiées) et de biostimulation, en ajoutant à

l'environnement des nutriments et/ou des substrats donneurs d'électrons.

Pour pouvoir appliquer la bioremédiation à des sites pollués, il est également nécessaire de se focaliser, non seulement sur la disparition de la chlordécone, mais aussi sur la formation des métabolites (identification et évaluation de la toxicité) qui pourraient être plus toxiques que leur molécule mère ; ceci dans le but de définir l'impact environnemental réel de l'atténuation des concentrations en chlordécone.

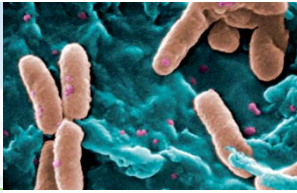
4. CONCLUSIONS

Les recherches futures relatives à la biodégradati-

on de la chlordécone devraient s'intéresser à la fois aux aspects fondamentaux et appliqués du sujet. La bioremédiation est potentiellement un outil important pour l'atténuation de la chlordécone dans l'environnement mais il est nécessaire d'envisager le changement d'échelle entre laboratoire et conditions réelles. Il semble notamment nécessaire d'acquérir une bonne connaissance des processus relatifs à la biodégradation de la chlordécone (identification et toxicité des produits de dégradation, voies métaboliques, biochimie...) avant de mettre en œuvre des processus de bioremédiation à grande échelle.







Wafa Achouak
LEMiRE, Laboratoire
d'Ecologie Microbienne
de la Rhizosphère
et d'Environnements
extrêmes
UMR 6191
CNRS-CEA-Aix-Marseille
Univ. Service de Biologie
Végétale et Microbiologie
Environnementales/
iBEB/DSVCEA
Cadarache
13108 Saint-Paul
Lez Durance, France
e-mail :
wafa.achouak@cea.fr

Figure 1. Devenir de la pollution par la chlordécone des couches 0-30 cm des différents types de sols, obtenu par extrapolation du modèle WISORCH (d'après Cabidoche et al, 2009).

Les sols sont supposés avoir reçu 3 kg de chlordécone par hectare et par an de 1972 à 1978 et de 1982 à 1993, et avoir été labourés sur une profondeur de 60 cm. Les deux courbes de chaque sol définissent l'intervalle d'incertitude du modèle. Les sols sont considérés comme dépollués lorsque la limite de quantification est atteinte (0.01 mg kg⁻¹). La pollution est considérée comme non contraignante dès lors qu'elle est suffisamment abaissée pour autoriser la récolte d'organes végétaux ne dépassant pas la limite maximale de résidu (LMR).

Les paramètres teneur en carbone organique (g kg⁻¹) et pluviométrie annuelle (m) sont respectivement : 48 et 4 pour les andosols, 21 et 3 pour les ferralsols, 19 et 2.5 pour les nitisols.

Devenir de la chlordécone dans l'environnement

La chlordécone, un organochloré persistant dans l'environnement utilisé intensivement en culture de bananes aux Antilles françaises jusqu'en 1993, a pollué de façon durable les sols et contaminé les denrées alimentaires. Cette molécule a été détectée dans l'air, les eaux de surface, le sol, les sédiments, les organismes aquatiques ainsi que les denrées alimentaires. La chlordécone est très lipophile et possède donc un fort potentiel de bioconcentration. Elle s'est déjà bioaccumulée dans la chaîne alimentaire aquatique quasi sans dégradation par les organismes exposés. De plus, elle est facilement adsorbée sur les matériaux particuliers dans l'eau et finalement se dépose dans les sédiments (EPA 1978; Lunsford et al. 1987). Une fois adsorbée sur les sédiments, la chlordécone est relativement peu mobile dans les conditions de pH (7-8) et de salinité (0.06-19.5 %) normalement rencontrées dans un estuaire. La solubilité de la chlordécone dans l'eau est faible (1-3 mg/L) et la contamination est plus susceptible d'être associée aux matières en suspension dans l'eau qu'à l'eau elle-même.

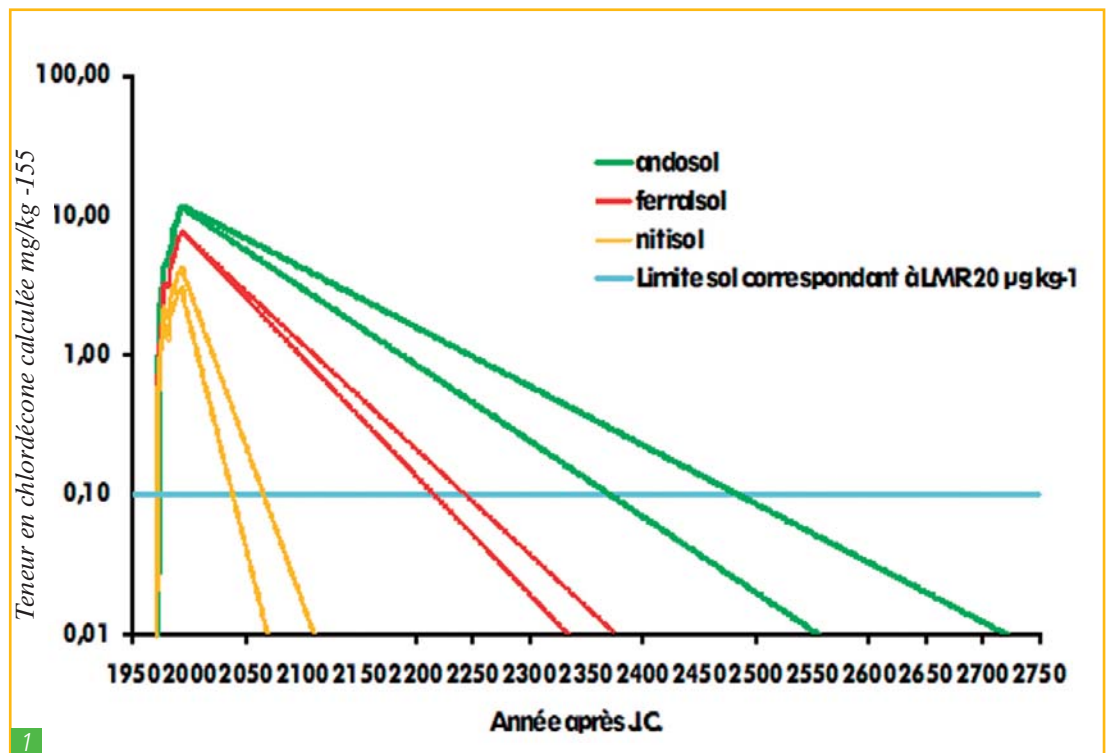
La chlordécone se lie fortement aux particules de sol et à la matière organique et peut rester dans les sols des années (Cabidoche et al 2009). Liée à un sol riche en matière organique, la chlordécone est très peu mobile. En conséquence, la décontamination naturelle du sol (figure 1) prendra plusieurs décennies pour les

nitisols, plusieurs siècles pour les ferralsols et plus d'un demi millénaire pour les andosols (Cabidoche et al 2009), bien qu'une partie des résidus de chlordécone puissent atteindre les eaux de surface via le ruissellement.

Les analyses de sols contaminés par la chlordécone prélevés à proximité de l'usine de production de la chlordécone ont montré une dégradation photolytique du composé générant des monohydro-isomères de chlordécone en faible quantité (Borsetti and Roach 1978). L'absorption de la chlordécone du sol par les plantes via les racines et la volatilisation via les feuilles se sont avérées négligeables dans le cadre d'un essai de laboratoire en système clos utilisant des semences d'orge. Aucune information sur des essais aux champs sur l'absorption de la chlordécone par les plantes n'a été trouvée.

BIODÉGRADATION DE LA CHLORDÉCONE

La chlordécone, comme la plupart des insecticides organochlorés, est très persistante dans l'environnement et a été détectée aussi bien dans le sol que dans l'environnement aquatique. Bien que les microorganismes soient connus pour jouer un rôle important dans le métabolisme des insecticides organochlorés, la persistance de la chlordécone dans le sol et l'eau pour



de très longues périodes, indique la forte résistance d'un tel composé à la dégradation bactérienne. Soit les enzymes nécessaires à la dégradation de la chlordécone ne sont pas disponibles, soit la formation de complexes de chlordécone avec des particules de l'environnement et d'autres composés la rendent inaccessible à la dégradation bactérienne.

Bien que l'on s'attende à ce que le premier processus de dégradation de la chlordécone dans le sol ou les sédiments soit une biodégradation anaérobie, aucune preuve de dégradation microbienne n'a été détectée lors de l'exposition de la chlordécone à des hydrosols d'un réservoir contaminé par la chlordécone (Bailey Creek) durant 56 jours, que ce soit sous conditions anaérobies ou aérobies (Huckins et al. 1982). Cependant, il a été montré que trois espèces de *Pseudomonas*, isolées d'échantillons de sol auxquels de la chlordécone a été ajoutée (1 mg/ml), utilisent la chlordécone comme unique source de carbone avec une dégradation quantifiable (67-84 %) en 14 jours. Parmi les produits de dégradation de la chlordécone, seules l'hydrochlordécone et la dihydrochlordécone ont été identifiées (George and Claxton 1988; George et al. 1986).

Les bactéries issues des sédiments et des boues de traitement des eaux usées, essentiellement *Pseudomonas aeruginosa* (figure 2) souche KO3, ont été capables de dégrader en 8 semaines en

conditions aérobies la chlordécone de 10-14 % en monohydrochlordécone et en plus faible proportion en dihydrochlordécone. Aucune des souches bactériennes n'a été capable d'utiliser la chlordécone comme seule source de carbone ; par conséquent, le co-métabolisme apparaît être le seul processus de dégradation. Une minéralisation complète de la chlordécone par des bactéries est peu probable (Omdorff and Colwell 1980). Des concentrations en chlordécone supérieures à 0.2 mg/L sont susceptibles d'inhiber l'activité microbienne, tandis que des concentrations inférieures à 0.01 mg/L n'ont pas d'effet sur le comptage cellulaire ou l'absorption d'acides aminés. Dans les sédiments de la James River, les bactéries n'ont pas produit de concentrations significatives en métabolites de la chlordécone (Colwell et al. 1981). La dégradation de la chlordécone dans un écosystème terrestre a été étudiée en appliquant le composé sur un sol et en y cultivant des plantes puis en déterminant la quantité de chlordécone dans chaque compartiment après une semaine. Durant ce laps de temps, seul 0.1 % de la chlordécone appliquée (2 mg/kg) a été décomposé en dioxyde de carbone du sol et 0.3 mg/kg (approximativement 15 % de la quantité appliquée) se sont accumulés dans les plants d'orge. Moins de 10 % de la chlordécone appliquée ont été dégradés dans le sol ou transformés par les plants d'orge ; d'autre part, il n'y a pas eu de

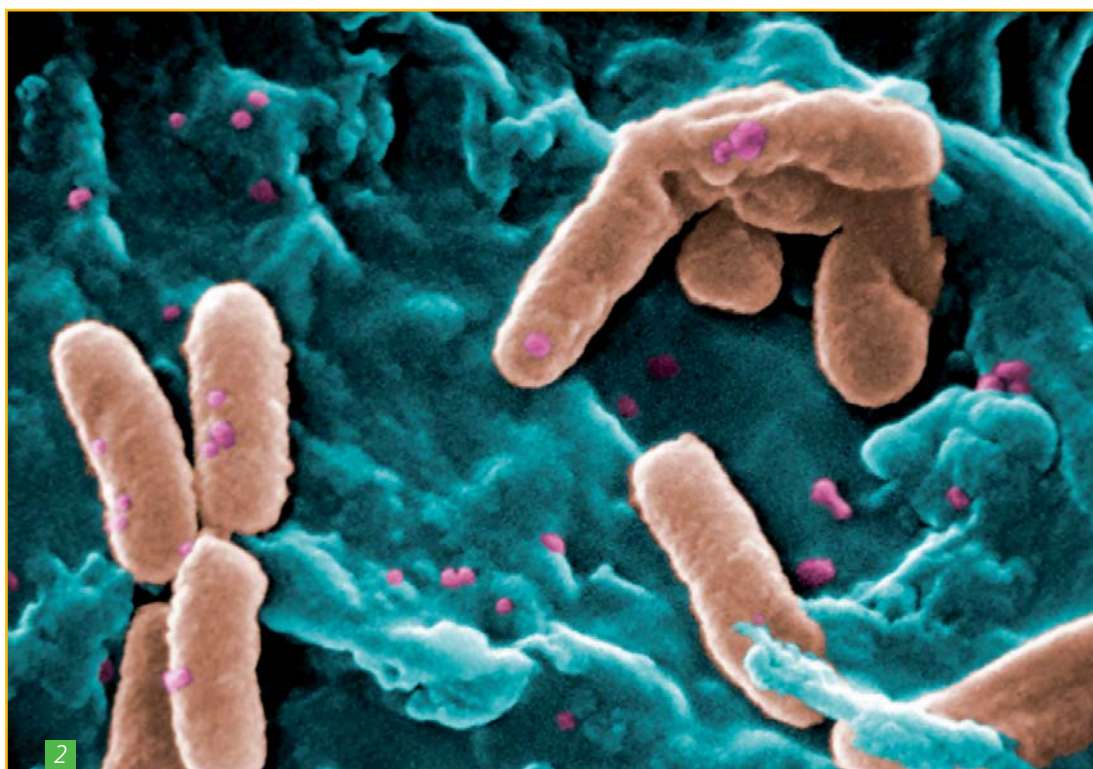


Figure 2. *Pseudomonas aeruginosa* - content providers CD, Janice Hamey Corr.



volatilisation du composé du sol vers l'air (Kloskowski *et al.* 1981). En laboratoire, un système sol-plante a permis de montrer que la dégradation de la chlordécone, déterminée par les résidus encore présents dans le sol après volatilisation et minéralisation, était de 1-3 % après une semaine ; ceci étant cohérent avec les résidus du sol observés au champ après une saison de culture (Scheunert *et al.* 1983).

Les propriétés physico-chimiques de la chlordécone sont suffisamment documentées pour permettre l'estimation de leur devenir environnemental (Howard *et al.* 1981; IARC 1979; Kenaga 1980; Sax and Lewis 1987). Tandis que des informations complémentaires sont nécessaires concernant les métabolites dérivées de la chlordécone, celles-ci pouvant se révéler encore plus toxiques que la molécule mère.

De plus, les informations disponibles concernant l'absorption, la bioaccumulation et la biotransformation de la chlordécone par les microorganismes sont limitées et des informations complémentaires sur l'absorption de la chlordécone par les plantes au champ seraient utiles.

EVALUATION D'UNE STRATÉGIE DE BIOREMÉDIATION À LA CHLORDÉCONE

Tout d'abord, il est primordial de mettre en œuvre des techniques pour l'analyse et l'identification de tous les métabolites issus de la dégradation de la chlordécone afin d'obtenir un aperçu du degré possible de dégradation et de caractériser les différentes voies de dégradation. La diversité génétique de la population microbienne dans un système naturel inclut des milliers d'espèces différentes. La diversité et la versatilité des métabolismes bactériens permettent la transformation ou la dégradation de tous les composés organiques et inorganiques, anthropogéniques ou non. C'est donc un défi, néanmoins réaliste, que d'explorer les potentialités bactériennes de dégrader la chlordécone. On peut s'attendre à ce que les gènes encodant les enzymes permettant la dégradation de la chlordécone soient produits par des bactéries mineures et/ou probablement non cultivées.

IDENTIFICATION DE BACTÉRIES DÉGRADANT LA CHLORDÉCONE

Les pré-requis pour comprendre le devenir et l'impact de la chlordécone sont d'identifier des communautés microbiennes qui colonisent des écosystèmes contaminés (Antilles, Afrique, Asie?), de caractériser et relier leur structure à

leurs fonctions et de contrôler leurs propriétés métaboliques. Les techniques de marquage isotopique utilisant de la chlordécone marquée au ^{13}C , associées à des outils de détection moléculaire sont appropriées pour atteindre des tels objectifs.

Les techniques de marquage par des isotopes stable (SIP pour Stable Isotope Probing) associées à des outils de détection moléculaire sont souvent utilisées pour lier directement structure et fonctions de communautés microbiennes et pour contrôler les propriétés métaboliques de microbes non-cultivés. Les approches basées sur le SIP ont trouvé des applications très répandues en écologie microbienne et permettent d'étudier quels microbes "mangent quoi, où et quand". Combiner l'approche SIP à l'identification et la caractérisation de fragments résultant de la dégradation de la chlordécone pourrait fournir un aperçu des voies présumées de dégradation de la chlordécone. L'identification de bactéries ayant assimilé des produits marqués au ^{13}C , dérivés de la dégradation de la chlordécone, pourrait faciliter la conception des milieux de croissance pour leur isolement.

IDENTIFICATION DES ENZYMES DE DÉGRADATION DE LA CHLORDÉCONE

Etant donné que la majorité des microorganismes présents dans les compartiments environnementaux ne peut être cultivée, une approche métagénomique permettrait le criblage de l'expression fonctionnelle des enzymes dégradant la chlordécone. Une bibliothèque métagénomique pourrait être élaborée à partir des sols dans lesquels le métabolisme de la chlordécone a été confirmé en utilisant l'approche SIP. Dans cet objectif, l'ADN génomique total d'un site très contaminé par la chlordécone pourrait être isolé en utilisant des procédures conventionnelles. L'ADN marqué ^{13}C , pourrait être isolé après ultracentrifugation dans un gradient isopycnique au chlorure de césium, fragmenté en petites unités d'environ 5kb puis inséré dans des vecteurs utilisés pour transformer *Escherichia coli* et/ou une bactérie Gram positive. Le criblage des enzymes dégradant la chlordécone peut être réalisé en criblant les clones sur un support contenant de la chlordécone comme seule source de carbone. Les inserts des plasmides identifiés des clones candidats pourraient être séquencés afin d'identifier les gènes conférant l'activité enzymatique, s'ils existent.

L'identification de souches bactériennes actives dans le processus de dégradation pourrait ouvrir la voie à la bioremédiation de la chlordécone.

BIOREMÉDIATION DES SOLS

Les deux approches majeures utilisées jusqu'à présent dans le cadre de la bioremédiation des sols sont la biostimulation (**figure 3**) et la bioaugmentation (**figure 4**). La biostimulation implique l'ajout d'oxygène et/ou de nutriments inorganiques afin de stimuler le développement des bactéries autochtones ayant une certaine aptitude à dégrader le contaminant en ques-

tion. La bioaugmentation implique l'introduction de bactéries allochtones qui ont la capacité, naturelle ou acquise par modification génétique en laboratoire, de dégrader le contaminant. Les deux approches ne sont pas mutuellement exclusives. Toutes deux pourraient être appliquées à des sites contaminés par la chlordécone. Une variante du processus de bioaugmentation consiste à utiliser des rhizobactéries capables de dégrader le contaminant, au niveau de la rhizosphère de leurs plantes hôtes, ce processus est connu sous le nom de rhizoremédiation (**figure 4**).

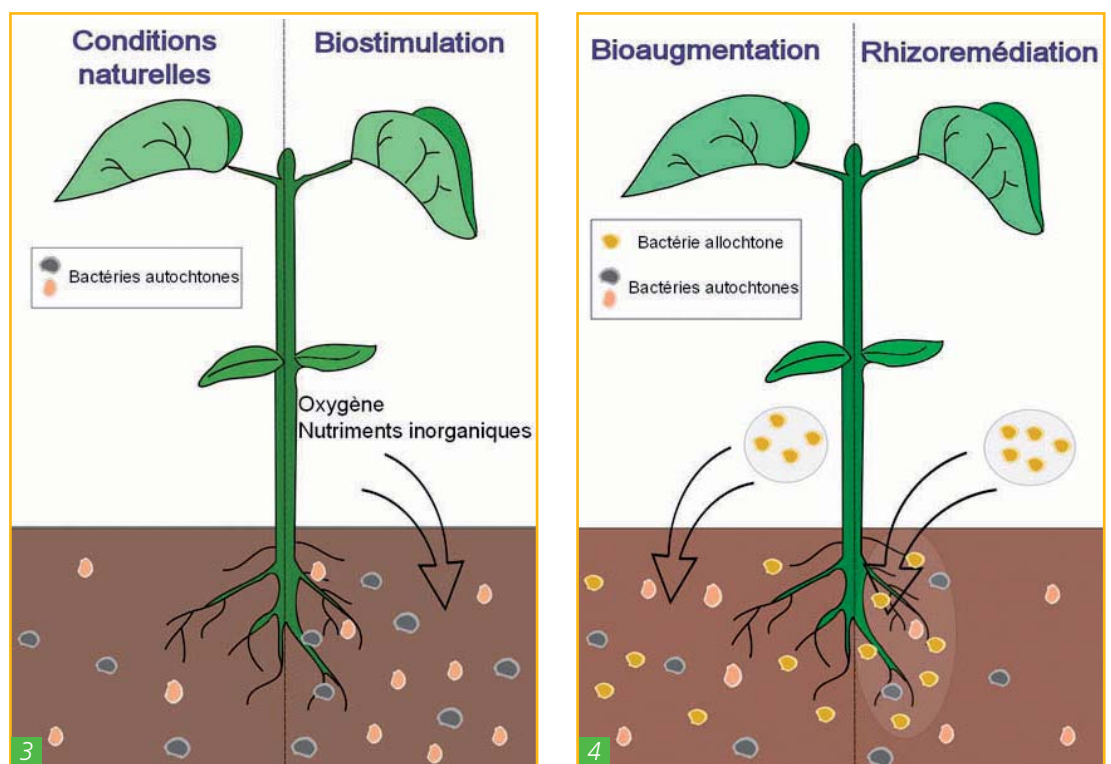


Figure 3 : principe de la biostimulation.
Florence Clostre/Cirad.

Figure 4 : principe de la bioaugmentation.
Florence Clostre/Cirad.

- III -
PHYTOREMÉDIATION





Benoit Van Aken
Civil and Environmental Engineering,
Temple University,
Philadelphia,
Pennsylvania (USA)
bvanaken@temple.edu

La Phytoremédiation des Pesticides Mirex et Chlordécone

Le mirex et la chlordécone sont des pesticides organochlorés toxiques et généralement récalcitrants à la biodégradation. Ces composés ont contaminé les sols et les eaux de surface dans nombreuses régions dans différents pays. L'objectif de cette revue est de récapituler les connaissances actuelles relatives à la bioremédiation du mirex et de la chlordécone, en particulier la phytoremédiation (c'est-à-dire la remédiation par l'utilisation de plantes) et la dégradation microbienne qui y est associée. Un nombre limité de publications fait état d'une biodégradation partielle du mirex et de la chlordécone par les végétaux supérieurs et les bactéries. Cependant, du fait que les données disponibles sur la biodégradation du mirex et de la chlordécone sont clairsemées, nous avons choisi de présenter également l'état des connaissances relatives à la bioremédiation d'autres composés chlorés récalcitrants, tels que les diphenyles polychlorés (PCBs) et autres pesticides chlorés, pouvant servir de modèles pour étudier la biodégradation du mirex et de la chlordécone. Sur la base de l'information disponible, il nous est permis d'affirmer que le mirex et la chlordécone sont susceptibles d'être efficacement absorbés et transformés par les végétaux supérieurs. D'autre part, la biodégradation bactérienne du mirex et de la chlordécone dans les sols interviendrait vraisemblablement par une déchloration anaérobie initiale, produisant des congénères partiellement déchlorés. Ces derniers seraient susceptibles d'être à leur tour métabolisés en conditions aérobies, pouvant mener à une détoxification complète des molécules. Comme il a été observé avec d'autres composés chlorés, il est probable que la présence de végétation accélère et améliore la biodégradation du mirex et de la chlordécone du fait d'une plus grande activité bactérienne dans la rhizosphère et de l'établissement de conditions anaérobies locales favorisant la déchloration.

1. LE MIREX ET LA CHLORDÉCONE EN TANT QUE POLLUANTS DE L'ENVIRONNEMENT

Le mirex et la chlordécone sont des insecticides polychlorés structurellement semblables qui ne sont pas produits naturellement dans l'environnement. Le mirex et la chlordécone n'ont plus été fabriqués et ni employés aux États-Unis

depuis 1978 (Kaiser, 1978). Le mirex a été employé comme insecticide contre les fourmis de feu et comme ignifuge dans les plastiques, les caoutchoucs, les peintures, les papiers, et les matériaux électriques de 1959 à 1972. La chlordécone a été employée comme insecticide sur les plants de tabac, les arbustes ornementaux, les bananiers et les citronniers, et dans des pièges à fourmis et cafards. Le mirex a été également vendu comme ignifuge sous nom de marque "Dechlorane" et la chlordécone comme insecticide sous le nom de marque "Kepone" (Francis et Metcalf, 1984). Aux États-Unis, le mirex a été pulvérisé par voie aérienne sur des millions d'hectares depuis son introduction en 1962 jusqu'à son interdiction en 1976. Il est généralement estimé qu'un total de 800 000 livres de mirex a été employé contre des fourmis de feu durant ces années. La chlordécone a été commercialisée et utilisée en tant qu'insecticide jusqu'à ce que de sérieux effets sur la santé et l'environnement aient été observés à proximité d'un site majeur de production à Hopewell en Virginie (USA) en 1976.

Le mirex et la chlordécone sont des solides cristallins blancs ou blancs-bruns. En plus de leur similarité de structure, le mirex et la chlordécone sont tous deux des composés fortement hydrophobes, persistants dans l'environnement et cancérigènes. Du fait de leur stabilité chimique, le mirex et la chlordécone peuvent persister dans l'environnement durant des années ou des décennies (Francis et Metcalf, 1984). La persistance extrême du mirex et de la chlordécone dans l'environnement a conduit à l'intoxication de nombre d'organismes vivants, incluant les invertébrés aquatiques, les poissons et les mammifères vivant dans les zones contaminées (Huckins *et al.*, 1982). Le mirex et la chlordécone sont extrêmement résistants à toute forme de dégradation abiotique dans l'environnement. Ces composés résistent également à la biodégradation par les organismes supérieurs, bien qu'une transformation limitée ait été observée. Parmi les quelques produits de dégradation du mirex qui ont été identifiés à ce jour figurent la chlordécone et le photomirex. Le photomirex a été détecté dans les tissus de poissons du lac Ontario, vraisemblablement un résultat de la production de mirex à Niagara Fall dans l'état de New York (USA) suivie de son exposition à la



Figure 1 : la phytoremédiation des polluants organiques comporte typiquement plusieurs processus : les polluants du sol et des eaux souterraines peuvent être absorbés à l'intérieur des tissus végétaux (phytoextraction) ou adsorbés sur les racines (rhizofiltration) ; les polluants à l'intérieur des tissus végétaux peuvent subir des transformations enzymatiques (phyto-transformation) ou peuvent être volatilisés dans l'atmosphère (phytovolatilisation) ; enfin les polluants dans les sols peuvent être dégradés par des microbes de la rhizosphère (rhizoremediation) (Van Aken et al., 2010).

lumière ultraviolette (Francis et Metcalf, 1984).

L'exposition au mirex et à la chlordécone intervient principalement par contact ou ingestion de sol ou de nourriture contaminé. Des études conduites sur animaux ont prouvé que l'ingestion de niveaux élevés de mirex peut nuire à l'estomac, à l'intestin, au foie, aux reins, aux yeux, à la thyroïde et aux systèmes nerveux et reproducteurs. Le mirex et la chlordécone ont été identifiés sur plusieurs des 1430 sites figurant sur la National Priority List établie par l'US Environmental Protection Agency (EPA) (ATSDR, 1996). L'US Department of Health and Human Services (DHHS) a déterminé que le mirex et la chlordécone devaient être considérés comme carcinogènes probables. Enfin, l'EPA a fixé pour le mirex une limite maximum d'une part par trillion (10^{-9}) dans les eaux de surface sensée protéger les poissons et autre formes de vie aquatiques (ATSDR, 1996).

2. LA BIOREMÉDIATION DU MIREX ET DE LA CHLORDÉCONE

Les technologies traditionnelles de remédiation des sites pollués requièrent l'excavation et transport du sol, suivi d'un traitement par incinération, compostage, ou stockage en décharge. Cette pratique est coûteuse, néfaste pour l'environnement, et dans beaucoup de cas, pratiquement irréalisable du fait de l'étendue de la contamination. Il y a donc un intérêt considérable à développer des solutions alternatives peu coûteuses utilisant des microorganismes ou des plantes (Van Aken, 2008).

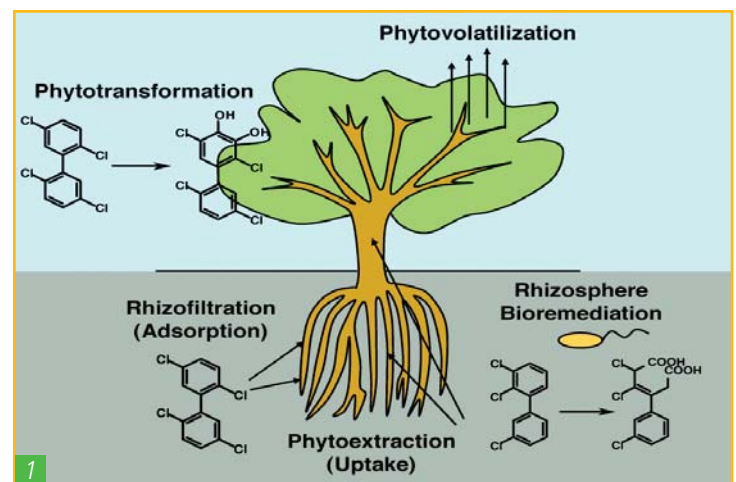
Les organismes vivants sont continuellement exposés à divers composés xénobiotiques toxiques. Par conséquent, ils ont développé une multitude de mécanismes de détoxification destinés à neutraliser les effets nocifs provoqués par l'exposition à ces composés. Les bactéries sont des organismes extrêmement versatiles, ce qui leur permet de développer constamment de nouvelles voies métaboliques pour la dégradation d'une gamme étendue de polluants xénobiotiques. Quoique pourvus de capacités métaboliques plus limitées, les organismes supérieurs, tels que les plantes et les mammifères, possèdent également des mécanismes de détoxi-

fication destinés à contrecarrer les effets des contaminants toxiques (Van Aken, 2009).

2.1 La Phytoremédiation du Mirex et de la Chlordécone :

La phytoremédiation est une technologie naissante qui utilise les plantes supérieures et les microorganismes qui leurs sont associés pour effectuer le traitement des sols et eaux souterraines contaminés par des polluants toxiques. L'idée que les végétaux peuvent être utilisés pour la détoxification de composés organiques émergea dans les années 70 avec la découverte de la capacité des plantes à métaboliser l'insecticide DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis-[4'-chlorophenyl] éthane) et le produit de combustion benzo(a)pyrène. Depuis lors, la phytoremédiation a acquis le statut d'une technologie éprouvée pour la remédiation des sols et des eaux contaminés par une variété de composés organiques, incluant les pesticides, les solvants chlorés, les diphényles polychlorés (PCBs), les hydrocarbures polyaromatiques (PAHs) et les explosifs (Schnoor et al., 1995).

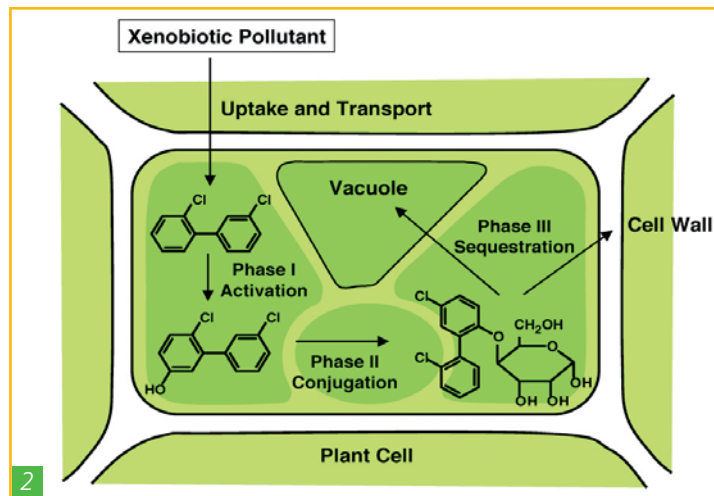
La phytoremédiation englobe une gamme des processus allant bien au-delà de l'absorption directe et du métabolisme des polluants par les végétaux. En ce sens, la phytoremédiation répond mieux à la définition de "remédiation assistée par les plantes" (Figure 1).



Sur base de l'observation que les végétaux peuvent partiellement métaboliser certains pesticides, Sandermann (1994) a proposé le concept du *foie vert* suggérant un mécanisme de désintoxication par les plantes suivant un modèle semblable à celui qui se produit dans le foie des mammifères (Figure 2).

La phytoremédiation offre de nombreux avantages par rapport à d'autres stratégies de remé-

Figure 2 : les trois phases du modèle du foie vert illustrées par la voie métabolique hypothétique du 2,3'-dichlorodiphényle dans les tissus végétaux. Phase I : activation de la molécule par hydroxylation; phase II : conjugaison avec une molécule végétale (hexose); phase III : séquestration du conjugué dans la paroi cellulaire ou la vacuole (Van Aken et al., 2010).



diation : un coût réduit en raison d'un entretien limité et de l'absence d'équipement consommateur d'énergie, l'absence d'impact préjudiciable à l'environnement en raison de la nature *in situ* du processus, et une large acceptation par le public en tant que technologie verte. D'un point de vue environnemental, les plantes supérieures peuvent être vues comme des systèmes naturels de "pompage-et-traitement" des sols contaminés fonctionnant à l'énergie solaire. Cependant, la technologie souffre également d'un certain nombre d'inconvénients : la phytoremédiation est limitée à des contaminations peu profondes par des composés modérément hydrophobes susceptibles d'être absorbés par les racines (Schnoor et al., 1995). Comme corollaire à leur métabolisme autotrophe, les plantes supérieures ne possèdent généralement pas la machinerie biochimique nécessaire pour effectuer la minéralisation complète de nombre de polluants organiques, particulièrement les plus récalcitrants, tels que les PCBs, PAHs, et vraisemblablement le mirex et la chlordécone.

Lors des premiers développements de la phytoremédiation, les plantes n'étaient pas considérées comme capables de dégrader les composés hydrophobes récalcitrants, tels que le DDT ou les PCBs. Cependant, vers la fin des années 70, il a été progressivement démontré que les plantes sont capables non seulement d'absorber, mais encore de métaboliser même les composés les plus récalcitrants.

A notre connaissance, seulement deux rapports ont été publiés à ce jour sur la phytoremédiation du mirex. Dans une première étude, des plantes de pois et haricots ont été exposées en conditions hydroponiques à des concentrations de 1, 5 et 10 mg L⁻¹ de [¹⁴C]-mirex pendant

48 heures. L'analyse de la radioactivité [¹⁴C] dans les tissus a démontré l'accumulation de mirex au niveau des racines et une translocation limitée aux parties aériennes des plantes (Mehendale et al., 1972). Aucun métabolite potentiellement produit par la transformation du mirex n'a été détecté dans les extraits de racines. Dans une étude séparée, Walsh et al. (1974) ont étudié la translocation de la dieldrine, du méthoxychlore, du mirex et de l'Aroclor 1242 dans des plantes

de mangrove rouge artificiellement exposées au laboratoire. Le mirex a été détecté dans les plantes exposées à des doses de 11.2 kg ha⁻¹ (mais pas dans les plantes exposées à des doses inférieures). Les concentrations résiduelles de mirex observées dans les tissus étaient maximum après deux semaines d'exposition et diminuèrent rapidement ensuite. D'autre part, aucune trace de mirex n'a été détectée dans les feuilles après six semaines d'exposition et seulement 0.03 ppm a été détecté dans les racines, suggérant la métabolisation du mirex dans les tissus végétaux.

Bien que les données concernant la phytoremédiation du mirex et de la chlordécone soient clairsemées, nombre de publications ont rapportés l'efficacité de cette technologie pour le traitement d'autres composés xénobiotiques chlorés récalcitrants (Van Aken et Doty, 2009). Par exemple, il a été démontré que les plantes sont capables d'effectuer un traitement efficace des PCBs. Une atténuation significative des concentrations de PCBs a été observée dans des sols plantés par une variété d'espèces végétales par comparaison avec des sols nus (Chaudhry et al., 2005). Lors d'une expérience de phytoremédiation en serre utilisant différentes espèces de plantes pour le traitement de PCBs, il a été démontré que l'Aroclor 1248 pouvait être dégradé plus efficacement dans les échantillons de sols plantés (laissant 38% ou moins de la concentration initiale) par comparaison aux échantillons non-plantés (laissant 82% de la concentration initiale) (Van Aken et al., 2010). L'efficacité de l'absorption de PCBs – caractérisés par des log K_{ow} allant de 4.5 à 8.2 – est supposée diminuer rapidement avec le degré de chloration. Cette prédiction a été testée par l'étude de la phytoextraction de l'Aroclor 1260 sur trois



sites contaminés localisés au Canada. L'analyse des tissus de neuf espèces de plantes poussant en ces sites a montré que les PCBs s'accumulaient dans les tissus racinaires et étaient transportés à un moindre degré aux tissus aériens. Des concentrations élevées de tetrachloro-, pentachloro- et hexachlorodiphényles ont été observées dans les tiges et des traces de heptachloro- et nonachlorodiphényles ont même été détectées à des niveaux mesurables dans les tissus aériens (Van Aken *et al.*, 2010). Ces résultats suggèrent qu'en dépit des prédictions basées sur le log K_{ow} , même les congénères fortement chlorés sont susceptibles d'être absorbés et transportés à l'intérieur des tissus végétaux.

Le métabolisme des PCBs dans les tissus végétaux a été également bien documenté : l'étude de la transformation de 10 congénères dans 12 espèces de plante a permis la détection de divers métabolites mono- et dihydroxylés. D'autres études utilisant des cultures cellulaires de plantes ont montré que même les congénères les plus persistants, comme les trichloro- et tetrachlorobiphényles pouvaient également être métabolisés par les végétaux : par exemple l'oxydation du 3,3',4,4'-tetrachlorobiphényle a été démontrée dans des cultures cellulaires de *Rosa sp.* et *Lactuca sativa* (laitue) générant différents intermédiaires monohydroxylés.

Différents pesticides chlorés peuvent également être dégradés par une variété de plantes, y compris des arbres, des plantes aquatiques, des céréales et des herbes. Le métabolisme des pesticides par les plantes supérieures suit typiquement les trois phases du modèle du *foie vert*. Sandermann (1994) a décrit le métabolisme de l'herbicide acide 2,4-dichlorophenoxyacétique (2,4-D) qui procède via l'hydroxylation du noyau aromatique (phase I), la conjugaison avec un *O-manolyl-glucoside* (phase II) et le stockage dans la vacuole (phase III). Burken et Schnoor (1998) ont montré que la [^{14}C]-atrazine était absorbée, hydrolysée et déalkylée à l'intérieur des tissus de peupliers hybrides pour produire des métabolites moins toxiques : seulement 21% et 10% de l'atrazine initiale ont été retrouvés dans les tissus foliaires après respectivement 50 et 80 jours d'exposition.

Notre connaissance du métabolisme des composés xénobiotiques par les plantes supérieures est encore fragmentaire et seulement un petit nombre d'enzymes cataboliques impli-

quées dans le processus de phytoremédiation ont été décrites. Plusieurs études suggèrent que différentes oxygénases pourraient être impliquées dans le métabolisme initial des composés chlorés par les plantes (phase I du modèle du *foie vert*), y compris des monooxygénases à cytochrome P-450 et des peroxydases (Van Aken et Doty, 2009). Bien que les enzymes de conjugaison potentiellement impliquées dans le métabolisme des composés chlorés (phase II du modèle du *foie vert*) soient très mal connues, les connaissances dérivées de la dégradation d'autres composés xénobiotiques nucléophiles suggèrent que diverses transférases, telles que des glutathion transférases-S (conjugaison du glutathion avec différents pesticides) et glycosyltransférases (conjugaison du glucose avec les chlorophénols et le DDT) puissent être impliquées dans la conjugaison de composés xénobiotiques dans les tissus végétaux (Brentner *et al.*, 2008).

2.2 La Dégradation Bactérienne de Mirex et de la Chlordécone

Bien que le métabolisme du mirex et de la chlordécone dans les tissus des organismes supérieurs soit bien documenté (Mehendal *et al.*, 1972 ; Molowa *et al.*, 1986 ; Winters *et al.*, 1990), très peu d'études ont été conduites sur la biodégradation de ces composés par les bactéries. La stabilité chimique du mirex et de la chlordécone les rend généralement récalcitrants à la biodégradation microbienne. La présence d'atomes de chlore supplémentaires augmente la stabilité chimique et diminue la solubilité aqueuse des molécules organiques, ce qui explique la résistance à la biodégradation des composés fortement chlorés. En outre, le métabolisme des composés fortement chlorés est souvent énergétiquement défavorable, requérant une source additionnelle de carbone pour soutenir leur biodégradation (co-métabolisme).

Un rapport d'Andrade et Wheelert (1976) utilisant du [^{14}C]-mirex indique que les microorganismes présents dans les boues de station d'épuration sont capables de dégrader le mirex en conditions anaérobies. L'addition de contrôles stériles et l'incubation dans l'obscurité a permis d'exclure la possibilité d'une dégradation ou photodécomposition abiotique. Cependant, le rapport ne fait référence à l'identification d'aucun métabolite issu du mirex et les espèces bactériennes impliquées dans le processus de dégradation n'ont pas été caractérisées. Une autre publication par Carlson *et al.* (1976) décrit

l'étude du métabolisme du mirex dans des sols contaminés après 5 et 12 ans. Les pesticides parents et leurs métabolites ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) montrant qu'environ 50% du mirex initial a été transformé et qu'environ 10% a été converti en chlordécone. De petites quantités de produits de déchloration mono- et dihydroxylés ont été également identifiés. Les auteurs ont conclu que le mirex est susceptible d'être transformé dans les sols par différents processus, incluant l'adsorption sur les particules du sol, la photodécomposition et la biodégradation.

Huckins et al. (1982) ont exposés des spécimens de fathead minnows à du [¹⁴C]-mirex et de la [¹⁴C]-chlordécone durant 56 jours. L'analyse des tissus a révélé une bioaccumulation de 16 600 et 51 400 fois pour les deux composés respectivement. Seule une petite fraction résiduelle de [¹⁴C]-chlordécone a été détectée sous la forme du composé initial, ce qui amena les auteurs à suggérer que les métabolites résiduels étaient chimiquement liés à des composés biogéniques. Cette observation est consistante avec les voies de détoxification habituelles des animaux et des plantes, incluant les phases d'activation, de conjugaison et de séquestration. D'autre part, les auteurs n'ont pu obtenir d'évidence solide pour la dégradation du [¹⁴C]-mirex et de la [¹⁴C]-chlordécone durant l'incubation dans des hydrosols en conditions aérobies et anaérobies.

Dans une étude plus récente, la stabilité des insecticides mirex et chlordécone, ainsi que du produit de photodégradation photomirex, a été évaluée dans le cadre d'un écosystème aquatique terrestre modèle reproduit en laboratoire (Francis et Metcalf, 1984). Bien que la chlordécone ait été dans une certaine mesure dégradée durant les 33 jours d'exposition, le mirex et photomirex n'ont généré aucun métabolite identifiable que ce soit dans l'eau ou dans les organismes présents dans l'écosystème modèle. D'un autre côté, les trois composés se sont accumulés de manière significative dans les tissus des organismes de l'écosystème, montrant des niveaux de biomagnification allant de 119 à 1597.

Comme dans le cas de la phytoremédiation, l'absence d'information, et en particulier l'absence de rapports récents, relatifs à la dégradation microbienne des pesticides mirex et chlordécone nous amène à considérer le cas des PCBs. Les

PCBs, par leur caractère polychloré et récalcitrant à la biodégradation, constituent un modèle pour discuter le métabolisme microbien du mirex et de la chlordécone. Les PCBs sont dégradés par des bactéries suivant deux principales voies métaboliques : la voie anaérobie et la voie aérobie. D'une manière générale, les congénères fortement chlorés comportant quatre ou plus de quatre atomes de chlore subissent préférentiellement une déchloration réductrice anaérobie, un processus par lequel la molécule de PCB sert d'accepteur d'électrons supportant l'oxydation de carbone organique. Le séquençage complet du génome de *Dehalococcoides thengenes* 195 – une bactérie bien connue impliquée dans la dégradation anaérobie des PCBs – a révélé la présence de plusieurs gènes encodant des déhalogenases réductives qui pourraient être impliquées dans la transformation des PCBs. Les congénères légèrement chlorés – avec trois ou moins de trois atomes de chlore par molécule – subissent préférentiellement une oxydation aérobie co-métabolique catalysée par des dioxygénases. Cette attaque oxydative conduit à l'ouverture d'un des noyaux aromatique du diphenyle (voie diphenyle supérieure) ce qui peut conduire à la minéralisation complète de la molécule en dioxyde de carbone (CO₂) et chlorure (Cl⁻) (voie diphenyle inférieure). De nombreuses espèces bactériennes sont capables d'effectuer la dégradation oxydative des PCBs, incluant principalement des membres du genre *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Comamonas*, *Rhodococcus* et *Bacillus*. Les gènes impliqués dans la voie supérieure ont été étudiés en profondeur et sont regroupés sous la forme de l'opéron diphenyle dioxygénase (*bph*) (Furukawa et Fujihara, 2008).

3. CONCLUSIONS PRÉLIMINAIRES

Sur base de l'information disponible, il est probable que le mirex et la chlordécone puissent être efficacement absorbés et transformés dans les tissus des végétaux supérieurs. La phytoremédiation pourrait dès lors constituer une stratégie prometteuse pour le traitement des sites contaminés, bien que des recherches plus avancées soient nécessaires afin de caractériser et optimiser la technologie. D'autre part, la biodégradation bactérienne du mirex et de la chlordécone dans les sols semble intervenir principalement par déchloration anaérobie, produisant des congénères déchlorés et des ions chlorure inoffensifs. Ces métabolites déchlorés seraient dès lors davantage susceptibles d'être dégradés plus avant par voie aérobie, pouvant



mener à la complète minéralisation et détoxification de la molécule. Comme c'est le cas avec d'autres composés chlorés, la présence de végétation est susceptible d'activer la biodégradation du mirex et de la chlordécone d'une part du fait de la stimulation de l'activité bactérienne dans la rhizosphère et d'autre part par l'établissement de conditions anaérobies locales favorables à la déchloration réductrice des pesticides.

4. QUESTIONS DE RECHERCHES

En raison de l'information limitée disponible concernant le potentiel de la bioremédiation pour le traitement des sols et des eaux souterraines contaminés par le mirex et la chlordécone, nous identifions un besoin urgent d'effectuer des recherches plus avancées afin de déterminer l'efficacité des systèmes biologiques pour la décontamination et détoxification de ces composés.

4.1 Phytoremédiation

Nous suggérons que des études de phytoremédiation soient entreprises pour tester l'efficacité de diverses espèces de plantes appropriées à la culture sur les sites devant être traités. Des expériences préliminaires devraient être entreprises

au laboratoire ou en serre, utilisant des cultures tissulaires et des plantes hydroponiques ou de plein sol. Des recherches plus avancées seraient également souhaitables pour l'identification des gènes et enzymes impliqués dans les processus d'absorption et de biodégradation par les plantes.

4.2 Biodégradation Séquentielle Anaérobie - Anaérobie

Le conditionnement des sols pour favoriser la biodégradation séquentielle anaérobie - aérobie a été proposé pour le traitement de PCBs. Cette approche est également prometteuse pour le traitement du mirex et de la chlordécone. Les conditions anaérobies et aérobie peuvent être contrôlées par exemple en variant le niveau de la nappe phréatique, possiblement par l'utilisation de phytotechnologies appropriées. Des questions additionnelles de recherches pourraient porter sur la détermination de conditions supplémentaires qui favoriseraient ou défavoriseraient la biodégradation dans le sol, ainsi que la caractérisation des consortiums microbiens compétents et des enzymes bactériennes impliqués dans les différentes voies de biodégradation.





Jason White
Département de chimie
analytique, Station
Expérimentale
Agronomique
du Connecticut (CAES,
New Haven), CT USA ;
Jason.White@ct.gov

Phyto-extraction de polluants organiques persistants altérés

Ce papier présente les derniers travaux réalisés par l'équipe sur la phytoremédiation des sols pollués par des polluants organiques persistants altérés.

Les raisons principales de suspecter les polluants organiques persistants (POP) dans les sols sont les suivantes : ils persistent dans les sols pendant de très longues périodes, en général avec des demi-vies données en dizaines d'années. Leur résistance à la dégradation est due à la nature synthétique de leur fabrication et au fait que les microorganismes n'ont pas développé de capacité enzymatique pour leur dégradation moléculaire. Du fait de la nature semi volatile de certains POP, ceux-ci sont parvenus à une distribution globale, et on les retrouve même dans les biota arctiques ou antarctiques. Comme les POP sont hydrophobes et résistants à la dégradation, ils peuvent s'accumuler dans les graisses et se biomagnifier au sein des chaînes alimentaires. Pour les espèces en bout de chaîne, les impacts peuvent être importants. Mais au final, leur remédiation est problématique à cause de toutes les caractéristiques précédemment citées et la majorité des stratégies classiques s'avère inefficace. Les travaux qui sont présentés se rapportent à l'utilisation de plantes pour remédier à la pollution par le chlordane, les PCB et le DDT/DDE.

Les mécanismes selon lesquels les plantes dépolluent les sols contaminés (phytoremédiation) impliquent une dégradation du polluant dans la rhizosphère, ou un transfert au sein de la plante suivi par des transformations ou un stockage. Très clairement, les caractéristiques des POP limitent ces deux voies possibles. Selon le polluant ciblé, nous avons obtenu de très faibles résultats de dépollution avec un certain nombre de plantes. Le ray gras, la luzerne, le trèfle, le lupin et certaines cucurbitacées ont un très faible impact sur le devenir du DDE ; la tomate, le poivron, le maïs, le lupin n'ont pas d'effet de phytoremédiation pour le chlordane (**figure 3**). Notre équipe travaille sur deux volets :

- Un volet pratique : pour l'utilisation d'un système phytoremédiation associant des courgettes, le facteur déterminant est la biodisponibilité de la molécule dans le sol et donc on travaille sur les différents types d'amendements et de stratégies qui permettent de maximiser les chances de succès (densité de culture,

amendement organique ou surfactant, amendement fongique et scénarios d'association de culture.

- Un volet recherche approfondie : sur les mécanismes de transfert au sein de la plante, pour lequel les études sont conduites en milieu contrôlé associant la physiologie (rhizotron, greffage), la génétique et des approches moléculaires, qui permettent, une fois les contrôles moléculaires élucidés de modifier les gènes pour obtenir des plantes plus amendables (espèces non alimentaires à forte biomasse pérenne).

Cependant, nous avons obtenu des résultats de la **figure 1**, pour le DDE à des concentrations dans le sol variant de 100 à 300 ppb, indicatrices d'une large utilisation du DDT en zone agricole aux USA. Les différentes plantes sont cultivées sur le sol contaminé puis récoltées, extraites et analysées par GC-ECD ou GC-MS. Pour les valeurs de DDE indiquées dans les sols, nous avons obtenu des valeurs variant de 300 à 500 ppb pour les racines (en fait « sur » les racines), puis de très faibles transferts vers les organes aériens (**figures 1 et 2**). Cependant, cela est différent pour les courgettes et les citrouilles, (*Cucurbita pepo* sous espèce *pepo*), pour lesquelles on obtient 3000ppb dans les racines pour des concentrations identiques dans le sol. De plus, la translocation vers les autres tissus est importante, avec des valeurs de 1000 à 2000 ppb. Ainsi la capacité de phyto-extraction de ces plantes est plus importante, mais il ne semble pas y avoir de dégradation mesurable du polluant au sein de la plante ou de la rhizosphère.

D'un point de vue pratique, il existe d'autres processus que la concentration et l'on doit s'intéresser à la quantité de polluant transférée au sein de la plante (bilan de masse), afin de calculer un pourcentage de polluant phyto-extrait. Pour ce calcul, toutes les valeurs doivent être converties en quantité massique absolue (incluant le rapport volume/masse de sol prospecté par les racines). Pour une planche de 4 plants de courgettes, la quantité de sol impacté est évaluée à 280 kg de sol. Quand on effectue la conversion en masse, la réponse reste identique : la plupart des plantes ont peu d'effet sur le devenir du DDE dans le sol, mais la citrouille a extrait près de 2.5% du polluant en 1 cycle de culture (60 jours). En réalisant ce bilan de masse, la majorité des polluants reste au sein de la tige

Figure 1- : transfert de DDE pour différentes cultures (moutarde - mustard ; trèfle - clover ; ray gras - rye ; pastèque - squash ; courgette - cucchini ; courge - pumpkin) au sein de différents organes de la plante (racine - root ; pousse - shoot ; tige - stem ; feuille - leave ; fruit).

Figure 2 : comportement de différentes espèces (courgette : zucchini ; concombre : cucumber ; tomate : tomato ; épinard : spinach ; maïs : corn) pour le transfert de chlordane dans les différents compartiments de la plante (racine : roots ; tige : stems ; feuille : leaves ; fruit) et pour une culture sur un sol pollué à près de 5 mg/kg (5000ng/g).

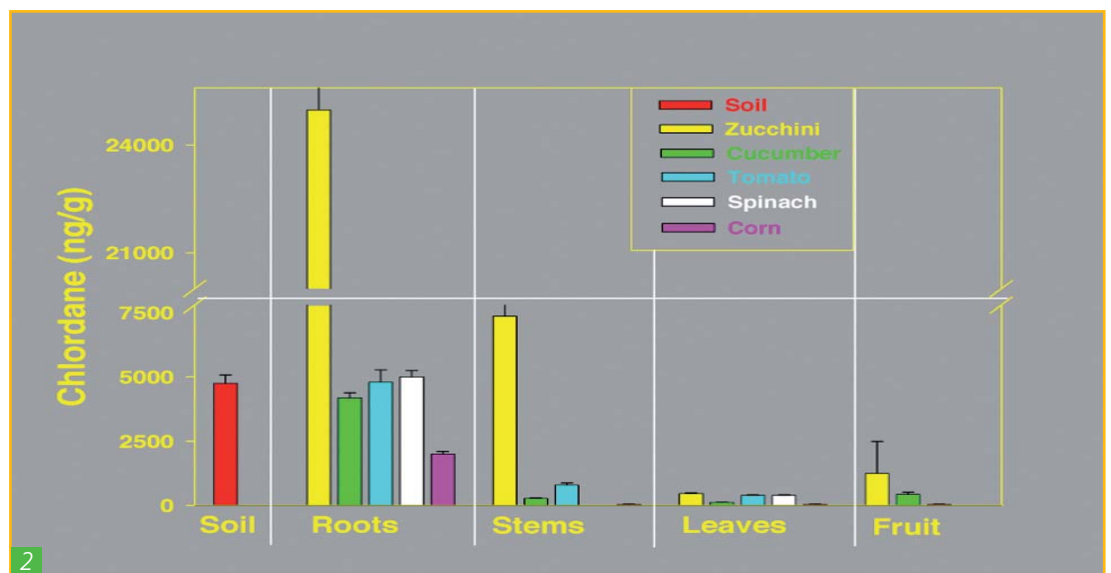
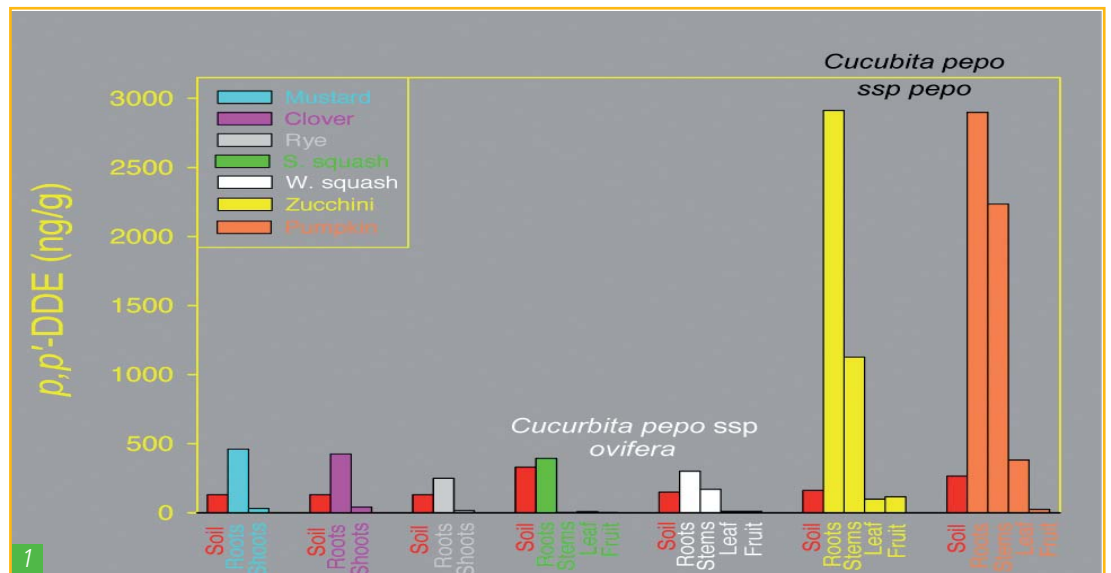
et très peu sont entraînés vers les feuilles ou les fruits.

Pour le chlordane, les résultats sont similaires, les courgettes ont extrait 10 à 50 fois plus que les autres plantes testées, pour une pollution du sol de 5ppm (5000ppb). Dans le cas d'un sol pollué par des PCB (105 ppm), les courgettes ont extrait 4 à 20 fois plus par leurs racines que les autres plantes et deux fois plus d'extraction est observée pour les racines que les tiges. Les teneurs dans les fruits proviennent des dépôts aériens. Ces résultats montrent un comportement cohérent de cette famille de plantes pour les molécules organochlorées.

L'application d'un surfactant (biosurfactant rhamnolipidique ou préparation de mycorrhizes) permet d'augmenter de manière très significative le facteur de bioconcentration

(teneur du sol /teneur des racines ou tiges) et donc la phyto-extraction du DDE par les racines et les tiges de courgettes (figure 3).

La compréhension des mécanismes moléculaires peut permettre un meilleur contrôle du système courgette ou une transposition potentielle à des espèces plus efficaces. Par une section de la tige et des collectes de flux de sève quotidiennes, nous avons montré que les concentrations de DDE dans les tissus étaient corrélées à celles mesurées dans la sève. Pour la famille des zucchinis, le transfert dépend fortement de la capacité d'extraction des racines et une faible augmentation de la biomasse racinaire conduit à une importante augmentation du transfert du polluant, ce qui n'est pas le cas pour les autres plantes (figure 4). Pour le chlordane, dont la mesure des produits de dégradation est plus





avancée, on a quantifié 5 composés différents sur des plantes greffées. Nous avons greffé une tige de courgette sur un pied de concombre et une tige de concombre sur un pied de courgette. Certains systèmes de plantes ne sont pas capables d'extraire certaines formes de la molécule (le pied de concombre n'extrait pas le MC-5). Cela montre également que le facteur clé qui contrôle l'extraction des POP pour les zucchinis se trouve dans le système racinaire, et qu'il varie selon les sous-espèces (différence entre les *zucchini pepo subsp pepo* et *zucchini pepo subsp ovifera*). Un travail de croisement entre sous espèces montre que la capacité des courgettes à extraire les POP diminue avec les croisements avec les courges et que cette capacité n'est pas récupérée par back cross avec les parents courgettes. Les courges acquièrent une capacité d'extraction qui est perdue lors du back cross avec les parents courges. Cela suggère que le mécanisme est contrôlé par un locus ou des loci multiples sous la dominance d'un seul locus.

Un travail de biologie moléculaire a montré que 2 gènes sont surexprimés lors de l'exposition des courgettes à du DDE : un gène d'une protéine de transport du phloème et un gène du cytochrome p450. Ces gènes ne s'expriment pas chez les courges. Lorsque l'on compare une lignée de courgettes, 20 gènes différents peuvent s'exprimer après exposition de la plante à un polluant. Nous sommes actuellement en train d'analyser ces résultats. Du point de vue des processus, nous nous concentrons sur les transporteurs associés aux tissus vasculaires.

CONCLUSION

Les courgettes (*Cucurbitae pepo ssp pepo*) ont clairement un potentiel spécifique de phyto-extraction des POP. Il existe une grande variabilité dans la réponse selon les génotypes et le type de contaminant, mais cependant, les quantités extraites sont significatives. Des essais préliminaires pourraient être conduits avec des sols pollués par la chlordécone.

Figure 3 : effet d'un biosurfactant (1000 mg/L) ajouté avant plantation, sur le Facteur de bioconcentration (BCF) dans les racines (roots) et les tiges (stems) de différents cultivars de *C. pepo ssp pepo* pour le DDE. Les valeurs de références des témoins sans surfactant ont été normalisées à 1.

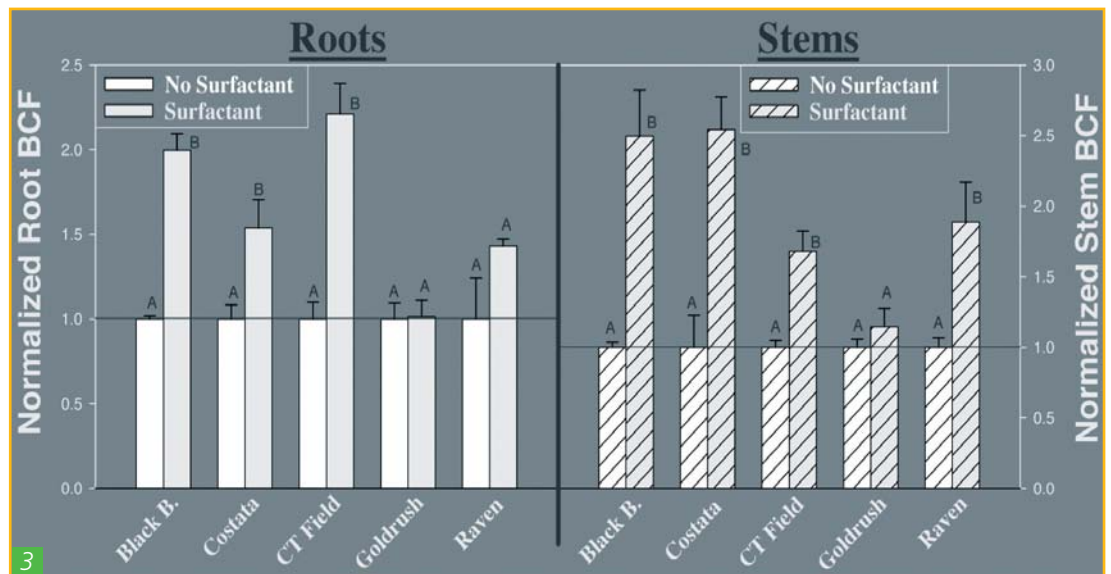


Figure 4 : flux de DDE dans le xylème de 3 cucurbitacées (courgette : zucchini ; concombre : cucumber ; pastèque : squash) en fonction de la biomasse racinaire ;

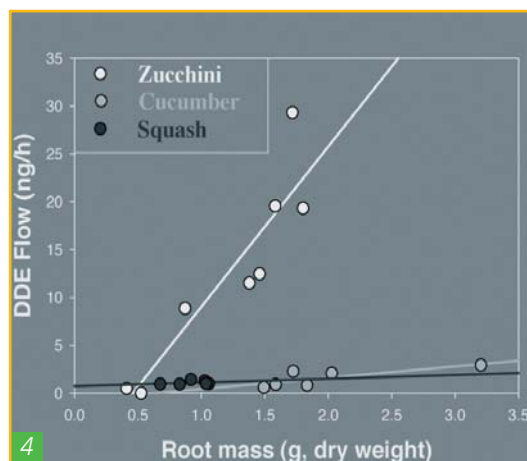
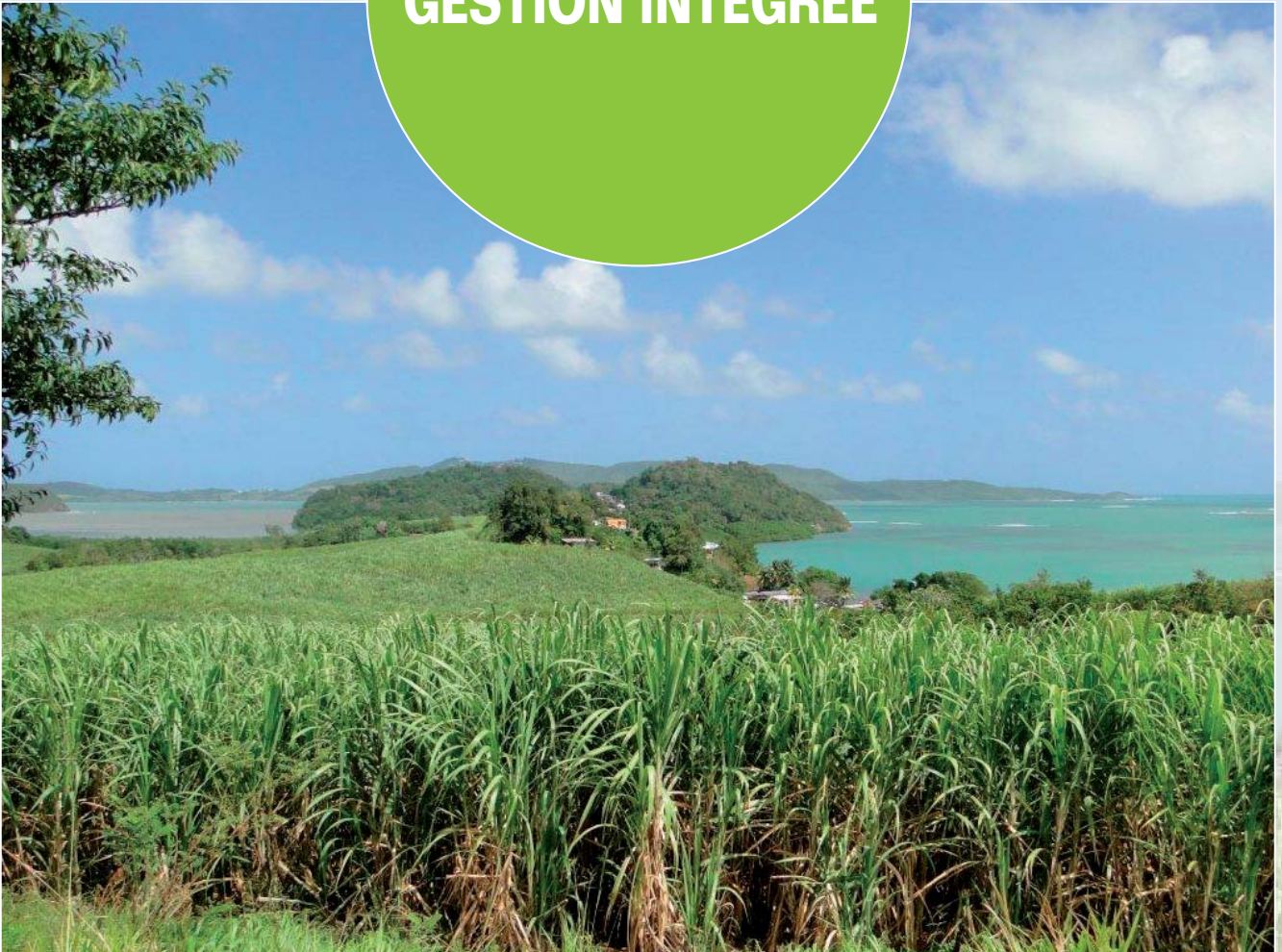


Photo : prélèvement de xylème sur la tige.



**- IV -
GESTION INTÉGRÉE**





Stéfan Colombano,
BRGM
Service Environnement
et Procédés innovants
3, av. Claude Guillemin
45060 Orléans Cedex 2
Email :
s.colombano@brgm.fr

Chlordécone Atelier de prospective sur les recherches à mener concernant la remédiation des sols, des sédiments et des produits chlorés. Proposition d'axes de recherche dans le cadre des Antilles.

1) FAISABILITÉ DE LA DÉPOLLUTION DES MILIEUX CONTAMINÉS

Etant donné les surfaces en jeu et le manque de données fiables et suffisantes dans les différents milieux (sols, eaux souterraines/superficielles et sédiments), il n'est pas envisageable, technico-économiquement, de traiter l'intégralité des zones à risques identifiées. Il faudra déterminer, au cas par cas, si les concentrations dans les sols (et les différents milieux) sont supérieures aux concentrations maximales admissibles par rapport aux enjeux identifiés (usage des sites et des eaux, des sédiments).

Il est encore nécessaire d'approfondir les connaissances sur i) la répartition de la pollution dans les différents milieux (cartographie), ii) le comportement de la molécule dans les différents sols, iii) les processus de transfert dans les eaux (amélioration des connaissances hydrogéologiques et hydrauliques), dans les plantes, dans les animaux ; iv) la dégradation biologique éventuelle de la molécule en conditions naturelles (notamment suivis des sous-produits de dégradations).

Néanmoins, les approfondissements des connaissances ne sont pas en opposition avec la recherche sur des procédés de dépollution de la chlordécone (essais de faisabilité et de traitabilité). La recherche dans ce domaine pourrait aboutir à la mise au point de procédés de dépollution utilisables comme outil de gestion complémentaire à la gestion actuelle (servitude de restriction d'usage, utilisation de charbon actif...) et aux bonnes pratiques agricoles (culture en créneaux, isolation hydraulique des parcelles... Achard et al., 2007). L'application de ces éventuels procédés ne pourrait être envisagée que ponctuellement sur la base d'un plan de gestion (Où veut-on/peut-on rétablir les usages ? Où veut-on/peut-on diminuer les transferts ?).

Les questions d'accessibilité des sites (pentes, couverture végétale...), de coûts, des avantages/inconvénients de tel ou tel type de traitement (on site/*in situ*/ex situ) seront abordées une

fois ces procédés testés. Ces tests (essais de traitabilité/faisabilité) permettraient de fournir les renseignements relatifs aux limites technico-économiques de procédés : rendements épuratoires, mesures compensatoires, impact microbiologique, impact toxicologique, coûts, sous-produits de dégradations... Une fois ces données acquises, il pourra être envisagé au cas par cas de les utiliser en compléments d'autres mesures de gestion. L'emploi de ces techniques ou mesures compensatoires pourrait être comparée via un plan de gestion et un bilan coûts-avantages comme dans le cadre de la gestion classique des sites et sols pollués.

2) AXES DE RECHERCHES PROPOSÉS POUR LA REMÉDIATION DES SOLS, DES SÉDIMENTS ET DES PRODUITS CHLORÉS

La plupart des travaux de remédiation des milieux contaminés par des pesticides (dont les pesticides organochlorés et la chlordécone) ont été réalisés sur des surfaces réduites au droit ou à proximité immédiate des usines des productions. Les travaux à l'échelle industrielle ont donc été réalisés sur des concentrations relativement élevées et n'ont concernés que des volumes relativement faibles, et, dans tout les cas, bien inférieurs à la pollution estimée en Guadeloupe et en Martinique.

Une analyse bibliographique des travaux de recherche et des procédés industriels en matière de dépollution de certains pesticides organochlorés permet de mettre en lumière certains axes de recherches.

2.1) Remédiation des sols

Notre analyse sur les recherches à mener concernant la remédiation des sols se décompose en deux étapes : analyse de l'état de l'art de dépollution des pesticides organochlorés puis de la chlordécone.

2.1.1 Pesticides organochlorés

Méthodes thermiques et physico-chimiques

De nombreux travaux de recherche ont montré des résultats significatifs de dépollution de pesticides organochlorés par des méthodes essentiel-

lement thermiques et physico-chimiques (échelle laboratoire/pilote). Citons à titre d'exemple : Self-Propagating High-Temperature Dehalogenation (SPHTD), TDR-3RTM (désorption thermique), CerOx™ (oxydation), application d'ultrasons haute fréquence, procédé de biosorption et de lavage, remédiation électrocinétique améliorée avec l'usage d'agents tensioactifs, (US EPA, 2005 ; UNEP, 2005 ; Norwall et al., 2001 ; Thangavadivel K., 2009 ; Juhasz et al., 2002 ; Karagunduz et al., 2007).

A l'échelle industrielle, les remédiations thermiques ont été employées avec des rendements épuratoires importants (incinération : UNEP, 2001 ; Karstensen, 1998 - Désorption thermique : Agassi et al., 1998 - Réduction chimique de la phase gazeuse (GPCRTM) : Kummeling et al., 2001 - arc plasma couplé avec la désorption thermique : Plascon™, PACT, PCS). Celles utilisant aussi des procédés physico-chimiques ont démontré leur applicabilité sur des pesticides organochlorés (Terra Kleen & Sonoprocess™ Technologies : US EPA, 1998 - Traitements par extraction : Salas et al., 1998 - Déshalogénéation mécano-chimique (MCD)™ : Thiess Services NSW, 2004 - Décomposition catalytique en milieu basique (BCD) : Ihobe SA, 1996 ; Barquin, 1998 ; EPA, 2005 - Déshalogénéation par des électrons solvatés (SETTM) : Commodore, 2002 - Oxydation à l'eau supercritique (SCWO) : US EPA, 2005 ; UNEP 2005). Enfin, la stabilisation par vitrification a aussi démontré son efficacité (Geomelt® : Geosafe corporation, 1999 ; GeoMelt™, 2002).

Ces procédés ont été appliqués essentiellement sur de faibles surfaces et pour des teneurs élevées. Ces procédés « intensifs » ne sont, à notre sens, pas ou peu applicables dans le cas de la Martinique et de la Guadeloupe pour les raisons suivantes : destruction de qualité agro-pédologiques des sols, coûts (liés notamment aux teneurs en eau et en matière organique importante des sols antillais), impact environnemental important, disponibilité des techniques. La dépollution par Oxydation Chimique in Situ (ISCO), pourtant très efficace sur les composés organiques récalcitrants, a été écartée de *facto* du fait de la trop forte teneur en matière organique des sols antillais et de la perte de qualité agro-pédologique importante des sols traités (sans refunctionalisation).

Les procédés de dépollution biologique (couplés à de la réduction chimique in situ) ou de phyto-remédiation présenteraient des possibilités d'application plus adaptées au contexte local.

Notons par ailleurs, les travaux de Woignier et

al. (2009) et Fernandes et al. (2010) qui mettent en évidence la potentialité de l'ajout de compost pour limiter le transfert de chlordécone sur des sols antillais, mais sans traitement de la masse de polluant.

Méthodes biologiques (hors phytoremédiation)

Au niveau R&D, de nombreux travaux relatifs à la biodégradation des pesticides organochlorés par alternance de phases anaérobies et aérobies ont été publiés (Phillips et al., 2001). Citons par exemples les travaux de Rubinos et al. (2008) qui obtiennent plus de 80 % d'abattement sur une durée de 11 mois par landfarming de sols contaminés par les isomères de l'hexachlorocyclohexane. D'autres études ont montré des rendements de dégradation intéressants sur cette même molécule (Manickam et al., 2007 ; Badea et al., 2009).

Récemment, les travaux de Manickam (2008) ont démontré la possibilité de traiter le lindane en conditions aérobies (90 % d'abattement du α -, γ - δ -HCH et 60 % du β -HCH).

Par ailleurs, Matsumoto (2009) a mis en évidence de nombreuses bactéries et communautés microbiennes efficace pour dégrader le dieldrine et l'eldrine que ce soit en condition aérobie ou anaérobie. Enfin, Fragoeiro (2005) a montré l'efficacité de certains champignons de type « white rot fungi » à dégrader les pesticides.

A l'échelle industrielle, certains chantiers ont montré des résultats intéressants sur des pesticides organochlorés. A ce titre, le procédé Daramend®, validé par un audit indépendant de l'USEPA, semble prometteur. Le procédé consiste à appliquer un amendement enrichi (de type compost), du fer zérovalent et de l'eau afin de stimuler la réduction biologique de l'oxygène et ainsi créer des conditions réductrices. Des cycles successifs anaérobies/aérobies sont ensuite appliqués (il s'agit donc d'une combinaison de Réduction Chimique In Situ (ISCR) et de dégradation aérobie/anaérobie). *In situ*, ce procédé est applicable jusqu'à 60 cm de profondeur (comme un landfarming). On site, le procédé peut être conçu comme un biotertre. Cette technologie a été appliquée sur de nombreux pesticides organochlorés comme le DDT et ses dérivés, le toxaphène, le chlordane, le lindane, le HCB et la dieldrine. Par exemple la mise en oeuvre du procédé Daramend® sur un ancien site de production du lindane au Kentucky (USA), pollués par un mélange des isomères du HCH (4 122 mg/kg) a permis une abattement de la charge polluante de 92 % (Phillips et al., 2001). D'autres résultats, avec des rendements



élevés ont été obtenus sur d'autres chantiers (DDE, dieldrine).

Par ailleurs, d'autres procédés comme la bioremédiation anaérobie utilisant des résidus sanguins (US EPA, 2005) et un compostage amélioré avec des cycles de traitement anaérobie/aérobie (Frazar for US EPA, 2000) ont été utilisés avec succès sur certains pesticides organochlorés.

La biodégradation aérobie/anaérobie (compostage/tertre/landfarming couplée ou non à l'ISCR) semble être une technique avantageuse et devrait faire l'objet de recherche afin de vérifier son potentiel. Ses principaux avantages sont : procédé destructif des contaminants, procédé à impact environnemental limité notamment en terme agropédologique. Par contre, ses inconvénients sont la formation éventuelle de sous-produits de dégradation et la modification temporaire de la microflore.

Méthodes de phytoremédiation

Cette technique est appropriée en complément de traitement sur les pollutions résiduelles (Russell for US EPA, 2005) ou sur des pollutions diffuses. La phytoremédiation fait l'objet d'un intérêt fort aux Etats-Unis et au Canada.

Au niveau R&D, les études de Mattina et al. (2003), de White et al. (2001), Karthikeyan et al. (2004), White et al. (2003) ont démontré des résultats parfois intéressants sur, respectivement, du chlordane dégradé, du chlordane, de l'atrazine, du métolachlore et du DDE.

Au niveau industriel, citons deux sites superfund de l'US-EPA pollués par des pesticides organochlorés : Aberdeen Pesticides Dump en Caroline du Nord (utilisant des peupliers et des herbes de couverture pour les pollutions résiduelles en dieldrine et HCB) et Fort Wainwright en Alaska (qui utilise une phytotechnologie ex-situ avec des saules sur des sols contaminés par de l'aldrine et le dieldrine).

Il existe, à l'heure actuelle, un besoin de trouver des voies permettant d'augmenter l'absorption et la dégradation des pesticides par les plantes. Comme l'activité microbienne dans la rhizosphère est connue pour faciliter la désorption des pesticides liés aux sols, ce qui permet d'augmenter leur consommation et leur transformation par les plantes, la combinaison de la bioremédiation microbienne avec la phytoremédiation paraît avoir plus de succès dans ce domaine (Chaudhry et al. 2002).

En théorie, la phytoremédiation est moins onéreuse que les traitements biologiques mais

présente des rendements épuratoires moins élevés, nécessite une durée plus importante et ne sont, dans la majorité des cas, pas destructifs.

2.1.2 Chlordécone

Méthodes biologiques (hors phytoremédiation).

L'efficacité de la biorémédiation pourra se heurter à la spécificité des sols spécifiques aux Antilles i.e. un taux de matière organique important et un caractère très récalcitrant de la molécule. Ainsi, les études menées en 2007 par Cabidoche et al., ont montré qu'à l'inverse du lindane, la chlordécone n'a pas subi de (bio)dégradation après 10 à 30 ans. De plus, les travaux de Monier et al. (2007 et 2009) montrent le pouvoir de fixation importante de la chlordécone sur certains types de sols, ce qui pourra être générateur de problème d'accessibilité pour des procédés de dépollution.

Les travaux de recherche relatifs à la biodégradation sur la chlordécone sont peu nombreux et sont pour la plupart anciens (littérature des années 70-80). Ces travaux s'accordent sur le fait que la chlordécone n'est pas transformée facilement en conditions aérobies (Gambrell et al., 1982 ; Huckins et al., 1982 ; Skaar et al., 1981) ni anaérobies (Huckins et al., 1982 ; Skaar et al., 1981).

Des études de laboratoire (Orndorff & Colwell, 1980) ont été menées en conditions aérobies avec i) des sédiments contaminés et leur population bactérienne originelle, ii) des souches de *Pseudomonas aeruginosa* et iii) un consortium bactérien isolé d'un dépôt de boues d'épuration du site de production de chlordécone de Hopewell (Virginie, USA). Les rendements épuratoires restent faibles mais suggèrent que la voie du co-métabolisme semble à privilégier pour des procédés éventuels à mettre au point. Les auteurs concluent à la similitude probable des mécanismes de dégradation microbienne entre le lindane et la chlordécone, et suggèrent que l'alternance de conditions aérobies et anaérobies pourrait engendrer une dégradation plus significative. Un effet de synergie entre les 3 souches de *Pseudomonas* étudiées est observé. La dernière étude publiée à notre connaissance est celle de Jablonski et al. (1996) qui a obtenu 86 % de transformation en 10 j par une bactérie méthanogène thermophile (*Methanosarcina thermophila*).

Notons qu'actuellement des procédés par ISCR/biodégradation aérobie/anaérobie sont testés au Brgm. L'Université des Antilles-Guyane est actuellement en train d'étudier la possibilité

de dégradation de la chlordécone et du lindane par voie purement biologique.

Méthodes de phytoremédiation

Achard et al. (2007) montrent qu'au stade actuel, la phytoremédiation n'est pas envisageable pour traiter le problème de la chlordécone dans les sols ; l'efficacité maximale du transfert est observée pour les racines et les tubercules, est de 1/5 de la teneur en chlordécone du sol. Cette relation met en lumière qu'il n'y a pas de phénomène de bioconcentration pour ces cultures.

Ceci montre que la phytoremédiation ne permettrait pas d'extraire la chlordécone du volume total de sols occupé par son système racinaire.

2.1.3 Axe de recherche proposé pour la remédiation des sols

En ce qui concerne le traitement des sols, la voie de dépollution la plus prometteuse serait donc l'ISCR/biodégradation aérobie/anaérobie. La mise au point d'un tel procédé demanderait la mise en œuvre d'essais de bioaugmentation, de biostimulation, des dénombrements bactérien, la caractérisation de la diversité microbienne, de l'activité enzymatique, des sous-produits de dégradation (marquage des molécules, blanc) ainsi que des essais d'écotoxicité (tests de germination par exemple) en vue de déterminer les limites d'applicabilité...

Bien entendu, suite à ces tests en laboratoire s'ils s'avèrent concluants, la méthode devra être testée en plein champ. Par la suite, elle pourra être utilisée sur certaines parcelles contaminées où elle constituera un outil de gestion ponctuel complémentaire aux autres mesures de gestion.

2.2) Remédiation des sédiments

La problématique des sédiments se heurte aux mêmes obstacles que celles des sols, à savoir une pollution diffuse avec de grandes quantités en jeu. Une compréhension aussi complète que possible des phénomènes de transfert doit être envisagée avant toute action curative éventuelle. Les voies de recherche à prendre en considération peuvent se baser sur la prévention du transport des sédiments contaminés (cf. § 2.3) mais aussi de manière curative ponctuellement soit par recouvrement/stabilisation (de type CETCO ou autre) soit par extraction/tri granulométrique et traitement biologique par ISCR/Anaérobie/aérobie.

2.3) Remédiation des produits chlorés

2.3.1 Cas du charbon actif

Le traitement de l'eau potable par charbon actif

génère des déchets dont l'élimination est pénalisante. La gestion classique de ces déchets met en œuvre des techniques de régénération, d'incinération et de mise en décharge. Un axe de recherche, adapté au contexte des Antilles, pourrait consister à traiter ces filtres par voie biologique.

2.3.2 Cas des eaux souterraines/superficielles

Une solution alternative au traitement actuel des eaux contaminées pourrait consister en un traitement passif ponctuel de la nappe ou alors une combinaison de traitement passif de la nappe avec un traitement des sols. Cette solution pourrait être intéressante en amont de certains captages ou à proximité de cours d'eau en relation hydraulique avec certaines nappes contaminées.

Cette solution palliative potentielle pourrait être mise en place via des Barrières Perméables Réactives selon les mêmes principes que les traitements par ISCR/aérobie/anaérobie pressentis dans les sols. Notons que ce type de bioremédiation aérobie/anaérobie *in situ* a été réalisé en grande nature avec succès aux Pays-Bas entre 2001 et 2003 sur un ancien site de production de lindane (Van Liere et al., non daté).

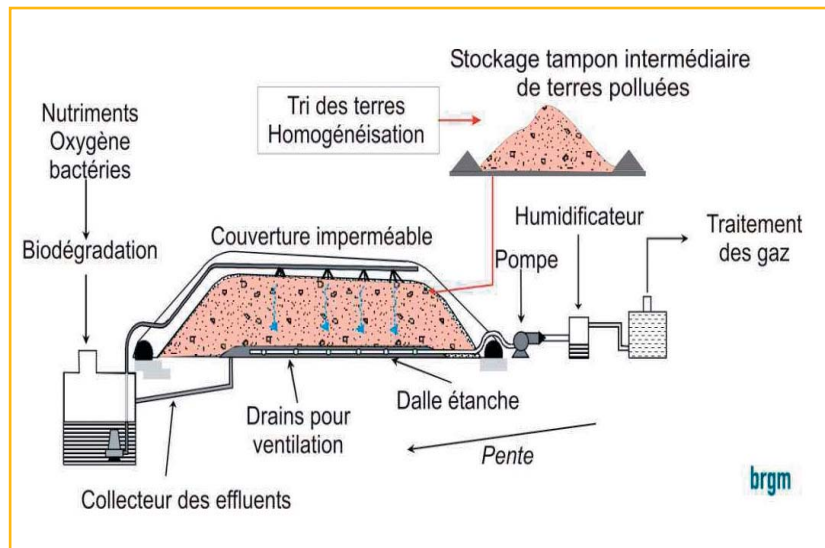
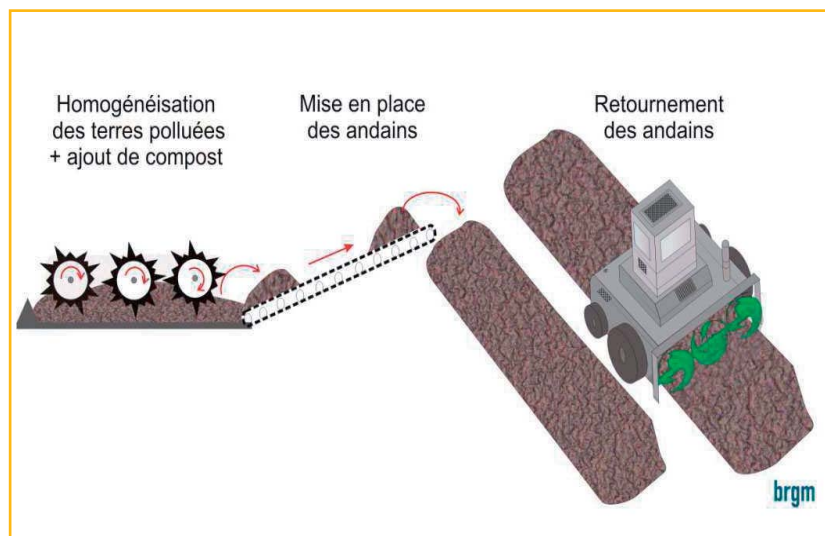
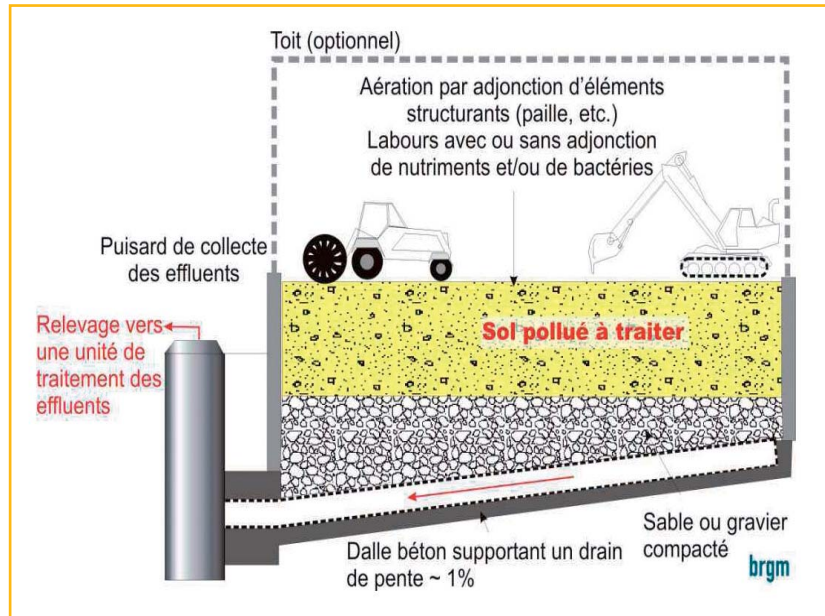
Une autre possibilité serait de mettre en place des BPR munies de charbons actifs aux mêmes endroits que ceux décrits plus haut. Les axes de recherche pour traiter ces charbons seraient identiques à ceux susmentionnés. La BPR (type funnel and gate, type panneau drain) devrait permettre l'enlèvement des charbons actifs.

Cette solution devra faire l'objet d'essais de traçabilité/faisabilité spécifiques afin de vérifier les cinétiques de réactions, les rendements épuratoires...

Dans certains cas précis, la pollution des eaux superficielles est partiellement due à un ruissellement des eaux de parcelles contaminées. À proximité de berges de cours d'eau à protéger, il serait alors possible de gérer les matières en suspension dans des puits à sédiments creusés parallèlement aux berges (à l'instar des tranchées drainantes) et de traiter les eaux de manière passive si nécessaire. Les sédiments récoltés devront faire l'objet d'un traitement granulométrique puis d'un traitement par ISCR/anaérobie/aérobie. Cette solution palliative pourrait être combinée avec une isolation hydraulique amont, des traitements de sols par compostage ou par traitement biologique.



Biodégradation aérobie / anaérobie



Test de capacité de traitement et de fiabilité technique







La bioremédiation des sols contaminés par la chlordécone d'un point de vue industriel

Christian Belanger
Microbiologiste,
EnGlobe Corp./
Biogénie,
4495, boul.
Wilfrid-Hamel,
Bureau #100,
Québec, Canada,
G1P 2J7
Tél : 418-781-0191
Fax : 418-653-3583
Email :
cbelanger@englobecorp.com

Quand un site contaminé doit être traité en vue de répondre aux normes environnementales en vigueur, les paramètres suivants doivent être pris en compte lors du choix de la stratégie de remédiation et des techniques à utiliser :

- La nature du polluant, ses propriétés physiques (sa solubilité, sa volatilité, son affinité avec le sol et la matière organique), sa répartition et sa concentration dans le sol (à la surface/ dans les nappes souterraines / en profondeur) ;
- Les caractéristiques du sol (son type, sa minéralogie, sa teneur en matière organique, sa teneur en eau, etc.) et des nappes phréatiques (la conductivité hydraulique, la pente, le sens du courant / le débit, les caractéristiques du sol, etc.) ;
- Les mécanismes potentiels de destruction / d'élimination / de séquestration (biologique, chimique, physique ou thermique), les solutions envisageables directement sur site ou pas, l'échelle de temps disponible pour le traitement du site ;
- Les objectifs de remédiation, la localisation des cibles sensibles et les moyens de les protéger ;
- Les possibilités d'utiliser une seule technique, une série de techniques, ou une combinaison de plusieurs techniques.

Lorsque toutes ces questions ont trouvé réponse, il est possible de sélectionner une stratégie de remédiation s'appuyant sur des technologies appropriées.

Parmi la cinquantaine des différentes techniques de remédiation pour la dépollution des sols et des nappes phréatiques, celles basées sur la biologie sont, le plus souvent, les moins coûteuses à mettre en œuvre à l'échelle commerciale, quand les polluants sont sensibles à la dégradation microbienne. Alors que la dégradation par l'atténuation naturelle peut prendre des décennies voire des siècles avant d'atteindre un niveau de concentration en polluant acceptable, la remédiation par génie biologique prendra quelques mois pour atteindre les mêmes objectifs, sous réserve de réunir les conditions favorables. La vaste majorité des applications commerciales de bioremédiation implique la biostimulation de la microflore autochtone en modulant les conditions environnementales. Il existe très peu d'exemples commerciaux spécifiques où l'apport de microorganismes allochtones ou de consor-

tiums a montré une réelle accélération de l'élimination du polluant sur les sites pollués.

Il existe trois facteurs principaux limitant le maintien d'une biodégradation active des contaminants dans le sol et les nappes souterraines : les sources en carbone/nutriments, les donneurs et/ou les accepteurs d'électrons (pour apporter de l'énergie au système et favoriser l'activité microbienne) et la limitation du transfert de masse. Le but de n'importe quelle approche industrielle de bioremédiation, est de maîtriser ces facteurs limitant. La majorité des méthodes commerciales de bioremédiation implique une biodégradation oxydative des polluants organiques en conditions aérobies. Le contaminant, dégradé par les microorganismes, est alors utilisé comme source de carbone et d'énergie (donneur d'électrons). Ainsi, un apport en nutriments (organiques ou inorganiques) et en oxygène (par injection d'air ou avec un composé chimique libérant de l'oxygène) en tant qu'accepteur d'électrons terminal (TEA) suffit à stimuler la bioremédiation oxydative en conditions aérobies. La biodégradation oxydative peut également être réalisée en conditions anaérobies. Dans ce cas, un TEA de substitution doit être fourni à la place de l'oxygène. Ceci conduit à l'émergence actuelle, du point de vue commercial, de la bioremédiation in situ à base de nitrate. Pour terminer, en conditions anaérobies, les contaminants organiques halogénés peuvent être utilisés comme TEA et ainsi être partiellement dégradés par déshalogénéation réductive. Les intermédiaires entièrement ou partiellement déshalogénés obtenus peuvent alors être utilisés par des bactéries lors de réactions de biodégradation oxydative. Dans ce système, les sources de carbone et d'énergie sont apportées sous forme de composés organiques simples comme la mélasse, l'huile végétale, etc. L'application industrielle d'une telle approche a émergé vers la fin des années 90 – début des années 2000 pour traiter la pollution aux solvants organochlorés comme le PCE. Etant donné que les intermédiaires déshalogénés sont plus sensibles à la biodégradation oxydative microbienne, une succession de phases anaérobie/aérobie permet de réduire l'éventuelle accumulation de ces intermédiaires.

Seule une petite fraction de toute la microflore retrouvée dans l'environnement, peut être cultivée en laboratoire ; par conséquent une



grande partie des voies métaboliques impliquées dans la dégradation des contaminants est encore méconnue. De plus, l'importance du co-métabolisme et de la synergie d'une population microbienne mixte n'est pas prise en compte dans l'étude de la biodégradation du contaminant quand la souche est cultivée pure. Cependant, la mise en œuvre des applications commerciales de bioremédiation ne nécessite pas de connaître toutes les voies métaboliques impliquées. Il suffit de connaître le type de système énergétique biologique concerné (biodégradation oxydative en aérobie, en anaérobie ou biodégradation réductrice en anaérobie) pour modifier des conditions environnementales de façon à stimuler la microflore et impulser la biodégradation du contaminant. Une étude de faisabilité peut être menée si nécessaire à l'échelle du laboratoire et/ou d'un site pilote pour étudier l'efficacité de différentes modifications possibles (pH, température, agent de foisonnement, nutriments, amendements organiques, surfactants, etc.) afin d'optimiser l'activité biologique et le transfert de masse.

Parmi tous ces facteurs limitant, la limitation du transfert de masse est celui qui représente le plus grand challenge commercial. Alors que les sources de carbone/nutriments et les donneurs/accepteurs d'électrons peuvent être facilement apportés au milieu à décontaminer, les mettre en contact avec la microflore de la manière la plus homogène demande beaucoup d'énergie. Dans le même ordre d'idées, favoriser le transfert du contaminant vers la microflore soulève également une difficulté liée aux caractéristiques du polluant, à son affinité avec la matrice solide (sol) et à sa composition (matière organique, phase libre, minéraux, etc.). Dans les procédés industriels de bioremédiation, la limitation du transfert de masse (que ce soit ce qui est rajouté au milieu ou le contaminant lui-même) peut être maîtrisée par l'application d'une quantité d'énergie suffisante sous forme d'injection sous pression (liquide ou gazeuse), par le mélange, le pompage, la dislocation, l'ajout d'agents de foisonnement, de surfactants, d'oxydants chimiques, d'amendements organiques appropriés (c'est-à-dire qui favorisent la production naturelle de biosurfactants et une augmentation de la température), etc. Les divers processus en génie de remédiation sont plus ou moins énergivores, ce qui a un impact direct sur leur prix et leur efficacité. Plus il y a d'énergie apportée au système, plus le coût sera élevé, mais plus le transfert de masse sera accru et par la même plus la biodégradation sera effi-

cace. Il y a donc un équilibre à trouver entre les besoins d'assainissement, le coût et la durée de l'opération lors du choix des options de remédiation adaptées (biologiques et autres). Néanmoins, quelle que soit la stratégie mise en place, il va toujours subsister une concentration résiduelle de polluant dans le système considéré (tout particulièrement le sol). Le plus souvent, le taux résiduel restera en dessous des objectifs fixés, même si parfois il peut se trouver au-dessus. De plus, il a été montré que, après l'application d'un procédé de remédiation biologique, la concentration résiduelle du contaminant présente moins de risques pour l'environnement à cause de sa faible biodisponibilité, sa faible mobilité et sa faible toxicité. Dans une approche basée sur le risque ou dans le cas où les objectifs de dépollution concernent les lixiviats (pour protéger les nappes phréatiques), la bioremédiation demeure une solution appropriée même lorsqu'il reste des résidus dans le sol. Il s'agit de la notion de « biostabilisation ».

En ce qui concerne le cas spécifique de la chlordécone et l'application potentielle d'un procédé de remédiation biologique à grande échelle, il est nécessaire d'identifier tout d'abord, la capacité de cette molécule fortement chlorée à être dégradée. Très peu d'études ont été menées sur le sujet et la publication pertinente la plus récente traitant de la biodégradation a été publiée en 1996 (Jablonski et al). Alors que certains travaux ont montré que la molécule de chlordécone est réfractaire à la biodégradation, d'autres au contraire mettent en évidence que certains microorganismes sont capables de la dégrader soit en conditions aérobies soit en anaérobie. D'un point de vue industriel, ces données sont suffisantes pour essayer de dégrader la chlordécone par des procédés biologiques qui stimulent la microflore autochtone. Par ailleurs, il est établi que la non-biodisponibilité de la molécule empêche sa biodégradation. En se basant sur sa solubilité dans l'eau qui est de 2,7 mg/L et sur un Koc à hauteur de 17,500 L/Kg, la chlordécone est effectivement classée dans la catégorie des molécules peu biodisponibles. Cependant, par rapport à d'autres polluants comme le fluoranthène (hydrocarbure aromatique polycyclique avec une solubilité de 0,26 mg/L et un Koc de 28 L/Kg) pour lequel la concentration peut être réduite jusqu'à 85% en configuration biopile, il est clair que la faible biodisponibilité de la chlordécone ne peut expliquer à elle seule son caractère récalcitrant.

Les nombreux atomes de chlore de la molécule lui confèrent une conformation spatiale qui rend difficile l'attaque par des voies oxydatives. Toutefois, d'après la littérature, la déchloration réductive peut se produire et entraîner l'accumulation d'intermédiaires. D'un point de vue commercial, l'alternance cyclique entre des conditions aérobies et anaérobies semble être la stratégie la plus prometteuse pour la bioremédiation des sols contaminés par la chlordécone. Des plateformes techniques peuvent exister à l'échelle industrielle selon différentes configurations pour mettre en œuvre de telles stratégies (biopile, compost, andainage, épandage). Elles ont d'ailleurs déjà prouvé leur efficacité pour traiter divers pesticides soit en conditions aérobies, soit en anaérobies, ou encore en alternant conditions aérobies et anaérobies. L'absence des conditions environnementales adéquates contribue grandement à la persistance de la chlordécone.

Pour considérer la bioremédiation comme une solution plausible au problème de la chlordécone, des études pertinentes doivent être menées. Les projets les plus judicieux d'un point de vue commercial semblent :

- 1) d'identifier toutes les matrices affectées par la pollution en fonction des spécificités régionales ;
- 2) de déterminer la meilleure approche pour arrêter la diffusion de la contamination vers les différents creusets (la protection des nappes souterraines n'ayant rien à voir avec la protection de la population contre l'ingestion de légumes contaminés, par exemple) ;
- 3) d'étudier les avantages d'une approche basée sur le risque (critères adaptés aux sites) au lieu de critères fixes ;
- 4) d'expérimenter sur des sols chargés en chlordécone plusieurs techniques par différents fournisseurs.

En termes d'avancées microbiologiques, il serait intéressant :

- 1) d'intensifier le travail d'identification des

voies de dégradation microbienne de la chlordécone et de ces intermédiaires ;

- 2) d'identifier le potentiel de toxicité lié à l'accumulation de ces intermédiaires ;
- 3) d'étudier la population microbienne mixte sous plusieurs conditions en apportant la quantité d'énergie suffisante (donneurs et accepteurs d'électrons), les sources de carbone, les nutriments et les amendements spécifiques propices à l'augmentation de la biodisponibilité de la chlordécone.

Voici quelques réflexions supplémentaires prenant en compte la dimension commerciale de l'application de solutions de remédiation :

- 1) il n'y a pas de solution miracle en matière de remédiation environnementale ;
- 2) pas besoin d'avoir toutes les preuves scientifiques des mécanismes de dégradation pour aller de l'avant (il y aura toujours des lacunes) ;
- 3) Attendre une approche idéale après avoir recueilli toutes les données retardera la mise en œuvre de solutions qui pourraient réduire considérablement le risque d'exposition à la pollution.

En conclusion :

- 1) La chlordécone est sensible à la dégradation microbienne ;
- 2) le détail des mécanismes de dégradation doit être clarifié ;
- 3) Certaines approches industrielles de remédiation peuvent stimuler la biodégradation de contaminants réfractaires similaires à la chlordécone ;
- 4) la biostimulation dans des conditions où s'alternent l'aérobie et l'anaérobies est une stratégie prometteuse qui peut faire partie d'une solution globale combinant plusieurs technologies ;
- 5) les solutions techniquement valables appliquées par une entreprise qualifiée en réhabilitation de sites peut apporter des avancées à la problématique de la chlordécone, sans attendre que chaque pièce du puzzle s'emboîte.







Frank KARG :
PDG d'HPC
Envirotec
SA / France
frank.karg@hpc-envirotec.com

S. VIRCONDELET :
Directeur
Technique d'HPC
Envirotec SA /
France,
1 rue Pierre Marzin,
Noyal Châtillon-sur-
Seiche, CS83001,
35230
SAINT-ERBLON /
France
s.vircondelet@hpc-envirotec.com

¹Evaluation
Quantitative
des Risques
Sanitaires

²Analyse des Risques
Résiduels Préventifs

Méthodologies EQRS¹ ARRp² de Gestion et Technologies de Réhabilitation des Zones contaminées par la Chlordécone : LA GESTION GLOBALE

(Basées sur l'Évaluation Quantitative des Risques Sanitaires & l'Analyse des Risques Résiduels préventive pour la définition de Concentrations Maximales Admissibles pour des risques résiduels tolérables concernant des usages différents des sites)

1. INTRODUCTION

La présence du polluant Chlordécone dans plusieurs zones à travers le monde, comme par exemple en Virginie et en Floride (Etats-Unis), au Brésil, en Martinique et en Guadeloupe sur les plantations de bananes, en Allemagne du nord sur les anciennes plantations de pomme de terre, est un problème de POP (Polluants Organiques Persistants) à très haut potentiel toxique et de bio-accumulation, pour la Santé Publique (d'après Smialowicz et al. : 1985, Cannon et Kimbrough : 1979, Larson et al. : 1979b, Chu et al., 1981, Reuber : 1978 & 1979, Gellert : 1978, Hammond et al., 1979, Johnson : 1996, Linder et al. : 1983, Huber : 1965, Chernoff & Rogers : 1976, Gellert et Wilson : 1979, Cannon et al. : 1978, US ATSDR : 1995, US EPA : 1986, PISC : 1984, OEHHA : 1992 and IRIS US EPA : 2009).

La Chlordécone est proscrite car considérée comme un des « Dirty Dozen » par la Convention de Copenhague en Mai 2004 qui a interdit la plupart des pesticides organochlorés (ex : le Toxaphène, Chlordécone, etc.).

L'article suivant propose des méthodologies de gestion via des EQRS et des technologies de remédiation pour les zones polluées par la Chlordécone (d'après l'Évaluation Quantitative des Risques Sanitaires et la définition des concentrations maximales admissibles pour des risques résiduels acceptables).

2. MÉTHODOLOGIE

D'après les méthodologies de remédiation et de gestion pointue de sites pollués françaises et internationales (Circulaire du 08/02/2007 du ministère français de l'environnement : MEEDDM, etc.), il est recommandé de contrôler les zones polluées à la Chlordécone selon les scénarios d'usages futurs des sites et les scénarios des expositions correspondants.

Concernant la Chlordécone, une EQRS générique (Évaluation Quantitative des Risques Sanitaires) a été réalisée par HPC Envirotec pour identifier pour chaque usage d'un site et d'un scénario d'exposition approprié, la concentration maxi-

male admissible pour chaque milieu d'exposition (comme par exemple les sols superficiels, les sols profonds ou les eaux souterraines) afin d'assurer des risques toxicologiques résiduels acceptables. Ces concentrations maximales admissibles sont appelés CMA et sont calculées par une EQRS préventive (également appelée ARRp : Analyse des Risques Résiduels préventive).

Les CMA (Concentrations Maximales Admissibles) pour des risques résiduels acceptables peuvent être appliquées par une cartographie de leurs dépassements (par type d'usage des sites) pour un **plan de gestion des territoires et sites pollués**. La stratégie de gestion des sites pollués suivante peut ainsi être mise en application en intégrant **une étude de faisabilité technico-économique** (Bilan coût-avantages) afin de recommander la meilleure technologie de dépollution pour des contaminations à la Chlordécone. Les solutions de réhabilitation sont par ex. :

- restrictions d'usage du site (servitudes),
- confinement du sol contaminé,
- excavation et entreposage en décharge (déchets dangereux),
- phyto-remédiation,
- BAND *in-situ* : Bio-Atténuation Naturelle Dynamisée du sol et des eaux souterraines.,
- P&T : pompage et traitement d'eaux souterraines,
- ISCO : Oxydation Chimique *In-Situ*,
- dégradation microbiologique *In-situ* & sur place,
- déchloration réductrice chimique (et microbiologique) engendrée par l'utilisation de fer nanométrique ou micrométrique zéro valent (n/ $\mu\text{Fe}0$) + l'usage des nutriments et accepteurs d'électrons spécifiques microbiologiques. Les premiers résultats avec nos partenaires américains ADVENTUS (et le BRGM) ont montré des bons résultats.
- Traitement thermique tel que la désorption thermique ou l'incinération de sol pollué.

2.1 Définition de CMA : concentrations maximales admissibles pour des risques résiduels acceptables dans une EQRS

La gestion des sites pollués devrait être basée



sur des risques sanitaires résiduels acceptables concernant les usages futurs. Ceci est réalisé par une Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires (EQRS) pour identifier le scénario de remédiation optimal le plus adapté ainsi que la future valeur de la propriété la plus optimisée possible avec respect d'un risque sanitaire acceptable de toxicité pour les futurs utilisateurs du site.

L'EQRS devient une ARR (Analyse des Risques Résiduels) s'il est prouvé que la réhabilitation et l'aménagement pour un usage futur exclut des risques sanitaires toxicologiques inacceptables dans les termes des Circulaires du Ministère chargé de l'Environnement du 08/02/2007.

Concernant la Chlordécone, une évaluation quantitative des risques sanitaires spécifique aux usages d'un site pour définir des CMA (concentrations maximales admissibles) a été réalisée par HPC Envirotec SA en Avril et Mai 2010.

En général, deux voies peuvent garantir une telle approche :

- A. une EQRS ou ARR préventive pour définir les CMA : concentrations maximales admissibles sous forme de concentrations résiduelles assurant des risques acceptables vis-à-vis du scénario d'usage futur du site (et pour le scénario d'exposition associé). Cette méthode assure les meilleures économies de budget de dépollution et ce, de façon transparente. Cette démarche assure également une sécurité budgétaire.
- B. une EQRS ou ARR après des travaux de réhabilitation et de l'aménagement pour vérifier l'acceptabilité des risques. Si les risques ne sont pas acceptables des besoins et dépenses supplémentaires en dépollution (ou des restrictions sur l'usage du site requis) pourront en être la conséquence.

Les Autorités, le service d'urbanisme municipal, les acheteurs, les promoteurs et les utilisateurs du site ont besoin, de façon éprouvée et transparente, de la certitude que les futurs risques sanitaires sur place seront acceptables. Les Concentrations maximales admissibles (CMA) doivent être définies par une EQRS (ou ARR préventive) afin de garantir des risques sanitaires acceptables et des coûts minimaux de réhabilitation, même en cas de pollution multiple. De plus, un maximum de sécurité juridique peut être atteint uniquement en procédant à une EQRS (générique) pour définir des CMA pour des risques acceptables.

D'après les scénarios des futurs risques, les coûts de réhabilitation peuvent être évalués pour

contrebalancer la revalorisation du développement de la propriété.

Une EQRS de gestion des sites pollués doit inclure des cartes de pollution excédant les risques sanitaires acceptables et les concentrations maximales admissibles (CMA) dans les zones des différents scénarios d'usage et d'exposition toxicologique. La stratégie est d'identifier le meilleur choix concernant les types de scénarios d'usages futurs d'un site et le meilleur équilibre entre les coûts de dépollution ou de réhabilitation et la revalorisation des terrains.

Les scénarios d'usage suivants ont été considérés :

- utilisation en site industriel
- utilisation tertiaire (bureaux, etc. et présence des professionnel sans enfant),
- commercial (avec une présence limitée d'enfants),
- utilisation en résidence collective avec espaces verts mais sans jardin potager,
- utilisation résidentielle avec jardins potagers,
- espace de loisirs (avec activités sportives, pêche, etc.),
- écoles et jardins pour enfants,
- production de denrées alimentaires dans des jardins privés, etc.

La stratégie pour l'Evaluation des Risques Sanitaires (EQRS et CMA) devrait garantir la méthodologie suivante pour la chlordécone en Martinique et Guadeloupe :

- A. Cartographie des catégories d'usages différents.
- B. Diagnostics des polluants dans les milieux d'exposition (sols, sédiments, air, eaux de surface et souterraines, denrées alimentaires, eau potable et gaz du sol si des polluants volatils supplémentaires existants).
- C. Définition des polluants et de leur concentration moyenne d'exposition devant être considérés : donc la Chlordécone et ses métabolites toxiques et éventuellement d'autres polluants existants.
- D. Définition des scénarios d'exposition toxicologique (inhalation, ingestion, contact cutané).
- E. Quantification des expositions (en DJE : Dose d'Exposition Journalière).
- F. Recherche de seuil dose/effet toxicologique = VTR : Valeurs Toxicologique de Référence (RfD, RfC, TRD, SF, etc.).
- G. Quantification des risques sanitaires (risques cancérigènes et risques systémiques).
- H. Quantification des incertitudes (données toxicologiques, paramètres d'exposition, etc.).
- I. Interprétation des risques (acceptables ou non).

J. Définition des concentrations maximales admissibles (CMA) pour des risques acceptables.

K. Cartographie des zones à risques pour des usages différentes = Concentrations supérieures aux CMA.

Par la suite, des études de faisabilité technico-économiques et des bilans « coûts-avantage » consisteront en une aide à la décision concernant les choix des mesures correctives de gestion relatives aux zones à risque.

Généralement trois voies d'exposition doivent être considérées :

- inhalation (air, gaz, vapeur d'eau, poussière),
- ingestion (poussière, sol, eau, denrées alimentaires),
- contact cutané (poussière, sol, eau, polluants purs).

Si les risques sanitaires ne sont pas acceptables, par conséquent, les concentrations maximales admissibles (CMA) doivent être définies pour chacun des polluants et des scénarios spécifiques d'usage du site. Le but est de protéger les êtres humains vis-à-vis de ces risques sanitaires non acceptables. Ces concentrations (ou seuil de réhabilitation) sont quantifiées de la même manière que l'évaluation des risques. De façon symétrique à celle-ci, une définition des concentrations maximales (CMA) en milieux pollués (concentrations limites dans les sols, les eaux, les aliments ou dans l'air ambiant et les poussières, etc.) doit être effectuée pour obtenir des risques cancérogènes et non cancérogènes acceptables. Les CMA sont définies pour un risque cancérogène maximal : $ERI < 10^{-5}$ = Excès de risque (de cancer) individuel et pour un risque systémique (non cancérogène) : $QR < 1$ (quotient de risque).

Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires et quantification des risques d'exposition toxicologique

Les objectifs de l'évaluation des risques sanitaires humains sont :

- ✗ quantifier les risques pour les populations humaines en considérant l'usage actuel ou futur du site pollué,
- ✗ identifier les parties du site où des risques acceptables existent pour les humains et l'environnement,
- ✗ guider les décisions de réhabilitation et définir, si nécessaire, les concentrations maximales admissibles (CMA).

Sélection de polluants :

On ne doit jamais oublier que la dégradation biotique (métabolites microbiologiques et produits de transformation biologique) ou les

composés de la dégradation abiotique (via hydrolyse, solvolysse, etc.) peuvent être même plus toxiques que les polluants initiaux (cela peut aussi être le cas pour la Chlordécone).

C'est par exemple le cas pour :

- hydrocarbures aromatiques halogénés lourds décomposés en phénols halogénés, acides carboxyliques halogénés, etc. (chlorobenzène, chlorophénols, PCB, etc.),
- la **dégradation des pesticides**, comme par exemple la dégradation des phénylurés vers des anilines chlorés et/ou alcylys, la dégradation des composés organophosphorés en phénols halogénés et/ou nitrés, etc.,

Des centaines d'exemples de produits de dégradation toxiques importants à étudier pourraient être donnés. L'instrument le plus important, garantissant la certitude pour l'étude complète du site et la sélection de polluants pour l'évaluation des risques sanitaires est l'interprétation de l'historique des sites la plus détaillée. Uniquement de cette manière avec une connaissance approfondie **en chimie environnementale de l'activité spécifique des polluants** et de leurs produits toxiques de dégradation, une EQRS sérieuse peut être assurée. De plus il est important d'identifier les dangers associés aux polluants dépendant de leur toxicité (VTR) et de leurs caractéristiques physiques et chimiques.

Concentrations en polluants au sein des milieux d'exposition

Les concentrations en polluants dans les milieux d'exposition comme le sol superficiel (et la poussière), le gaz du sol, l'air ambiant, l'eau du robinet, les denrées alimentaires, etc. sont déterminées en calculant les valeurs des moyennes arithmétiques basées sur les concentrations mesurées sur place pour chaque zone spécifique de scénario d'exposition. Cette approche assure la prise en compte des expositions les plus probables.

Dans le cas où un très grand nombre de résultats d'analyses existent, des simulations statistiques Monte Carlo peuvent être appliquées, afin de supprimer les valeurs extrêmes d'analyses avant de retenir la moyenne arithmétique (par exemple la valeur du 90^e percentile, qui signifie que 5 % des valeurs les plus basses et 5% des valeurs les plus hautes (extrêmes) sont supprimées avant la définition de la valeur de la moyenne arithmétique ou d'un 50^e percentile (= médiane). Dans le pire des cas (worst case) les concentrations maximales mesurées peuvent être utilisées. Si les concentrations mesurées sont plus basses que la limite de quantification, la valeur zéro (ou la demi valeur de la limite de détection) doit



être utilisée pour calculer la valeur de la moyenne arithmétique. Avant de procéder à la modélisation de la concentration du polluant au sein du milieu d'exposition, dans chaque cas les analyses réelles doivent être privilégiées.

Définition des scénarios d'exposition toxicologiques et schémas conceptuels :

Généralement trois voies différentes d'exposition doivent être considérées :

- inhalation (air, gaz, vapeur d'eau, poussières),
- ingestion (poussière, sol, eau, denrées alimentaires),
- contact cutané (poussière, sol, eau, polluants purs).

Le but du schéma conceptuel est de définir les voies de transfert des polluants vers la population cible. Les voies d'exposition à considérer sont dépendantes du scénario d'utilisation du site comme le montre par exemple le tableau suivant :

Voies d'exposition potentielle	Scénarios et types d'usagers				Milieux sources considérés pour la modélisation
	Elevage et consommation	Consommation de bananes, etc	Consommation de produits d'élevage	Pêche et consommation	
Voie orale (ingestion) eau contaminée	X	-	-	-	Eaux souterraines
Sols superficiels-poussières	X	-	-	X	Sols superficiels
Fruits, légumes, viandes, lait et/ou poissons contaminés	X	X	X	X	Sols superficiels et eaux souterraines (irrigation)
Voies pulmonaires (inhalation) : air ambiant extérieur et intérieur contaminés	X	-	-	X	Sols profonds, eaux souterraines et air du sol
Poussières	X	-	-	X	Sols superficiels
Vapeurs d'eau contaminées (douche et/ou irrigation, lavage)	X	-	-	-	Eaux souterraines
Voie cutanée (absorption) : contact avec l'eau contaminée (douche, bain et/ou irrigation lavage)	X	-	-	(x)	Eaux souterraines
Contact avec les sols et poussières	X	-	-	X	Sols superficiels

Sols superficiels : 0,0-0,3 m de profondeur (0,0-1,0 m dans les jardins privés), Sols profonds : plus profond que 0,3 m (ou 1,0 m).

Un schéma conceptuel pour chacun des scénarios d'expositions considérés a été réalisé afin d'indiquer les différentes voies d'exposition à prendre en compte et les différentes concentrations moyennes de polluants utilisés par le milieu de l'exposition.

Le transfert des polluants vers les milieux d'exposition peut être simulé par modélisation (par les modèles comme C-Soil, HESP-SP, RISC Workbench, RBCA, etc.) mais deux lignes directrices doivent être respectées :

- les mesures réelles (analyses) doivent être privilégiées si possible (au lieu d'une modélisation),
- un modèle ne doit jamais être utilisé comme «boîte noire», car tous les paramètres et considérations doivent être transparents et explicables à tout moment.

Quantification de l'exposition :

Le but de cette étape de l'Evaluation des Risques est de quantifier la dose journalière d'exposition (DJE) basée sur le milieu d'exposition aux polluants (sol, aliments, eaux, air ambiant, etc.), les concentrations des polluants dans les milieux d'exposition, les paramètres physico-chimiques du sous-sol, les paramètres physico-chimiques des polluants, la Quantification de l'exposition

La Dose Journalière d'Exposition (DJE)

La dose journalière d'exposition est calculée en intégrant les différents paramètres dans l'équation de quantification de l'exposition. Il s'agit de la dose du polluant à laquelle le corps humain est exposé, au contact de différents milieux (sol, air, eau, denrées alimentaires). Cette dose journalière est exprimée en mg/kg/j (ou mg/kg ● jour).

La dose totale journalière d'exposition intègre le contact oral, par inhalation et cutané DJE :

$$DJE_{\text{totale}} = DJE_{\text{ing}} + DJE_{\text{inh}} + DJE_{\text{contact}}$$

Il faut bien distinguer les différentes DJE car certaines voies d'exposition montrent différents risques toxiques pour le même composé (comme par exemple CrVI qui est cancérigène lorsqu'il est inhalé mais pas quand il est ingéré).

La quantification des expositions toxiques est réalisée de la manière suivante :

- Ingestion (sol, denrée alimentaire, eau) :

$$DJE_{\text{ing, sol}} = C_s \bullet (Q_s / W_{\text{ad, ch}}) \bullet f_{\text{a, ing}} \bullet E_a \bullet (E/L)$$

DJE_{ing} : Dose Journalière d'Exposition par ingestion dans le sol (mg/kg/j)

C_s : Concentration du polluant dans le sol (mg/kg)

- Q_s : Quantité journalière de sol ingérée
 $W_{ad, ch}$: Poids de l'adulte (ex. 70 kg), de l'enfant (ex. 15 kg)
 $f_{a, ing}$: Facteur d'absorption par ingestion (1 correspond à 100%)
 E_a : Fréquence annuelle d'exposition (ex. les travailleurs : 220 j /365)
 E/L : Seulement pour les polluants ancérogènes : nombre d'années d'exposition (ex. adulte : 24 ans, enfant : 6 ans) divisée par le nombre d'années de vie (70 ans).

Recherche de valeur de relation dose/effet toxicologiques = VTR : Valeurs Toxicologiques de Référence

La première étape de la caractérisation du risque consiste à rechercher des données scientifiques sur la toxicité des polluants en considérant les risques potentiels **sans seuil** de dose toxicologique à effet (cancérogène, mutagène, tératogène, et dans certains cas neurotoxique) et **avec seuil** de dose toxicologique à effet (systémique-non cancérogène, etc. effets).

• **Concernant les substances non cancérogènes**, les données recueillies dans la bibliographie définissent les niveaux d'exposition en-dessous desquels aucun effet sanitaire néfaste n'est mesuré :

VTR : Dose journalière tolérable (DJT) ou concentration tolérable (CT), par ex. :

- La Dose de référence (RfD) aux Etats-Unis/E.P.A : Environmental Protection Agency utilisée pour l'ingestion directe, l'inhalation et contact cutané (ou TRD en Allemagne/UBA : Umweltbundesamt), etc.

- Les Concentrations de référence (RfC aux Etats-Unis/EPA : environmental Protection Agency) utilisée pour l'inhalation, etc.

La plupart du temps ces valeurs sont basées sur le NOAEL (seuil d'effet défavorable non observé) ou LOAEL (seuil d'effet défavorable faible observé) avec l'application de facteurs d'incertitude (ou de sécurité) : (ATSDR, RAIS, UBA, U.S.-EPA, WHO-IPCS-INCHEM, etc.).

• **Concernant les polluants cancérogènes**, la relation entre l'exposition humaine et la probabilité de développer des effets néfastes est exprimée de la manière suivante :

Facteur statistique de risques du cancer (SCR) ou concentration statistique de risque du cancer (SCRC) :

- pente (SF : Slope Factor ou UR : Unit Risk aux Etats-Unis/EPA : Environmental Protection Agency) pour l'ingestion, l'inhalation et le contact cutané, etc.

- concentration à risque unitaire (UR concentration aux Etats-Unis/EPA : Environmental Protection Agency ou en Allemagne/UBA : Umweltbundesamt) pour l'inhalation et une quantité d'air inhalée.

De plus les valeurs basées sur des NOAEL empiriques trouvées doivent être privilégiées à celles basées sur les LOAEL. Entre les NOAEL et LOAEL, ceux qui doivent être choisis sont ceux qui ont pour cible la population humaine sensible, comme par exemple les enfants (au lieu des adultes).

Le tableau suivant montre les valeurs toxicologiques chroniques utilisées (VTR) pour la Chlordécone avec une mise à jour en 2010 concernant les VTR (Valeurs Toxicologiques de Référence) actuelles :

Substance	Risk/ Risque	Toxicological Dosis-Respons Relationship/ Valeur toxicologique chronique			Toxicological Target Organe(s)cible(s)	Specles/ Espèce testée	Uncertainty Factor/ Facteur de sécurité	Organisme/ Organisme
		Exposure Pathway/Voie d'exposition	Type	Value./Valeur				
Chlordecone	NC	Ingestion	DJT	0,0003 mg/kg/l	Kidney, Liver, Reproduction/ Système rénal, hépatique neurologique, effets sur la reproduction	Rat	BMDL10/ 300	IRIS 2009
	C	Ingestion	ERU	10 [mg/kg/j] ⁻¹	Liver- hepatotoxicity/	Souris	1	IRIS 2009
		Inhalation	ERUI	4,6 [mg/m ³] ⁻¹	Système hépatique	(Mouse)		OEHA 1992

NC : Risque non-cancérogène (systémique) C : Risque de cancer DJT : Dose journalière tolérable (Acceptable daily intake)
ERU : Excès de risque unitaire (Cancer unit risk)



Quantification du risque sanitaire :

La quantification du risque doit être faite séparément des polluants en montrant un risque toxique avec ou sans dose seuil d'effet toxicologique.

Les risques toxicologiques tolérables sont les suivants :

• Avec seuil toxicologique (risques non cancérogènes) :

Le risque non cancérogène, ou quotient de risque (QR), est défini par le rapport de la Dose Journalière d'Exposition (DJE) divisée par la Dose Journalière Tolérable (DJT) (ou la concentration Tolérable) comme montré ci-dessous (cf. Circulaires du Ministère chargé de l'Environnement du 08/02/2007) :

L'index de risque est comparé à la limite de 1 pour laquelle la Dose Journalière d'Exposition est égale à la Dose Journalière Tolérable :

$$\begin{aligned} \text{QR} &= \text{DJE (mg/kg/j)} / \text{DJT (mg/kg/j)} \\ \text{ou } \text{QR} &= \text{DJE (mg/kg/j)} / \text{CT (mg/m}^3\text{)} \\ \text{QR} \leq 1 &: \text{le risque est acceptable,} \\ \text{QR} \geq 1 &: \text{le risque est inacceptable.} \end{aligned}$$

• Sans seuil toxicologique (risques cancérogènes) :

Le risque cancérogène, ou l'excès de risque individuel (ERI) est calculé en multipliant la dose journalière d'exposition avec la pente (Sf), le risque unitaire (RU) ou l'ERU (Excès de risque unitaire) :

Le risque individuel de cancer est comparé avec la limite de 10^{-5} qui représente la limite d'un risque individuel de cancer acceptable (ce qui correspond à un excès de risque collectif d'un cas de cancer par 10^5 personnes = 1:100 000) :

$$\begin{aligned} \text{ERI} &= \text{DJE (mg/kg/j)} * \text{Sf (mg/kg/j)} \text{ ou} \\ \text{ERI} &= \text{DJE (mg/kg/j)} * \text{RU (mg/m}^3\text{)}^{-1} \\ \text{ERI} \leq 10^{-5} &: \text{risque acceptable} \\ \text{ERI} > 10^{-5} &: \text{risque inacceptable} \end{aligned}$$

Une additivité des risques cancérogènes doit être appliqué, et les risques non-cancérogènes s'additionnent uniquement si l'organe cible est identique (par exemple le foie, le système neurologique, etc.).

La présentation des risques sanitaires quantifiés doit être faite séparément entre les risques cancérogènes et non cancérogènes (pour les enfants et adultes) et doit présenter la somme des risques non cancérogènes pour les différents organes cibles.

Quantification des incertitudes :

Normalement les risques quantifiés correspondent aux scénarios d'exposition les plus probables. Comme élément de discussion, différents paramètres de l'Évaluation Quantitative des Risques Sanitaires pourraient être utilisés afin de déterminer l'impact potentiel sur le risque réel en cas de changement des conditions d'exposition (scénarios d'exposition extrême, etc.).

Par exemple le scénario d'exposition le plus probable dans une zone résidentielle évoquant une contamination de la nappe par un solvant, serait :

- Évaporation pour le gaz du sol, migration vers l'air ambiant et exposition par inhalation.

Le pire scénario serait les voies d'exposition supplémentaires sur des sites résidentiels :

- exposition orale de l'eau contaminée et de denrées alimentaires produits avec cette eau,
- contact cutané en cas de baignade (par exemple les petites piscines pour enfants dans le jardin),
- inhalation supplémentaire de la vapeur d'eau polluée en cas de contamination de l'eau souterraine utilisée pour les douches chaudes ou bains,
- inhalation des poussières, ingestion passif et contact cutané des polluants en provenance du sol accessible (comme c'est le cas pour la chlordécone).

Ces cas peuvent être absents sous les conditions actuelles de l'EQRS, mais probables pour les scénarios d'usage futur d'un site surtout si cet usage pour les terrains privés ne peut être contrôlé.

D'autres paramètres peuvent être modifiés pour l'évaluation quantitative des risques sanitaires, comme par exemple :

- les données toxicologiques actualisées de différentes agences environnementales internationales,
- les concentrations des polluants dans les milieux d'exposition,
- les paramètres d'exposition des cibles humaines, etc.

Les objectifs de cette étape de l'Évaluation des Risques est de quantifier les risques sanitaires en utilisant ces autres paramètres, qui devraient être plus élevés ou plus bas que ceux utilisés pour le scénario de risque le plus probable. Les valeurs maximales et minimales peuvent être considérées pour plusieurs paramètres, comme la toxicité des polluants, les caractéristiques physico-chimiques, les considérations d'exposi-

tion humaine (comme les budgets espace-temps, etc.), etc.

L'évaluation de l'incertitude de toxicité

Pour certains polluants, plusieurs valeurs de toxicité peuvent être choisies dans différentes bases de données préexistantes. L'évaluation de l'incertitude liée à la toxicité est réalisée pour les polluants pour lesquels d'autres valeurs de toxicité existent, au lieu de celles utilisées dans l'Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires, pour le scénario d'exposition le plus probable.

Définition des concentrations maximales admissibles (CMA) :

Si par ex. l'Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires montre des risques sanitaires cancérogènes et/ou non cancérogènes inacceptables, des concentrations maximales admissibles doivent être définies afin de s'assurer qu'après une dépollution du site les risques sanitaires seront acceptables. Le but est très clair, les êtres humains doivent être protégés des risques toxiques supplémentaires inacceptables provenant d'une pollution du site. Ces concentrations maximales admissibles (CMA) sont calculées de la même manière que la quantification du risque. De façon symétrique, un calcul itératif pour définir les concentrations maximales tolérables en milieu pollué (air ambiant, gaz du sol, sol et eau, etc.) doit être mené afin d'obtenir des risques toxiques acceptables. Les CMA sont calculées pour un risque cancérigène maximal de $ERI = 10^{-5}$ et pour un risque non cancérigène de $QR = 1$.

Il est recommandé d'utiliser comme CMA limite pour les gaz du sol et l'air ambiant les concentrations seuils existantes en accord avec la réglementation actuelle (plafond). Cela implique par exemple, que si l'EQRS définit des CMA au dessus des seuils de concentrations apparentées au lieu de travail comme pour :

- VLEP SSP (cf. UPDS : 2010) & VME en France (Valeur limite d'Exposition),
- MAK en Allemagne (Maximale Arbeitsplatzkonzentration),
- TWA (Time Weighted Average concentrations on working places aux Etas-Unis),

alors les CMA pour le gaz du sol devrait être la VLEP, etc. La raison est que le sous-sol pourrait devenir à tout moment un lieu de travail lors de la réalisation de tranchées (la mise en place de réseaux, tuyaux d'eaux usées, câbles, caves, les vides sanitaires, les parkings souterrains, etc. Dans ce cas des réglementations supplémentaires doivent être respectées.

Concernant l'eau de surface ou les eaux souter-

raines, une approche similaire doit être respectée afin d'être en accord avec la réglementation. Si l'Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires définit des CMA en dessous des valeurs limites fixées par la réglementation, alors les CMA pour les eaux souterraines doivent être limitées à ces valeurs (plafonds) et sur des niveaux de bruits fonds géochimiques. Par exemple si les CMA pour les eaux souterraines ont été définies par l'EQRS en considérant un cocktail de polluants, alors il est possible que la CMA calculée soit en dessous d'une valeur seuil officielle de l'eau potable/potabilisable. Dans ce cas, la concentration limite officielle fixée par la réglementation sera la concentration CMA minimale (et non pas plus bas).

Par ex. la réglementation pour l'eau potable en Allemagne (UBA : 2007) et valeur limite pour le **Chlordécone** : **0,007 µg/l (= 7 ng/l)**

L'application des valeurs réglementaires ou des CMA d'une EQRS ou ARR préventive apporte une sécurité sanitaire et juridique supérieures par rapport à une considération des valeurs d'orientation de réhabilitation (comme par exemple PRG : Preliminary Remediation Goals aux Etats-Unis ou les PW et MW en Allemagne, etc.). Ces types de valeurs limites ne considèrent pas l'Evaluation de Risque spécifique réelle du site et de sa pollution (comme par exemple l'exposition à la présence de multiples polluants différents, etc.).

La table suivante montre les concentrations maximales admissibles (CMA) pour différents scénarios d'usage du site en Martinique et en Guadeloupe, comme défini par l'Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires spécifique du site (ARRp/ EQRS) réalisée par HPC Envirotec SA en Avril et Mai 2010 :

2.2 Etude de faisabilité économique et technologique

Les dépassements des concentrations par rapport aux CMA doivent être cartographiées pour le sol, les eaux souterraines ou les sédiments, etc. concernant les scénarios d'expositions spécifiques d'usages des sites. De cette manière les priorités des mesures de gestion et de réhabilitation peuvent être mises en œuvre.

Concernant les pollutions par la chlordécone en Martinique et en Guadeloupe, une étude de faisabilité économique a été réalisée par HPC Envirotec SA en 2010. Le traitement le plus avantageux identifié est la dépollution « **in-situ** » **du type BAND ou DNBA par le µFe0 + les accepteurs d'électrons.**



Tableau : CMA : Concentrations Maximales Admissibles pour la Chlordécone en Martinique et en Guadeloupe comme défini par l'EQRS spécifique de l'usage du site : Evaluation des Risques Sanitaires, réalisée par HPC Envirotec SA en 2010.

Chlordécone			
Scénario d'exposition	Milieu	CMA	Unité
Scénario résidentiel avec jardin potager	Sols superficiels avec jardin potager	0,033	mg/kg
	Sols profonds partie cultivable	0,033	mg/kg
	Sols superficiels espaces verts	1,3	mg/kg
	Sols profonds hors parties cultivables	24	mg/kg
	Eaux souterraines tous usages sauf eau de boisson	0,09	µg/l
	Eaux souterraines tous usages avec eau de boisson	0,045	µg/l
Scénario espace vert	Sols superficiels espaces verts	1,5	mg/kg
	Sols profonds	118	mg/kg
Scénario crèche/école maternelle	Sols superficiels espaces verts	2,9	mg/kg
	Sols profonds	92	mg/kg
Scénario ERP Commercial	Sols superficiels espaces verts	6,6	mg/kg
	Sols profonds	420	mg/kg
Scénario culture de bananes avec consommation	Sols superficiels	0,75	mg/kg
	Sols profonds partie cultivable	0,85	mg/kg
	Sols profonds hors parties cultivables	140	mg/kg
	Eaux souterraines tous usages sauf eau de boisson	2,6	µg/l
	Eaux souterraines tous usages avec eau de boisson	0,21	µg/l
	Scénario élevage avec consommation	Sols superficiels	0,25
Sols profonds		140	mg/kg
Eaux souterraines tous usages sauf eau de boisson pour l'homme		2,8	µg/kg
Eaux souterraines tous usages avec eau de boisson pour l'homme		0,21	µg/l
Scénario consommation de bananes	Sols superficiels	0,4	mg/kg
	Eaux souterraines d'irrigation	1,2	µg/l
Scénario consommation de produits d'élevage	Sols superficiels	0,27	mg/kg
	Eaux souterraines pour animaux	3,8	µg/l
Scénario pêche et consommation avec Bio-accumulation	Eaux superficielles	0,00025	µg/l

2.3 Conclusion : méthodologies de gestion recommandée et technologies de dépollution.

Contrairement aux « recherches pures » (et très ponctuelles), l'approche recommandée est basée sur une première étude de faisabilité technico économique permettant d'assurer une gestion globale du problème avec un maximum de transfert des technologies vers les organismes et les experts locaux en Martinique et Guadeloupe. En tant que professionnels de gestion des sites et territoires pollués au niveau mondial, nous intervenons à partir de nos agences internationales et en France sur l'ensemble des continents.

Concernant le problème de Chlordécone l'objectif devrait être :

- a. de fournir et de maintenir la sécurité sanitaire et environnementale et
- b. d'apporter la sérénité sociale et économique.

Une synergie entre des meilleures technologies et la bonne compétence des techniciens de

terrain et des chercheurs de Martinique et de Guadeloupe est nécessaire. Les Chercheurs et Techniciens Antillais pourront assurer le Management futur du problème de la Chlordécone. Au titre d'experts de gestion des sites et grands terrains pollués, il est clair que **seule une bonne transparence des méthodologies est dans l'intérêt de chaque utilisateur ou propriétaire des terrains concernés** pour un usage résidentiel ou commercial agricole (tourisme, production des aliments, usage des eaux souterraines et superficielles, activités de pêche, etc.).

Car, la bonne image touristique, agricole, commerciale et la bonne qualité de vie de la Martinique et de la Guadeloupe sont très importantes. La méthodologie proposée est la suivante :

A. Concernant les sols, sédiment et eaux souterraines :

- Compléter les diagnostics des terrains (potentiellement) pollués via des investigations, prélèvements et analyses complémentaires.

- **Application des EQRS** : Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires et définition des objectifs de réhabilitation sous forme de CMA : Concentrations Maximales Admissibles pour des risques résiduels acceptables pour des usages différents (selon la Circulaire du MEDD du 08/02/2007 et en application des VTR : Valeurs Toxicologiques de **Références de Chlordécone les plus récentes et actualisées** de US EPA IRIS : 2009).
- **Hiérarchisation et identification des sites et terrains à traiter en priorité** contre la pollution par la chlordécone par la cartographie des dépassements des CMA : Concentrations Maximales Admissibles selon les sensibilités des usages (résidentiel avec jardin potager ou non, production agricole, etc.). Par ex. une première partie pourrait être réalisée dans les bassins versants de Goyave en Guadeloupe et de Lezarde et Gallion en Martinique.
- **Définition du type de traitement des sites** ou terrains prioritaires (selon les dépassements des CMA et selon les usages et usagers), par ex. via :
 - **les restrictions d'usage** (servitudes, par ex. production agricole pour bio carburant au lieu d'aliments, etc.) et/ou **confinement** ou par une vraie **dépollution** (et monitoring).
 - définition du type de traitement par un **bilan coûts - avantages** (étude de faisabilité technico économique).

B. Traitement des sites par **dépollution (Rémediation en préférence « in-situ » du type BAND ou DNBA)**

- Mise en place de Pilotes de traitement pour la **dépollution** en Martinique et en Guadeloupe par application des meilleures technologies connues aujourd'hui et sous suivi et amélioration scientifique du protocole de **dépollution**.
- L'objectif est de mettre en place un protocole de **dépollution** principalement basé sur une combinaison des deux technologies prouvées les plus effectives, soit :
 - **Une première phase de déchloration de la chlordécone via le fer zéro valent** micrométrique ($\mu\text{Fe}0$) et par la suite,
 - **Une deuxième phase de traitement microbologique anaérobie des sols** (et sédiments) en appliquant des accepteurs d'électrons sous forme de sulfate d'ammonium (et éventuellement de nitrate de potasse et de quelques nutriments pour des micro organismes).

C. Transfert du protocole d'application de la **technologie de **dépollution aux organismes et entreprises martiniquaises et guadeloupéennes****

afin de permettre la **dépollution par des intervenants sur place sur les terrains et afin de développer les éco-services et éco-industries antillaises.**

La transparence et la rigueur de cette démarche donneront la confiance sociale, la sérénité sociale et économique afin d'orienter l'économie et la santé locale vers la pleine puissance car les compétences environnementales et les éco industries se développeront par la suite très rapidement.

Avec cette méthodologie, une revalorisation des terrains et de leurs productions est possible et crée par ces **dépollutions via des compétences locales.**

Par la suite, ces nouvelles compétences pourront même être exportées à partir de la Martinique et de la Guadeloupe dans la région (Brésil, Colombie, Venezuela, Surinam, Guyane, Grandes Antilles, et pourquoi pas vers le Sud des Etas Unis, etc.), car les autres pays autour ont les mêmes problèmes et des financements existent. De grands projets similaires sont actuellement financés par la banque nationale en Colombie, où c'est la Qualité Scientifique et technique qui est recherchée pour les populations (HPC Envirotec SA y est fortement impliqué).

La conséquence de ces nouvelles compétences est une création de valeurs et la forte augmentation de la sécurité environnementale, sanitaire ainsi que de la qualité de vie.

Nous recommandons d'assurer avec des partenaires (locaux) l'ensemble des étapes « A » et « C ». Nous recommandons également une réalisation de la dernière partie du point C, soit l'application du protocole de traitement, plutôt via des organismes et entreprises locaux.

Concernant le traitement de l'eau potable, il est souhaitable de créer en parallèle une usine de fabrication de charbon actif en Martinique et/ou Guadeloupe, afin de valoriser la matière première existante (les noix de coco) et de permettre aux consommateurs de s'équiper de filtres bon marché et de bonne qualité (même exportables). Sinon les filtres de charbon actif restent très chers. La capacité d'une usine Antillaise de Charbon actif la plus rentable opérera une capacité minimum 6 000 à 8 000 tonnes par an (minimum souhaitable).

L'application de cette méthodologie permet de transformer le défi de la Chlordécone vers une gestion politique et un management de la santé environnementale et socio économique exemplaire, positif et démontrable internationalement.



**SYNTHESE
&
CONCLUSION**

L'Atelier « Remédiation de la pollution par la chlordécone aux Antilles », organisé par le Cirad et l'Inra, a réuni trente experts internationaux durant six jours en Martinique et en Guadeloupe. L'enjeu pour ces scientifiques était d'élaborer des propositions de projets de recherche visant à assurer à la population une eau et une alimentation saines, à protéger l'environnement et à s'inscrire dans la démarche de développement durable initiée aux Antilles françaises.

En s'appuyant sur l'expertise de chercheurs locaux et sur leur connaissance de la complexité du contexte sur les deux îles, les experts ont proposé différents axes de recherche, les ont évalués et articulés en un programme global et intégré.

Il est clairement ressorti des discussions que le développement de techniques de remédiation s'inscrit dans une réflexion plus large que la seule thématique de la dépollution. Le bassin versant a été proposé comme unité tant pour la gestion et le suivi de la pollution que pour la mise en place de projets scientifiques. Cette approche s'appuiera sur la compréhension du fonctionnement d'un bassin versant (transfert et diffusion de la molécule) et l'évaluation des risques d'exposition des usagers à la molécule et à ses intermédiaires afin d'aboutir à la mise en place d'une procédure de gestion harmonisée de ces risques et d'assurer une utilisation pérenne des ressources.

Les technologies choisies devront être respectueuses de l'environnement ; elles seront combinées entre elles et associées aux mesures de gestion afin d'obtenir un traitement optimal de l'ensemble du bassin versant.

Durant cet Atelier, les experts ont identifié des techniques de remédiation (eau, sols et sédiments) applicables dans le contexte local pour contrôler la pollution de l'eau et de l'alimentation. Ces propositions, dont les échelles de mise en œuvre sont différentes, du court au long terme, devront être testées en laboratoire puis en site pilote. La faisabilité financière et l'acceptabilité sociale des options de traitement seront évaluées et discutées avec les acteurs locaux. D'autre part, l'état de l'art réalisé par les chercheurs leur a permis d'identifier les lacunes dans les connaissances actuelles (fonctionnement de l'hydrosystème, mesure et suivi des polluants, dynamique et statut des molécules) qui nécessitent la mise en place d'actions de

recherche préalables aux essais de remédiation.

Concernant le traitement de l'eau pour potabilisation, il apparaît nécessaire d'examiner l'efficacité de chaque étape (élimination de la chlordécone) afin d'optimiser le processus en termes d'efficacité, mais aussi de coût et d'impact environnemental et de résoudre le problème de la gestion des boues contaminées générées.

Le recours à l'oxydation avancée, l'ozonation ou l'ultrafiltration pourrait être envisagé en complément aux charbons actifs. De nouveaux absorbants à très faible impact sur l'environnement pourraient être explorés comme alternative au charbon actif pour le traitement de l'eau.

D'autre part, les voies de traitement des charbons actifs contaminés envisagées consisteraient à traiter les boues par solvants doux tels que l'éthanol ou l'acétone, à recourir à la dégradation microbienne des molécules fixées sur le charbon actif ou à recycler les charbons actifs par régénération thermique à température élevée (800°C). Par ailleurs, la possibilité d'une production locale de charbon actif serait à étudier, des premiers travaux ayant montré l'efficacité du charbon actif de bagasse de canne à sucre pour le traitement de la chlordécone.

Il est à noter que l'ozonation, décrite précédemment, pourrait également être appliquée au traitement des nappes phréatiques.

A court terme, cinq options de remédiation des sols ont été préalablement retenues (sous réserve des validations en laboratoire et site pilote) :

- **Option 1** : accroître la séquestration qui doit être réversible afin d'éviter la migration de la chlordécone vers les eaux souterraines et les plantes en rendant la molécule « indisponible » au moyen de techniques de séquestration physique ou chimique ou de phytostabilisation ;
- **Option 2** : réduire les sources de contamination par différents types de dégradation de la chlordécone tels que la bioremédiation, la dégradation physico-chimique ou la combinaison des deux ;
- **Option 3** : réduire la disponibilité et le transfert par la mise en œuvre de pratiques agricoles appropriées pour contrôler la présence de

SYNTHESE & CONCLUSION

chlordécone (utilisation d'amendements, de sorbants éco-compatibles, de plantes pour aboutir à une rhizoséquestration) ;

- **Option 4** : lavage du sol in situ en lessivant le sol et en collectant les lixiviats avec des drains artificiels avant traitement ;
- **Option 5** : phytoremédiation ou rhizoremédiation qui consiste en la dégradation et/ou la séquestration de la chlordécone par les plantes au niveau de la rhizosphère ou dans d'autres organes de la plante ;
- **Option 6** : combinaison des options 1, 2, 3, 4 avec éventuellement intégration en plus de l'évolution des systèmes de production agricole (ex. choix des cultures, vocation non alimentaire...).

Quelques options à moyen terme ont également été identifiées : **atténuation naturelle contrôlée** par la compréhension des mécanismes permettant l'atténuation naturelle et des conditions pouvant la favoriser, **oxydation chimique** qui pourrait être envisageable en fonction de laeneur en matières organiques présentes et **réduction chimique** qui nécessite des essais en laboratoire et/ou sur le terrain pour validation. Leur mise en œuvre nécessite de disposer de nouvelles techniques d'analyse, de remédiation pour lesquelles des actions de recherche et développement sont nécessaires.

Quant aux options à long terme, une proposition a été faite quant à l'**atténuation naturelle renforcée** visant à initier ou à accélérer des processus naturels **dans les conditions naturelles locales**. La chlordécone étant présente dans l'environnement antillais depuis plus de trente ans, il est possible que des micro-organismes, organisés ou non en consortia, aient pu développer des réponses métaboliques à la chlordécone.

Concernant les sédiments, les experts ont donc retenu deux options qui sont des variantes du recouvrement actif (ou active capping), procédé in situ dont le fonctionnement est décrit ci-après.

A l'échelle du bassin versant, il existe donc différentes possibilités d'intervention. La combinaison de mesures de gestion et de traitement devra permettre d'atteindre les objectifs d'assainissement préalablement fixés (voir figure 1).

Les conclusions des experts internationaux de la remédiation devraient maintenant permettre la révision du plan d'action chlordécone ainsi que l'élaboration de projets de recherche mobilisant aussi bien les laboratoires de recherche représentés à cet atelier que l'ensemble des acteurs locaux. Cette démarche harmonisée, une fois mise en œuvre aux Antilles et sur les sites pilotes choisis, devrait servir de modèle à la gestion d'autres pollutions en émergence, tant en Europe qu'à l'international.

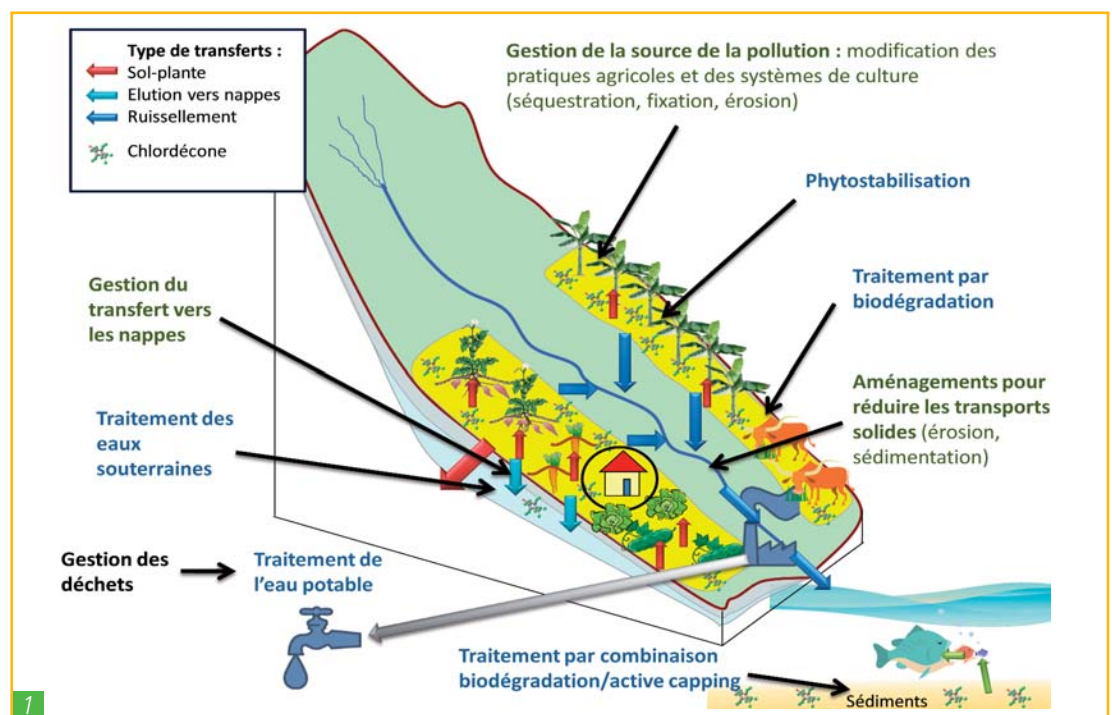


Figure 1: Synthèse des actions possibles à l'échelle du bassin versant.

Quelques faits marquants... ... en images

Années 2010 - 2011

- **17 décembre 2010** Visite du Professeur Didier Houssin, Directeur général de la Santé.
- **18 février 2011** Visite de Mme Valérie Pécresse, Ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.



*Accueil
du Professeur
Didier Houssin*

M. Didier Houssin au point presse



*Restitution des résultats scientifiques
sur la chlordécone*



Signature du livre d'or



Visite au laboratoire



*Accueil
de Mme le Ministre Valérie Pécresse*



Signature du livre d'or



*Magalie Lesueur-Jannoyer
expliquant la molécule chlordécone*

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre 1

Procédés physico-chimiques

- Aunola T., Palmroth M., Langwaldt J., Tuhkanen T. (2006). Removal of PAHs from Creosote Oil Contaminated Soil by Addition of Concentrated H₂O₂ and Biodegradation. *Journal of AOT*, Vol 9, No 1, pp. 11-19.
- Cabidoche Y.M., Jannoyer M., Vannière H. (2006). Conclusions du Groupe d'Etude et de Prospective « Pollution par les organochlorés aux Antilles » Aspects agronomiques Contributions CIRAD INRA.
- Cabidoche Y.M., Achard R., Cattan P., Clermont-Daupin C., Massat F., Sansoulet J. (2009). Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies : a simple leaching model accounts for current residues. *Environmental Pollution*, 157, 1697-1705.
- Connolly J.P., Armstrong N.E., Miksad R.W. (1983). Adsorption of Hydrophobic Pollutants in Estuaries. *J. Environ. Eng.*, 109, 1, 17-35.
- Devipriya S., Yesodharan S. (2005). Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Mat. Solar Cells*, 86, 309-348.
- Dogra C., Raina V., Pal R., Suar M., Lal S., Gartemann K.H., Holliger C., Van der Meer J.R., Lal R. (2004). *Journal of bacteriology*, Vol.187, No.8, 2225-2235.
- Durimel A., Altenor S., Jean-Marius C., Dumesnil P., Lambert J., Ehrhardt J., Gaspard S. Kinetic and thermodynamic study of kepone (chlordecone) adsorption on bagasse activated carbon. *Soumis*.
- Durimel A., Pass -Coutrin N., Jean-Marius C., Couspel Dumesnil P., Gaspard S. Thermodynamic and isotherm study of beta-hexachlorocyclohexane (HCH) adsorption onto bagasse activated carbons, re-examination of surface area occupied by the molecule *Soumis*.
- Durimel A., Laquitaine L., Holliger C., DeAlencastro P., Gros O., Gaspard S. Evidence for HCH biodegrading ability of agricultural soils from Guadeloupe (French West Indies) : Identification of Lin Genes involved in HCH degradation pathway. *Soumis*.
- Gaspard S., Altenor S., Dawson E.A., Barnes P.A., Ouensanga A. (2007). *Journal of Hazardous Materials*, 144, 73-81.
- George S.E., Claxton L.D. (1988). Biotransformation of chlordecone by *Pseudomonas* species. *Xenobiotica*, 18, 407-416.
- Goi A., Trapido M., Palmroth M., Tuhkanen T., (2006). Ozonation and Fenton treatment for remediation of soil – diesel fuel contaminated soil. *Ozone Science and Engineering*, 28, 37-46.
- Goi A., Trapido M., Tuhkanen T., (2004). A study of toxicity, biodegradability and some by-products of ozonated nitrophenols. *Advances in Environmental Research*, Vol 8, 3, 303-311.
- Haapea P., Korhonen S., Tuhkanen T., (2002). Treatment of industrial landfill leachates by chemical and biological methods : Ozonation, ozone + hydrogen peroxide, hydrogen peroxide and biological post-treatment for ozonated water. *Ozone Science and Engineering*, 24, 369-378.
- Haapea P., Tuhkanen T. (2005). Aged Chlorophenol contaminated soil's integrated treatment by soil washing, ozonation and biological methods. *Environmental Technology*, Vol. 26, pp 811-819.
- Haapea P., Tuhkanen T. (2006). Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials B* 136, 244- 250.
- Harris R.L., Huggett R.J., Slone H.D. (1980). Determination of dissolved kepone by direct addition of XAD-2 resin to water. *Anal. Chem.*, 52, 779-780.
- Heitkamp M.A., Kimerle R.A. (1997). Retrievable organic carbon scavengers for cleaning of contaminated surface water sediments. *US Patent* 6,045,700.
- Ill n-G mez M.J., García-García A., Salinas-Martinez De Lecea C., Linares-Solano A. (1996). *Energy and Fuels*, 10, 1108-1114.
- Isosaari P., Laine O, Tuhkanen T., Vartiainen T. (2005). Photolysis of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in vegetable oil : influence of oil quality. *Science of Total Environment*, Vol 340, Issue 1-3, 1-11.
- Isosaari P., Tuhkanen T., Vartiainen T. (2001). Use of olive oil for soil extraction and ultraviolet degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *Environ. Sci. and Technol.*, Vol 35, 1259-65.
- Isosaari P., Tuhkanen T., Vartiainen T. (2004). Photodegradation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Soil with Vegetable Oil. *Environ. Sci. & Pollution Research*, 11(3), 181-185.
- Iyengar, Sanmpath S. et al. (1983). *ASTM Special Tech. Publication*.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J. (2009). *The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters*. *Water Research*, 43, 363-380.
- Jablonski P.E., Phesant D.J., Ferry J.G. (1996). *Conversion of Kepone by Methanosarcina thermophila*. *FEMS Microbiology Letters*, 139, 169-173.
- Kadir Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S. (2003). *Bioresource Technology*, 87, 129-132.
- Klamerth N., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernández-Alba A.R. (2010). *Application of photo-Fenton as a tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater*. *Env. Sci. Technol.*, 44, 1792-1798.
- Konstantinou I.K., Albanis T.A. (2003). *Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light : intermediates and degradation pathways*. *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, 319-335.
- Kulik N., Goi A., Trapido M., Tuhkanen T. (2006). *Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil*. *Journal of Environmental Management*, 78(4), 382-391.
- Kumari R., Sududhi S., Suar M., Dhingra G., Raina V., Dogra C., Lal S., Van der Meer J.R., Holliger C., Lal R. (2002). *Applied and Environmental Microbiology*, Vol.68, No. 12, 6021-6028.
- Lafornera J.P. (1978). *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 50, 4, 617-627.
- Le Cloirec P. (2002). *Adsorption in water and wastewater treatments*, In *Handbook of porous solids*, F. Schuüh, K.S.W. Sing, J. Weitkamp Editors, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, Vol.5/5, Ch6.7, 2746-2803, ISBN 3-527-30246-8.
- Le Cloirec P., Faur C. (2006). *Adsorption of organic compounds onto activated carbon – applications in water and air treatment*, In *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, T.J. Bandosz Editor, Elsevier, Science & Technology books, Amsterdam, The Netherlands, Ch.8, 375-419., ISBN 0-12-370536-3.
- Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009). *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis : Recent overview and trends*. *Catalysis Today*, 147, 1–59.
- Namasivayam C., Kavitha D. (2002). *Dyes and Pigments*, 54, 47-58.
- Nagata Y., Endo R., Ito M., Ohtsubo Y., Tsuda M. (2005). *Applied Microbiology Biotechnology*, 76, 741-752.
- Orndoff S.A., Colwell R.R. (1980). *Microbial transformation of Kepone*. *Applied and Environmental Microbiology*, 39, 398-406.
- Pal R., Bala S., Dadhwal M., Kumar M., Dhingra G., Prakash O., Prabakaran S.R., Shivaji S., Cullum J., Holliger C., Lal R. (2005). *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 55, 1965-1972.
- Palmroth M., Langwaldt J., Aunola T., Goi A., Munster U., Puhakka J., Tuhkanen T. (2006). *Treatment of PAH-contaminated soil by combination of Fenton's reaction and biodegradation*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 598-6007.
- Palmroth M., Langwaldt J., Aunola T., Goi A., Munster U., Puhakka J., Tuhkanen T. (2006). *Effect of modified Fenton's reaction on microbiological activity and removal of PAHs in creosote oil contaminated soil*. *Biodegradation*, Vol 17, No 4, 131-141.
- Pore R.S. (1980). *Report Water Res. Inst. West Virginia Univ., Morgantown, WV, USA.*
- Pore R.S., et al. (1981). *Kepone removal from aqueous solution by immobilized algae*. *J. Environ. Sci. Health*, A16(1), 51–53.
- Quintero J.C., Moreira M.T., Feijoo G., Lema J.M. (2005). *Chemosphere*, 61, 528–536.
- Rajeshwarisivaraj Sivakumar, Senthilkumar P., Subburam V. (2001). *Bioresource Technology*, 80, 233-235.
- Senoo K., Wada H., (1989). *Soil Sci. Plant Nutr.*, 35, 79–87.
- Suar M., Van der Meer J.R., Lawlor K., Holliger C., Lal R. (2004). *Applied and Environmental Microbiology*, Vol.70, No.11, 6650-6656.
- Sweeny, K.H. et al. (1981). *AIChE Symposium Series 77(209)*, 72-78.
- Szpara H., Li A., Liu B., Urek J. (1990). *Chem. Waste Manage., 7th Hazard. Mat. Res. Control. Inst. UNEP, 2007. Chlordecone. Risk Management Evaluation. Adopted by the Persistent Organic Pollutants Review Committee at its third meeting. November 2007. United Nations Environment Programme. Geneva, 19–23 November 2007. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.2.*
- Valderrama C., Alessandri R., Aunola T., Cortina J.L., Gamisans X., Tuhkanen T. (2009). *Oxidation by Fenton's reagent combined*

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre 2

Biodégradation

- with biological treatment applied to a creosote contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, Vol 166, Issues 2-3, 594-602.
- Wu F, Tseng R., Juang R. (1999). *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 34, 1753-1775.
- Zhao J.-L., Ying G.-G., Wang L., Yang J.-F., Yang X.-B., Yang L.-H., Li X., (2009). Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl River in South China by GC-MS. *Science of the total Environment*, 407, 962-974.
- Alley E.G., Layton B.R., Minyard J.P. (1974). Identification of photoproducts of insecticides Mirex and Kepone. *J. Agric. Food Chem.*, 22, 442-445.
- Andrade P.S.L., Wheeler W.B. (1974). Biodegradation of Mirex by sewage sludge organisms. *Bull. Environ. Cont. Toxicol.*, 11 (5), 415-416.
- Andrade P.S.L., Wheeler W.B., Carlson D.A. (1975). Identification of a Mirex metabolite. *Bull. Environ. Cont. Toxicol.*, 14, 473-479.
- Aparicio M.A., Eiroa M., Kennes C., Veiga M.C. (2007). Combined post-ozonation and biological treatment of recalcitrant wastewater from a resin-producing factory. *J. Haz Mater.*, 143(1-2), 285-290.
- Baczynski T.P., Grotenhuis T., Knipscheer P. (2004). The dechlorination of cyclodiene pesticides by methanogenic granular sludge. *Chemosphere*, 55, 653-659.
- Bandala E.R., Andres-Octaviano J. (2006). Removal of aldrin, dieldrin, heptachlor, and heptachlor epoxide using activated carbon and/or *Pseudomonas fluorescens* free cell cultures. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 41, 553-569.
- Bhatt P., Kumar M.S., Mudliar S. (2007). *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 165-198.
- Bedard D.L., Van Dort H., DeWeerd K.A. (1998). Brominated biphenyls prime extensive microbial reductive dehalogenation of Aroclor 1260 in Housatonic River sediment. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 1786-1795.
- Benimeli C.S., Amoroso M.J., Chaile A.P., Castro G.R. (2003). Isolation of four aquatic streptomycetes strains capable of growth on organochlorine pesticides. *Bioresource technology*, 89, 133-138.
- Bertrand J.A., Abarnou A., Bocquené G., Chiffolleau J.F., Reynal L. (2009). Diagnostic de la contamination chimique de la faune halieutique des littoraux des Antilles françaises : Campagnes 2008 en Martinique et en Guadeloupe. Ifremer, Martinique. <http://www.ifremer.fr/docelec/doc/2009/rapport-6896.pdf>. 136 p.
- Beunink J., Rehm H.J. (1988). Synchronous anaerobic and aerobic degradation of DDT by an immobilized mixed culture system. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 29, 72-80.
- Bhatt P., Kumar M.S., Mudliar S., Chakrabarti T. (2007). Biodegradation of chlorinated compounds - A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 37, 165-198.
- Bocquené G., Franco A. (2005). Pesticide contamination of the coastline of Martinique. *Marine Poll. Bull.*, 51, 612-619.
- Borsetti A.P., Roach J.A. (1978). Identification of Kepone alteration products in soil and mullet. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 20(2), 241-247.
- Brown W.H., Foote C.S. (2002). *Organic Chemistry*. 3rd edn, Thomson Learning Inc., USA. Section 2.6B.
- Brunet D., Woignier T., Lesueur-Jannoyer M., Achard R., Rangon L., Barthès B.G. (2009). Determination of soil content in chlordecone (organochlorine pesticide) using near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Environmental Pollution*, 157, 3120-3125.
- Cabidoche Y.-M., Achard R., Cattani P., Clermont-Dauphin C., Massat F., Sansoulet J. (2009). Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: a simple leaching model accounts for current residues. *Environ. Poll.*, 157, 1697-1705.
- Camacho-Pérez B., Ríos-Leal E., Barrera-Cortés J., Esparza-García F., Rinderknecht-Seijas N., Poggi-Valardo H.M. (2010 a). Treatment of soils contaminated with γ -hexachlorocyclohexane in sequential methanogenic-aerobic slurry bioreactors. 14th International Biotechnology Symposium, Rimini, Italy. September 2010. Accepted.
- Camacho-Pérez B., Ríos-Leal E., Esparza-García F., Barrera-Cortés J., Fava F., Poggi-Valardo H.M. (2010 b). Bioremediation of an agricultural soil polluted with lindane in triphasic, sequential methanogenic-sulfate reducing slurry bioreactors. 14th International Biotechnology Symposium, Rimini, Italy. September 2010. Accepted.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Cameron M.D., Aust S.D. (1999). Degradation of chemicals by reactive radicals produced by the cellobiose dehydrogenase from *Phanerochaete chrysosporium*. *Arch. Biochem. Biophys.*, 367, 115-121.
- Carver R.A., Griffith F.D. (1979). Determination of Kepone dechlorination products in finfish, oysters and crustacean. *J. Agric. Food Chem.*, 27, 1035-1037.
- Chevallier T., Woignier T., Toucet J., Blanchart E. (2010). Organic carbon stabilization in the fractal pore structure of Andosols. *Geoderma*, 159, 182-188.
- Chapelle F.H., McMahon P.B., Lovley, (2003). Geochemistry of dissolved inorganic carbon in a Coastal Plain aquifer. 1. Sulfate from confining beds as an oxidant in microbial CO₂ production. *Nature Reviews*, 1, 35-33.
- Chiu T.C., Yen J.H., Hsieh Y.N., Wang Y.S., (2005). Reductive transformation of dieldrin under anaerobic sediment culture. *Chemosphere*, 60, 1182-1189.
- Colwell R.R., McNicol L.A., Omdorff S.A. (1981). Microbial degradation of Kepone in the Chesapeake Bay. College Park, MD: University of Maryland, Water Resources Research Center.
- Devault D.A., Delmotte S., Macarie H., Dolfing J., Anschutz P. (2011) How early diagenesis reveals in situ biodegradation of herbicides in sediment. In : *Herbicides and Environnement*. A. Kortekamp (Eds.), Intech, Vienne, Autriche, pp. 443-468.
- El Fantroussi S., Naveau H., Agathos S.N. (1998). Anaerobic dechlorinating bacteria. *Biotechnol. Prog.*, 14, 167-188. Fariss M.W., Blanke R.V., Saady J.J., Guzelian P.S. (1980). Demonstration of major metabolic pathways for chlordecone (Kepone) in humans. *Drug Metab. Dispo.*, 8, 434-438.
- Fava F, Di Gioia D, Marchetti L. (2000). Role of the reactor configuration in the biological detoxification of a dump site-polychlorobiphenyl-contaminated soil in lab slurry phase conditions. *Appl Microbiol Biotechnol*, 53(2):243-248.
- Ferry J.G., Kstead K.A. (2007). Methanogenesis. In: *Archaea: Molecular and Cellular Biology*, Chapter 13, R. Cavicchioli (Ed.). ASM Press, Washington D.C., USA, pp. 288-314.
- Field J., Stams A.J.M., Kato M., Schraa G. (1995). Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek*, 67, 47-77.
- Field J.A., Sierra-Alvarez R. (2008). Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. *Environmental Pollution*, 155, 1-12.
- Fogel S., Lancione R.L., Sewall A.E. (1982). Enhanced biodegradation of Methoxychlor in soil under sequential environmental conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, 44, 113-120.
- Fuller M.E., Manning J.F. (2004). Microbiological changes during bioremediation of explosives-contaminated soils in laboratory and pilot-scale bioslurry reactors. *Bioresour. Technol.*, 91(2), 123-133.
- Furukawa K. (2003). 'Super bugs' for bioremediation. *Trends Biotechnol.*, 21(5), 187-190.
- Furukawa K., Fujihara H. (2008). Microbial degradation of polychlorinated biphenyls: biochemical and molecular features. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 105, 433-449.
- Futamata H., Hiraishi A. (2007). Biodiversity and ecophysiology of anaerobic dehalogenating microorganisms : implications for bioremediation. *Curr. Trends Microbiol.*, 3, 63-92.
- Gambrell R.P., Reddy C.N., Collard V., Green G., Patrick W.H. (1984). The recovery of DDT, Kepone and Permethrin added to soil and sediment suspensions incubated under controlled redox potential and pH conditions. *J. Water Poll. Control Fed.*, 56, 174-182.
- Gavrilescu M. (2005). Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. *Engineering in Life Sciences* 5, 497-526
- George S.E., King L.C., Claxton L.D., (1986). High-performance liquid chromatography separation of chlordecone and its metabolites. *Chromatographia* 22(1-6), 165-167.
- George S.E., Claxton L.D. (1988). Biotransformation of chlordecone by *Pseudomonas* species. *Xenobiotica*, 18, 407-416.
- Gerritse J., Gottschal J.C. (1992). Mineralization of the herbicide 2,3,6-trichlorobenzoic acid by a coculture of anaerobic and aerobic bacteria. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 101, 89-98.
- Guiot S.R., Macarie H., Frigon J.C., Manuel M.F. (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.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Häggbloom M.M., Bossert I.D. (Eds.) (2003). *Dehalogenation: Microbial Processes and Environmental Applications*. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Herrera-López D., García-Mena J., Poggi-Varaldo H.M. (2007). The addition of zerovalent iron to batch bioreactors with simultaneous electron acceptors: influence on removal of high concentrations of Perchloroethylene. In : Gavaskar A.R., Silver C. F. [ed]. *In Situ and On-Site Bioremediation - 2007. Proceedings of the Ninth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium*. Battelle Press, Columbus, OH, USA.
- Herrera-López D., Garcia-Mena J., Poggi-Varaldo H.M. (2008). Coupling continuous bioreactors with zero-valent iron filters: The Effect on Removal of High Concentrations of Perchloroethylene. In : Sass, B. M. [ed]. *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds - 2008. Sixth International Conference Remediation of chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Battelle Press, Columbus, OH, USA.
- Holliger C., Regeard C., Diekert G. (2003). Dehalogenation by anaerobic bacteria-Part 2. In: Häggbloom M.M., Bossert I.D. (Editors). *Dehalogenation. Microbial Processes and Environmental Applications*. Kluwer Academic Publ., Netherlands. Chapter 5, pp. 115-157.
- Holmstead R.L. (1976). Studies of the degradation of Mirex with an Iron(II) porphyrin model system. *J. Agric. Food Chem.*, 24, 620-624.
- Howard P.H., Michalenko E.M., Sage G.W., (1981). *Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals*. New York, NY: Lewis Publishers, 110-118.
- Huckins J.N., Stalling D.L., Petty J.D., Denny R., Buckler B., Johnson B.T. (1982). Fate of Kepone and mirex in the aquatic environment. *J. Agric. Food Chem.*, 30(6), 1020-1027.
- Hugget R.J., Bender M.E. (1980). Kepone in James River. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 918-923. IARC. (1979). *Chlordecone*. Lyon, France: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, 20, 67-81.
- Igel-Egalon A., Cheviron N., Hedde M., Hernandez-Raquet G., Mougin C. (2010). Impact of antibiotics from pig slurry on soil microbial communities, including the basidiomycete *Trametes versicolor*. *Environ. Toxicol.* (in press).
- Iwamoto T., Nasu M. (2001). Current bioremediation practice and perspective. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, 1-8.
- George S.E and Claxton L.D. (1988). Biotransformation of chlordecone by *Pseudomonas* species. *Xenobiotica*, 18, 407-416.
- Jablonski P.E., Pheasant D.J., Ferry J.G. (1996). Conversion of Kepone by *Methanosarcina thermophila*. *FEMS Microbiol. Lett.*, 139, 169-173.
- Jolival C., Brenon S., Caminade E., Mougin C., Pontié M. (2000). Immobilization of laccase from *Trametes versicolor* on a modified PVDF microfiltration membrane: characterization of the grafted support and application in removing a phenylurea pesticide in wastewater. *J. Membrane Sci.*, 180, 103-113.
- Kenaga E.E. (1980). Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 4, 26-38.
- Kennedy D.W., Aust S.D., Bumpus J.A. (1990). Comparative biodegradation of alkyl halide insecticides by the white rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium* (BKM-F-1767). *Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 2347-2353.
- Kiene R.P., Capone D.G. (1984). Effects of organic pollutants on methanogenesis, sulfate reduction and carbon dioxide evolution in salt marsh sediments. *Marine Environ. Res.*, 13, 141-160.
- Kloskowski R., Scheunert I., Klein W., Korte F. (1981). Laboratory screening of distribution, conversion and mineralization of chemicals in the soil-plant-system and comparison to outdoor experimental data. *Chemosphere*, 10, 1089-1100.
- Luellen D.R., Vadas G.G., Unger M.A. (2006). Kepone in James River fish: 1976-2002. *Sci. Total Environ.*, 358, 286-297.
- Lunsford C.A., Weinstein M.P., Scott L. (1987). Uptake of Kepone by the estuarine bivalve *Rangia cuneata*, during the dredging of contaminated sediments in the James River, VA. *Water Research*, 21, 411-416.
- Macarie H. (2010). Is chlordecone (CLD) really recalcitrant to microbial degradation? What can be learned from the past and perspectives for the remediation of polluted environments. Paper contributed to Prospective workshop on the research that must be conducted on chlordecone remediation. French West Indies, 17-22 May, 2010.
- Madsen E.L. (2006). The use of stable isotope probing techniques in bioreactor and field studies on bioremediation. *Current Opinion in Biotechnology*, 17, 92-97.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Maphosa F., de Vos W.M., Smidt H. (2010). Exploiting the ecogenomics toolbox for environmental diagnostics of organohalide-respiring bacteria. *Trends Biotechnol.*, 28, 308-316.
- Marchand A.P. (1989). Synthesis and chemistry of homocubanes, bishomocubanes and trishomocubanes. *Chem. Rev.*, 89, 1011-1033.
- Marks T.S., Allpress J.D., Maule A. (1989). Dehalogénation of lindane by a variety of porphyrins and corrins. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 1258-1261.
- Matsumoto E., Kawanaka Y., Yun S.J., Oyaizu H., (2008). Isolation of dieldrin- and endrin-degrading bacteria using 1,2-epoxy-cyclohexane as a structural analog of both compounds. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80, 1095-1103.
- Matsumoto E., Kawanaka Y., Yun S.J., Oyaizu H. (2009). Bioremediation of the organochlorine pesticides, dieldrin and endrin, and their occurrence in the environment *Applied Microbiology and Biotechnology*, 84, 205-216.
- Mohn W.W., Tiedje J.M. (1992). Microbial reductive dehalogenation. *Microbiol. Rev.*, 56, 482-507.
- Mougin C., Pericaud C., Malosse C., Laugero C., Asther M. (1996). Biotransformation of the insecticide lindane by the white rot basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *Pestic. Sci.*, 47, 51-59.
- Mougin C., Jolivalt C., Briozzo P., Madzak C. (2003). Fungal laccases: from structureactivity studies to environmental applications. *Environ. Chem. Letters*, 1, 145-148.
- Mougin C., Boukcim H., Jolivalt C. (2009). Bioremediation strategies based on fungal enzymes as tools. *Advances in Applied Bioremediation* A. Singh, R.C. Kuhad and O.P. Ward (Editors). Springer, Soil Biology Series, Chapitre 7, pp. 123-149, ISBN 978-3-540-89620-3.
- Orndoff S.A., Colwell R.R. (1980). Microbial transformation of Kepone. *Applied and Environmental Microbiology*, 39, 398-406.
- Ortega-Clemente A., Caffarel-Méndez S., Ponce-Noyola M.T., Barrera-Cortés J., Poggi-Valardo H.M. (2009). Fungal post-treatment of pulp mill effluents for the removal of recalcitrant pollutants. *Bioresource Technology*, 100, 1885-1894.
- Poggi-Valardo H.M., Rinderknecht-Seijas N., Caffarel-Méndez S. (2002). Irreversibility of the adsorptive-desorptive behavior of pollutants in soils and sediments : quantitative evaluation by using a differential hysteresis coefficient. *Interciencia*, 27, 180-185.
- Poggi-Valardo H.M., Rinderknecht-Seijas N. (2003). A differential availability enhancement factor for the evaluation of pollutant availability in soil treatments. *Acta Biotechnol.*, 23 (2-3), 271-280.
- Poggi-Valardo H.M., Moreno-Medina C.U., Galíndez-Mayer J., Ponce-Noyola M.T., Esparza-García F.J., Ríos-Leal E., Juárez-Ramírez C., Rinderknecht-Seijas N.F. (2009). A review of zero-valent metals and biological treatment for the removal of chlorinated aliphatic compounds. *New Biotechnol.*, 25 (Supplement 1), S255-S256.
- Portier R.J., Meyers S.P. (1982). Monitoring biotransformation and biodegradation of xenobiotics in simulated aquatic microenvironmental systems. *Develop. Ind. Microbiol.*, 23, 459-475.
- Rama R., Sigoillot J.-C., Chaplain V., Asther M., Mougin C., (2001). Inoculation of filamentous fungi in manufactured gas plant site soils and PAH transformation. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 18, 397-414.
- Rehman M.S.U., Ahmad N., Sarwar M., Hussain W. (2006). Pretreatment of complex industrial wastewater by ozonation. *J. Water Environ. Technol.*, 4(1), 51-59.
- Robinson T., Chandran B., Nigam P. (2001). Studies on the production of enzymes by white rot fungi for the decolourisation of textile dyes. *Enz. and Microbiol. Technol.*, 29, 575-579.
- Robles-González I.(St.), Ríos-Leal E., Ferrera-Cerrato R., Esparza-García F., Rinderknecht-Seijas N., Poggi-Valardo H.M. (2006). Bioremediation of a mineral soil with high contents of clay and organic matter contaminated with herbicide 2,4-10 dichlorophenoxyacetic acid using slurry bioreactors : effect of electron acceptor and supplementation with an organic carbon source. *Process Biochem.*, 41(9), 1951-1960.
- Robles-Gonzalez I.V., Fava F., Poggi-Valardo H.M. (2008). A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments. *Microbial Cell Factories* (2008), 7, Art. No. 5 FEB 29 2008. Open access journal.
- Rubilar O., Díez M.C., Gianfreda L. (2008). Transformation of chlorinated phenolic compounds by white rot fungi. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 38, 227-268.
- Sax N.I., Lewis R.J.S.R. (1987). *Hawley's condensed chemical dictionary 11E éd.* New York, Van Nostrand Reinhold Company, pp. 42-51.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Scheunert I., Vockel D., Schmitzer J., Viswanathan R., Klein W., Korte F. (1983). Fate of chemicals in plant-soil systems: comparison of laboratory test data with results of open air long-term experiments. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 7, 390-399.
- Schrauzer G.N., Katz R.N. (1978). Reductive dechlorination and degradation of Mirex and Kepone with vitamine B12s. *Bioinorg. Chem.*, 9, 123-143.
- Smidt H., de Vos W.M. (2004). Anaerobic microbial dehalogenation. *Ann. Rev. Microbiol.*, 58, 43-73.
- Snegaroff J. (1977). Les résidus d'insecticides organochlorés dans les sols et les rivières de la région bananière de Guadeloupe. *Phytiatrie-Phytopharmacie*. 26, 251-268.
- Soileau S.D., Moreland (1983). Effects of chlordecone and its alteration products on isolated rat liver mitochondria. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 67, 89-99.
- Soine P.J., Blanke R.V., Schwartz C.C. (1983). Chlordecone metabolism in the pig. *Toxicol. Letters*, 17, 35-41.
- Soine W.H., Forrest T.R., Smith J.D. (1983). Thermal reduction of chlordecone in the presence of alcohol. *J. Chromat.*, 281, 95-99.
- Suflita J.M., Horowitz A., Shelton D.R., Tiedje J.M. (1982) Dehalogenation: a novel pathway for the anaerobic biodegradation of haloaromatic compounds. *Science*, 218, 1115-1117.
- Uhlik O., Jecna K., Mackova M., Vlcek C., Hroudova M., Demnerova K., Paces V., Macek T. (2009). Biphenyl-Metabolizing Bacteria in the Rhizosphere of Horseradish and Bulk Soil Contaminated by Polychlorinated Biphenyls as Revealed by Stable Isotope Probing. *Applied and Environmental Microbiology*, 75, 6471-6477.
- Van Eekert M. H. A., Schraa G. (2001). The potential of anaerobic bacteria to degrade chlorinated compounds. *Water Science and Technology*, 44, 49-56.
- Van Velde P.A., Bender M.E., Roberts M.H., Jr. (1984). Uptake, distribution, metabolism and clearance of chlordecone by channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Aquatic Toxicol.*, 5, 33-49.
- Vidali M. (2001). Bioremediation. An overview. *Pure Appl. Chem.*, 73(7), 1163-1172.
- Wackett L.P. (2004). Stable isotope probing in biodegradation research. *Trends in Biotechnology*, 22, 153-154.
- Wade L.G. (2003). *Organic Chemistry*. 5th edn, Prentice-Hall, New Jersey, USA. Sections 3-12B, 3.12C, 3.16, and 6.3E.
- Waldner R., Leisola-Matti S.A, Fiechter A. (1998). Comparison of ligninolytic activities of selected white-rot fungi. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 29, 400-407.
- Wohlfarth G., Diekert G. (1997). Anaerobic dehalogenases. *Current Opinion Biotechnol.*, 8, 290-295.
- Yun Y.S., Park J.I., Suh M.S., Park J.M. (2000). Treatment of food wastes using slurryphase decomposition. *Bioresour. Tech.*, 73(1), 21-27.
- Zhang C., Hughes J.B., Nishino S.F., Spain J.C. (2000). Slurry-phase biological treatment of 2,4-dinitrotoluene and 2,6-dinitrotoluene: role of bioaugmentation and effects of high dinitrotoluene concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 34(13), 2810-2816.
- Zolla V., Sethi R., Di Molfetta A. (2007). Performance Assessment and Monitoring of a Permeable Reactive Barrier for the Remediation of a Contaminated Site. *Amer. J. Environ. Sci.*, 3(3), 158-165.
- Andrade P. and Wheeler W. (1974). Biodegradation of mirex by sewage sludge organisms. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 11, 415-416.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1996). Mirex and Chlordecone: CAS 2385-85-5 and 143-50-5. *Toxicology Fact Sheet*.
- Brentner L. B., Mukherji S. T., Merchie K. M., Yoon J. M., Schnoor J. L., Van Aken B. (2008). Expression of glutathione S-transferases in poplar trees (*Populus trichocarpa*) exposed to 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). *Chemosphere*, 73, 657-662.
- Burken J. and Schnoor J. (1998). Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees, *Environment Science and Technology*, 32, 3379-3385.
- Carlson D. A., Konyha K. D., Wheeler W. B., Marshall G. P., Zaylskie R. G. (1976). Mirex in environment - Degradation to Kepone and related compounds. *Science*, 194, 939-941.

Chapitre 3

Phytoremédiation

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Chaudhry Q., Blom-Zandstra M., Gupta S., Joner E. J. (2005). Utilising the synergy between plants and rhizosphere microorganisms to enhance breakdown of organic pollutants in the environment. *Environment Science and Pollution Research*, 12, 34-48.
- Chhikara S., Paulose B., White J.C., Parkash Dhankher O. (2010). Understanding the Physiological and Molecular Mechanism of Persistent Organic Pollutant (POP) Uptake and Detoxification in Cucurbit Species (Zucchini and Squash). *Environ. Sci. Technol.* In press.
- Francis B., Metcalf R. (1984). Evaluation of mirex, photomirex and chlordecone in the terrestrial aquatic laboratory model ecosystem. *Environmental Health Perspectives*, 54, 341-346.
- Furukawa K., Fujihara H. (2008). Microbial degradation of polychlorinated biphenyls: Biochemical and molecular features. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 105, 433-449.
- Gent M.P.N., Parrish Z.D., White J.C. (2005). Exudation of citric acid and nutrient uptake among subspecies of cucurbita. *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 130(5), 782-788.
- Gent M.P.N., White J.C., Eitzer B.D., Mattina M.I. (2007). Modeling the difference among cucurbita in uptake and translocation of p,p'-dichlorodiphenyldichloroethylene. *Environ. Tox. Chem.*, 12, 2476-2485.
- Gent M.P.N., White J.C., Parrish Z.D., Isleyen M., Eitzer B.D., Mattina M.I. (2007). Uptake and translocation of p,p'-dichlorodiphenyldichloroethylene supplied in hydroponics solution to cucurbita. *Environ. Tox. Chem.*, 12, 2467-2475.
- Huckins J., Stalling D., Petty J., Buckler D., Johnson B. (1982). Fate of kepone and mirex in the aquatic environment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30, 1020-1027.
- Kaiser K. 1978. Rise and fall of mirex. *Environmental Science and Technology*, 12, 520-528.
- Kelsey J.W., Colino A., Koberle M., White J.C. (2006). Growth conditions impact DDE accumulation in Cucurbita pepo. *Int. J. Phytorem.*, 8, 261-271.
- Mattina M.I., Isleyen M., Eitzer B.D., Iannucci-Berger W., White J.C. (2006). Uptake by Cucurbitaceae of soil-borne contaminants depends upon plant genotype and pollutant properties. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1814-1821.
- Mehendal H. M., Matthews H. B., Fields M., Fishbein L.. (1972). Fate of mirex-14C in rat and plants. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 8, 200-207.
- Molowa D., Wrighton S., Blanke R., Guzelian P. (1986). Characterization of a unique aldo-keto reductase responsible for the reduction of chlordecone in the liver of the gerbil and man. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 261, 375-384.
- Sandermann H. (1994). Higher plant metabolism of xenobiotics: The 'green liver' concept. *Pharmacogenetics*, 4, 225-241.
- Schnoor J., Licht L., McCutcheon S., Wolfe N., Carreira L. (1995). Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environmental Science and Technology*, 29, 318A-323A.
- Slizovskiy I.B., White J.C., Kelsey J.W. (2010). Technical Note: Evaluation of extraction methodologies for the determination of pesticide residues in vegetation. *Int. J. Phytorem.* In Press.
- Van Aken B. (2009). Transgenic plants for the enhanced phytoremediation of explosives. *Current Opinion in Biotechnology*, 20, 1-6.
- Van Aken B., Correa P. A., Schnoor J. L.. (2010). Phytoremediation of polychlorinated biphenyls: New trends and promises. *Environmental Science and Technology*, 44, 2767-2776.
- Van Aken B., Doty S. L.. (2009). Transgenic plants and associated bacteria for Phytoremediation of chlorinated compounds. *Biotechnology and Genetic Engineering Review*, 26, 43-64.
- Van Aken B. (2008). Transgenic plants for phytoremediation: Helping nature to clean up environmental pollution. *Trends in Biotechnology*, 26, 225-227.13
- Walsh G., Holliste T. A., Forester J. (1974). Translocation of 4 organochlorine compounds by red mangrove (*Rhizophora mangle* L.) seedlings. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 12, 129-135.
- White J.C., Parrish Z.D., Isleyen M., Gent M.P.N., Iannucci-Berger W., Eitzer B.D., Mattina M.I. (2006). Soil amendments, plant age, and intercropping impact DDE bioavailability to *C. pepo*. *J. Environ. Qual.*, 35, 992-1000.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

White J.C., Parrish Z.D., Iseleyen M., Gent M.P.N., Iannucci-Berger W., Eitzer B.D., Kelsey J.W., Mattina M.I. (2006). Influence of citric acid amendments on the availability of weathered PCBs to plant and earthworm species. *Int. J. Phytoremed.*, 8, 63-79.

White J.C., Ross D.R., Gent M.P.N., Eitzer B.D., Mattina M.I. (2006). Effect of mycorrhizal fungi on the phytoextraction of weathered p,p'-DDE by *Cucurbita pepo*. *J. Hazard. Mat.*, B137, 1750-1757.

White J.C., Peters R.P., Kelsey J.W. (2007). Surfactants impact p,p'-DDE accumulation by plant and earthworm species. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2922-2929.

White J.C. (2009). Optimizing planting density for p,p'-DDE phytoextraction by *Cucurbita pepo*. *Environ. Engin. Sci.*, 26, 369-375.

White J.C. (2010). Inheritance of p,p'-DDE Phytoextraction Ability in Hybridized *Cucurbita pepo* Cultivars. *Environ. Sci. Technol.* Submitted for publication.

Winters C.J., Molowa D. T., Guzelian P. S. (1990). Isolation and characterization of cloned cDNAs encoding human-liver chloroacetyl CoA reductase. *Biochemistry*, 29, 1080-1087.

Chapitre 4 Gestion intégrée

AFSSET, Karg, F. et al (2010) : Valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour les substances cancérigènes (Toxicological Reference Values for cancerogenic Compounds) - Méthode de construction de VTR fondées sur des effets cancérigènes - Saisine n°2004/AS16. Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail, 05/2010 (aujourd'hui ANSES : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire). http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/141844903203317036420911165719/VTR_cancer_methodologie_afsset_mars10.pdf

Bélanger C., Moreau N., Soucy F. (2003). Biological Treatment and Disposal of Petrochemical Plant Hazardous Sludge Using a Modified Biopile System. The 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent, Belgium, May 12-16, 2003.

Brar S. K., Verma M., Surampalli R. Y., Misra K., Tyagi R. D., Meunier N., Blais J. F. (2006). Bioremediation of Hazardous Wastes—A Review, *Pract. Periodical of Haz., Toxic, and Radioactive Waste Mgmt.*, 10, 59-72.

BRGM, ADVENTUS (2010) : Résultats de Traitement des Pesticides Organo-chlorés par DARAMED®: Publication prévu à Pol-lutec 2010, Lyon.

George S. E., Claxton L.D. (1988) Biotransformation of Chloroacetyl by *Pseudomonas* Species, *Xenobiotica*, 18, 407-416.

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

Karg, F. (2010). La réhabilitation verte et durable par dynamisation des bio-réacteurs naturels pour la dégradation des HAP, BTEX, HHC et solvants chlorés. Green Remediation by Dynamization of Natural Bio-reactors for Degradation of PAH, BTEX, Heterocyclic Hydrocarbons and chlorinated Solvents. Minutes of INTERSOL 2010, Paris-Ivry-sur-Seine: 16-19/03/2010.

Kretschmer X.C., Russell R. (2009). Bioremediation of Environmental Contaminants, In: Schwarz J.A., Contescu C.I., Putyera K., eds, "Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Second Edition", Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

Loehr R.C., Webster M.T. (1997). Effect of treatment on contaminant availability, mobility, and toxicity. In: D.G. Linz & D.V. Nakles (ed.), "Environmental acceptable endpoints in soil: Risk-based approach to contaminated site management based on availability of chemicals in soils", AAEE, Annapolis, MD.

Orndorff S. A., Colwell R.R. (1980). Microbial Transformation of Kepone, *Appl. Environ. Microbiol.*, 39, 398-406.

Rockne K. J., Reddy K. R. (2003). Bioremediation of contaminated sites, Invited Theme Paper, International e-Conference on Modern Trends in Foundation Engineering: Geotechnical Challenges and Solutions, 22 pp.

Rodzewich C., Bélanger C. (2005). Treatment of PCP-Contaminated Soil using an Engineered ex situ Biopile Process on a Former Wood Treatment Superfund Site In: E.J. Calabrese, P.T. Kostecki, et J. Dragun, eds, "Contaminated Soils, Sediments and Water Volume 10 : Successes and Challenges", Springer, New-York, NY.

Zhou Q., Hua T. (2004). Bioremediation: A review of applications and problems to be resolved, *Progress in Natural Science*, 14, 937-944.



Site Internet
www.pram-martinique.org

LES CAHIERS DU PRAM N°9–10

Edité par le Pôle de Recherche Agro-environnementale de la Martinique (PRAM)

Directeur de la publication : Patrick QUÉNÉHERVÉ, Président du PRAM

Coordination : Magalie LESUEUR-JANNOYER (Cirad) et Justine LORDINOT (IRD)

Traduction des articles de l'anglais au français : Florence CLOSTRE, Karell ROMUALD, Magalie LESUEUR-JANNOYER

Relecture : les auteurs

Photographies : PRAM

Conception, photogravure, impression :  **IMPRIM'VERT**® 05 96 75 14 15

Tirage : 500 exemplaires - Avril 2011

N° ISSN : 1638-3974



Institut de recherche pour l'ingénierie de l'agriculture et de l'environnement



Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement



Institut de Recherche pour le Développement



Pôle de Recherche Agro-environnementale de la Martinique

Quartier Petit-Morne - BP 214 - 97285 Le Lamentin Cedex 2 - Tél. 05 96 96 42 30 00 - Fax 05 96 42 31 00

Site Internet : pram-martinique.org

