

Essai de déchloration de la CLD par réduction chimique via un couplage Fe(II) – oxydes de Fe(III) (Session 1)

Jean-Pascal ANDRAUD^{1*}, Stéven CRIQUET¹, Benjamin OURSEL¹,
Stéphane GREFF¹, Thierry WOIGNIER^{1,2}, Hervé MACARIE¹

¹ Aix Marseille Univ, Univ Avignon, CNRS, IRD, IMBE, Marseille, France.

² IRD, IMBE, Campus Agro-environnemental Caraïbe, Le Lamentin, Martinique, France

* Auteur correspondant : jean-pascal.andraud@imbe.fr

La chlordécone (CLD), insecticide organochloré de formule brute $C_{10}Cl_{10}O$, est aujourd'hui responsable d'une crise sanitaire, environnementale, sociale et politique sans précédent dans les Antilles Françaises. Malgré les mesures de gestion sanitaire mises en place par les autorités pour éviter que la CLD n'arrive dans l'assiette du consommateur, la population continue à être exposée. Une solution définitive au problème consisterait à détruire le stock de CLD encore présent dans le sol. Dans ce but, le procédé de remédiation ISCR (In Situ Chemical Reduction) qui consiste à apporter du fer zéro valent au sol a montré la capacité de diminuer significativement la concentration de CLD dans les principaux types de sols antillais par déchloration réductive. Le coût de cette technique (19 €/m²), lié à l'importation du Fe⁰, limite cependant son applicabilité à grande échelle, alors que des milliers d'hectares restent à décontaminer (Mouvet et al., 2017).

Les sols antillais sont très riches en fer qui représente de 7 à 11% de leur poids sec (Mouvet et al., 2017). Ces sols étant oxiques, le fer s'y trouve principalement sous la forme d'oxydes de fer ferrique Fe(III), et plus précisément sous la forme de goethite, hématite et ferrihydrite dont les proportions varient en fonction du type de sol (Devault et al., 2016). Le potentiel des couples d'oxydo-réduction formé par ces oxydes de Fe(III) et le fer ferreux (Fe(II)) est du même ordre de grandeur ($E^{\circ} \text{Fe(III)}_{\text{ox}}/\text{Fe(II)} = -473$ à -463 mV pour hématite et goethite; -272 mV pour ferrihydrite) que celui du couple Fe(II)/Fe⁰ ($E^{\circ} = -470$ mV). Cela indique que le Fe(II) issu de leur réduction pourrait être un donneur d'électron aussi efficace que le Fe⁰ pour l'attaque de la CLD qui est un accepteur d'électron à fort potentiel ($E^{\circ} \text{CLD-nCl/CLD} = +322$ à $+442$ mV, Dolfig et al., 2012).

Le couplage de la réduction biologique d'oxyde de Fe(III) à la déchloration de composés organochlorés (tetrachlorométhane, DDT, 2,4-D, chloroform, pentachlorophenol) autre que la CLD a déjà été décrit dans la littérature (Li et al., 2009a, 2009b, 2010). Dans ce processus, la phase de déchloration par le Fe(II) biogénique formée est un processus purement abiotique, où le Fe(II) joue le rôle de médiateur redox. Cette déchloration ne se produit qu'en la présence des oxydes de Fe(III) et du Fe(II), et plus particulièrement lorsque le Fe(II) est adsorbé sur les oxydes. Les bactéries ferri-réductrices étant elles-mêmes fixées sur les oxydes de Fe(III), le Fe(II) qu'elles produisent reste de toute façon majoritairement adsorbé plutôt que de passer en solution (Li et al., 2010). Li et al. (2010) ont prouvé que la déchloration des composés organochlorés cités ci-dessus peut être également due à une attaque directe des bactéries ferri-réductrices, et que l'ajout d'oxydes de Fe(III) permet d'améliorer le taux de transformation du composé organochloré. Les déchloration biotique et abiotique surviendraient alors simultanément. Dans le cas de la CLD, l'étude théorique menée par Dolfig et al. (2012) a démontré qu'il n'y avait pas de barrière thermodynamique à la dégradation biologique de la chlordécone, aujourd'hui largement prouvée *in vitro* (Chevallier et al., 2018). En effet, le processus *in situ* est très certainement limité par les conditions présentes dans les sols antillais, trop drainants pour permettre le développement de conditions anaérobies malgré leur relativement forte teneur en matière organique (Dictor et al., 2011, Macarie et al., 2016).

Toutefois, il se trouve que bien qu'étant oxiques, les sols antillais contiennent 10^2 à 10^4 bactéries ferri-réductrices/g de sols secs (Dictor et al., 2011). Cela n'est pas surprenant vu que nombre de microorganismes qui la pratiquent sont en fait anaérobies facultatifs, tels *Shewanella decolorationis*, *Shewanella putrefaciens* ou *Klebsiella pneumoniae* (Li et al., 2009a, 2009b). Dans

ces conditions, il devrait être possible de stimuler l'activité des bactéries ferri-réductrices présentes dans les sols de Guadeloupe et de Martinique en favorisant la création de conditions anoxiques indispensables au processus. Ces conditions ont été créées avec succès lors des tests en ISCR par des phases successives d'irrigation et de compactage/labour du sol (Mouvet et al., 2017).

Afin de vérifier cette théorie (cf. Figure 1), qui pourrait ouvrir une nouvelle piste de bioremédiation, des tests en mésocosmes de déchloration abiotique de la CLD en milieu aqueux en présence de FeSO_4 et des oxydes de Fe(III) cités ci-dessus ont été mis en place. Les mésocosmes sont préparés en hotte anaérobie ($[\text{O}_2]_{\text{atm}} \leq 1 \text{ ppm}$) dans des bouteilles sérologiques qui sont ensuite fermées par des septa recouverts de téflon. Ces mésocosmes sont constitués de 62,5 μg de CLD dans 25 mL d'eau ultrapure, avec 7,20 mg de FeSO_4 heptahydrate et une quantité d'oxydes de Fe(III) définie selon la surface spécifique de chaque oxyde. Les oxydes de Fe(III) ont été préalablement lavés et séchés afin d'éliminer au maximum les chlorures résiduels pouvant fausser les analyses. Des tests mesurant les impuretés en chlorures ont aussi été réalisés en amont pour ces oxydes et tous les produits utilisés lors des expérimentations. Des témoins appropriés sans oxydes de Fe(III) et/ou FeSO_4 sont aussi mis en place. La solution mère de CLD est réalisée dans l'acétonitrile dégazée sous argon. L'incubation se fait sous agitation, à température ambiante et à l'obscurité. Quatre réplicats de chaque modalité sont choisis au hasard et sacrifiés au bout de 4 heures, 2, 7, 14, 21 et 30 jours de réaction. Trois sont utilisés pour la quantification des chlorures, de la CLD et des éventuels produits de déchloration. Le quatrième flacon est utilisé pour les mesures du pH et du potentiel d'oxydo-réduction. Ces deux dernières mesures sont réalisées en maintenant l'anoxie après ouverture des flacons. Les chlorures sont recherchés par chromatographie ionique et les intermédiaires de déchloration par LC-MS. Les résultats en cours d'acquisition seront présentés lors du colloque.

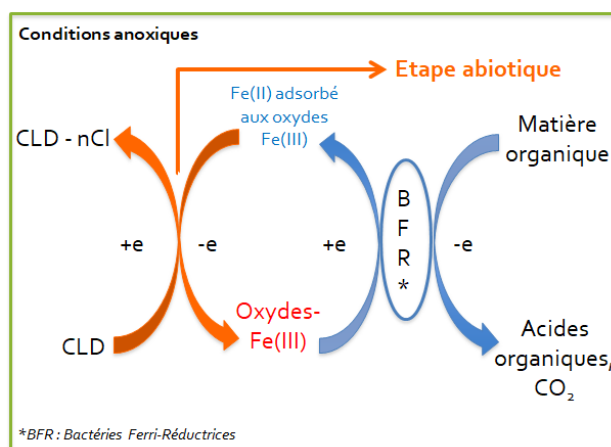


Figure 1 : Schéma de déchloration abiotique de la CLD couplée à une ferri-réduction

Références bibliographiques

- Chevallier, M. L., et al. (2018). Distinct Carbon Isotope Fractionation Signatures during Biotic and Abiotic Reductive Transformation of Chlordecone. *Environmental science & technology*, 52(6), 3615-3624.
- Devault, D. A., et al. (2016). Natural transformation of chlordecone into 5b-hydrochlordecone in French West Indies soils: statistical evidence for investigating long-term persistence of organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(1), 81-97.
- Dictor, M. C., et al. (2011). Décontamination de sols pollués par la chlordécone. Validation de procédés de dépollution physico-chimique et biologique, étude des produits de dégradation et amélioration de la sensibilité analytique pour la chlordécone dans les sols. Rapport final. BRGM/RP-59481-FR, 201p.
- Dolfing, J., et al. (2012). Gibbs Free Energy of Formation of Chlordecone and Potential Degradation Products: Implications for Remediation Strategies and Environmental Fate. *Environmental Science & Technology*, 46(15), 8131-8139.
- Li, F. B., et al. (2010). Enhanced reductive dechlorination of DDT in an anaerobic system of dissimilatory iron-reducing bacteria and iron oxide. *Environmental Pollution*, 158(5), 1733-1740.
- Li, X. M., et al. (2009a). Interactively interfacial reaction of iron-reducing bacterium and goethite for reductive dechlorination of chlorinated organic compounds. *Science Bulletin*, 54(16), 2800-2804.
- Li, X. M., et al. (2009b). Fe(III) oxide reduction and carbon tetrachloride dechlorination by a newly isolated *Klebsiella pneumoniae* strain L17. *Journal of Applied Microbiology*, 106(1), 130-139.
- Macarie H., et al. (2016). Theoretical approach of chlordecone biodegradation. In: Crisis Management of Chronic Pollution: Contaminated Soil and Human Health, Jannoyer M., et al. (Eds.), CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 191-209.
- Mouvet, C., et al. (2017). Remediation by chemical reduction in laboratory mesocosms of three chlordecone-contaminated tropical soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(33), 25500-25512.