

Première mise en évidence de la biodégradation de la chlordécone par digestion anaérobie thermophile en système continu : analyse cinétique et des produits de transformation



Perla Alnajjar^{1,2}, Delphine Muselet⁴, Cyril Feidt¹, Pierre-Loïc Saaidi⁴, Yves Le Roux^{1,3}, Guillaume Henry³

¹ Laboratoire Animal et Agroécosystèmes, Université de Lorraine, INRAE, 54505 Vandœuvre-lès-Nancy, France

² Ecole doctorale en Sciences et Technologie, Université Libanaise, Tripoli, Liban

³ Chaire Industrielle Agrométhé, ENSAIA, Université de Lorraine, 54280 Laneuvelotte, France

⁴ UMR 8030 Génomique Métabolique, CEA, Institut de Biologie François Jacob, Génomoscope, Université d'Evry Val d'Essonne, Université Paris-Saclay, 91000 Evry, France



L'usage intensif de la chlordécone (CLD) en Guadeloupe et en Martinique de 1972 à 1993 a contaminé les sols durablement et les différents compartiments de l'écosystème antillais. Classé comme polluant organique persistant, perturbateur endocrinien et cancérigène possible, cet insecticide organochloré est faiblement dégradé dans l'environnement. Lors de la décontamination des bovins élevés sur des sols pollués par la chlordécone, les déjections animales se concentrent en CLD et Produits de Transformation (PTs) par des processus biotiques, incluant des conditions réductrices méthanogènes.

Une série d'expérimentation a été réalisée en digestion anaérobie (DA) dans un système continu (chémostat de 10 L) en régime thermophile (55°C) observant un temps de séjour moyen de la matière de 40 jours. La CLD a été introduite par un spike initial à 5 mg/L puis ajoutée quotidiennement dans la ration à base de lisier bovin. Un abattement de la concentration de CLD de 88 % a été observé avec une quantification des produits de transformation. Une première proposition de schéma réactionnel et de constantes cinétiques associées a pu être testée. Ces études permettent de démontrer la dégradation de la CLD par la méthanisation ainsi que le suivi et la quantification de ses PTs (A1 et B1) dans le but à terme de proposer une stratégie de bioremédiation efficace et déployable réellement aux Antilles

Matériels et Méthodes

I. Méthanisation en voie liquide continue : Chémostat 10 L

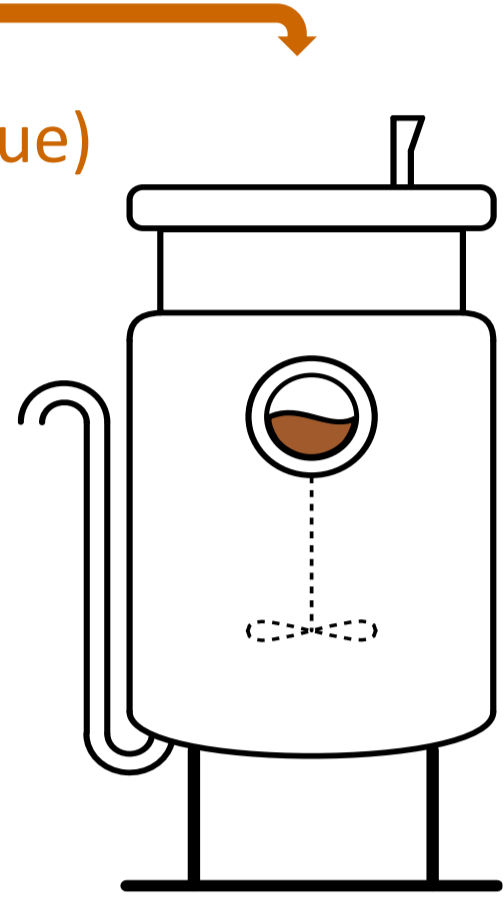
Conditions opératoires

Ration : 330 g/j (apport unique)
- 100 g de lisier bovin
- 230 g d'eau

Ajout de CLD

- T0 : Spike du réacteur
→ 50 mg_{CLD} dans 10 L

- T1 – T90 : Spike de la ration
→ 1,65 mg_{CLD} dans 330 mL



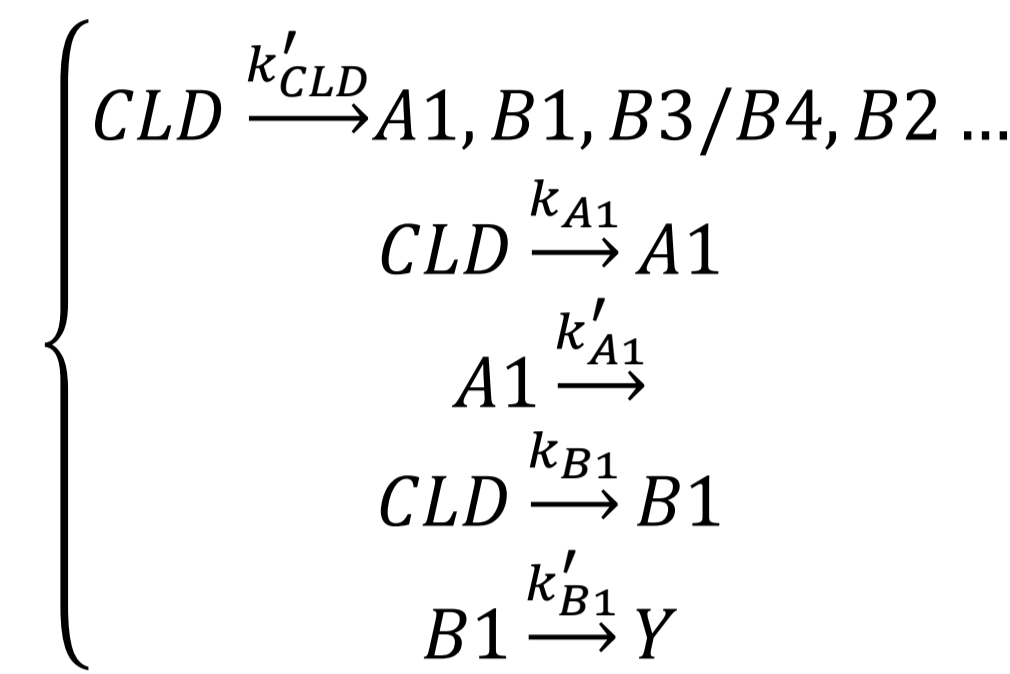
Température _{DA}	55 °C
Temps de séjour	40 j
Durée du test	90 j
Paramètres suivis du biogaz produit	Qualité
	Volume
CLD et PTs	Analyses T0 – T5 – T15 – T90

Analyse de la CLD et des PTs

- Selon la Méthode QuEChERS développée par *Martin et al. (2023)*.

II. Modélisation et Optimisation

Schéma réactionnel considéré



Hypothèses du modèle

- Réacteur Parfaitement Agité (RPA)
- Pas de transfert liquide/gaz des molécules
- Réactions d'ordre 1
- Constantes cinétiques apparentes
- Adsorption de la CLD et PTs négligée sur des particules solides

Equations différentielles du modèle

$$\frac{dC_{CLD}}{dt} = \frac{1}{\tau} (C_{CLD}^{in} - C_{CLD}) - k'_{CLD} C_{CLD}$$

$$\frac{dC_{A1}}{dt} = \left(k'_{A1} - \frac{1}{\tau} \right) C_{A1} + k_{A1} C_{CLD}$$

$$\frac{dC_{B1}}{dt} = \left(k'_{B1} - \frac{1}{\tau} \right) C_{B1} + k_{B1} C_{CLD}$$

Problème d'optimisation contraint

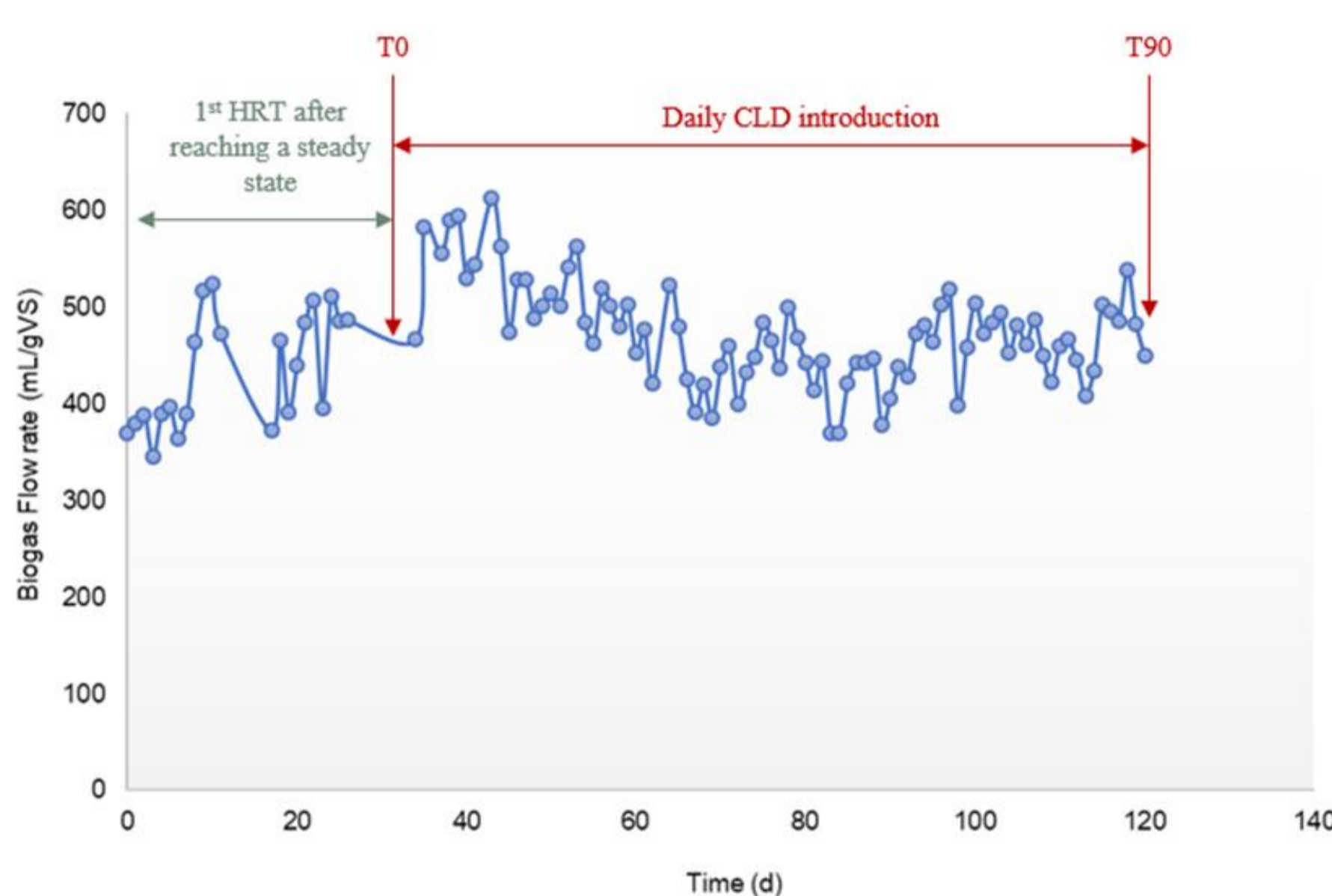
$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{K} = [k'_{CLD}, k_{A1}, k'_{A1}, k_{B1}, k'_{B1}] \\ k_{A1} + k_{B1} < k'_{CLD} \\ Crit = \sum_{i \text{ molécules}} \sum_{j \text{ temps}} \left(\frac{C_{i,j}^{exp} - C_{i,j}^{sim}}{C_{i,j}^{exp}} \right)^2 \end{array} \right.$$

Optimisation du vecteur des constantes cinétiques \mathbf{K} par la fonction `fmincon` sous Matlab. Comparaison des données expérimentales (*exp*) et simulées (*sim*) par le critère des moindres carrés relatifs.

Où τ [j] est le temps de séjour dans le réacteur et C_i [mol/L] est la concentration de la molécule i .

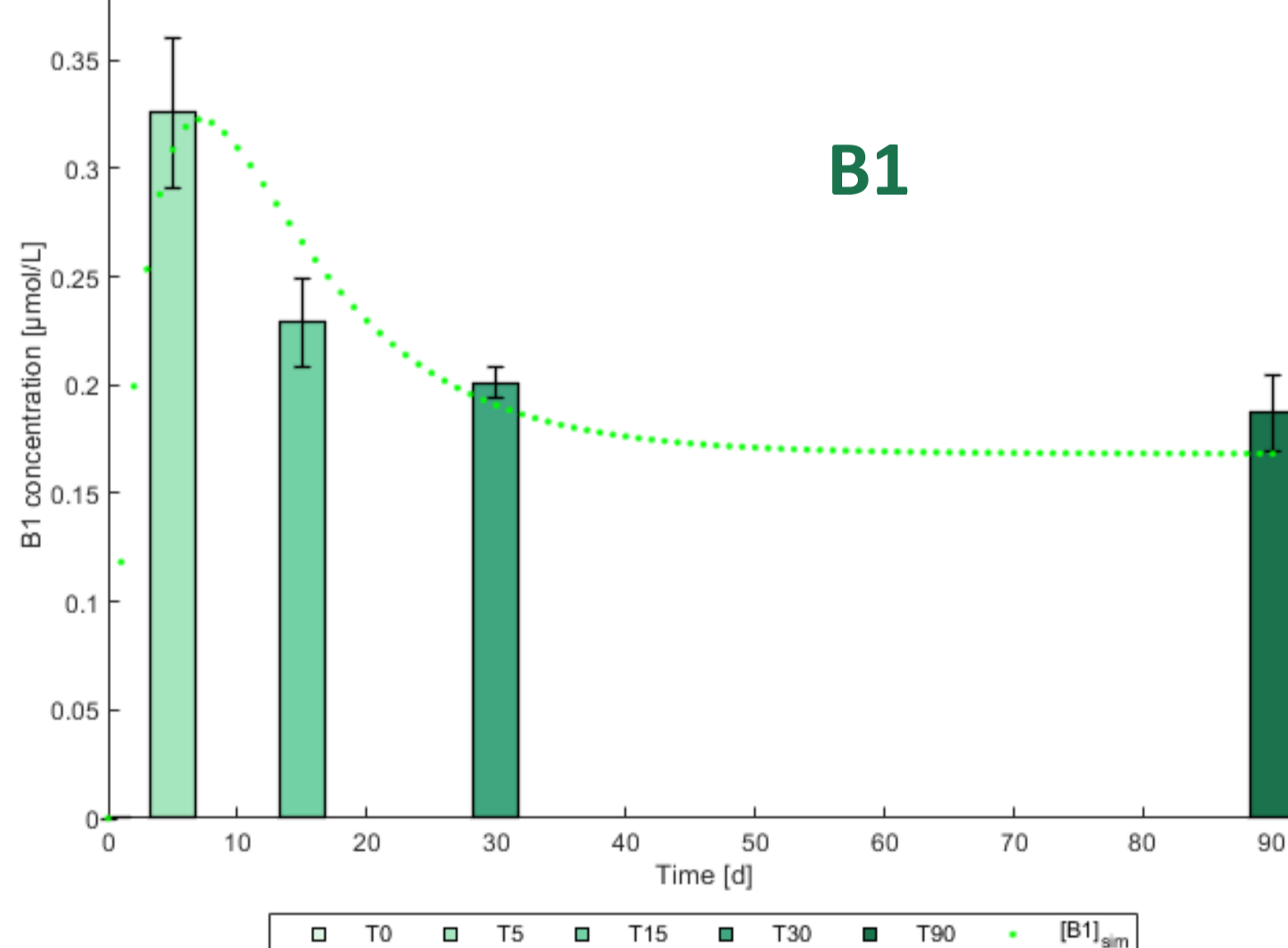
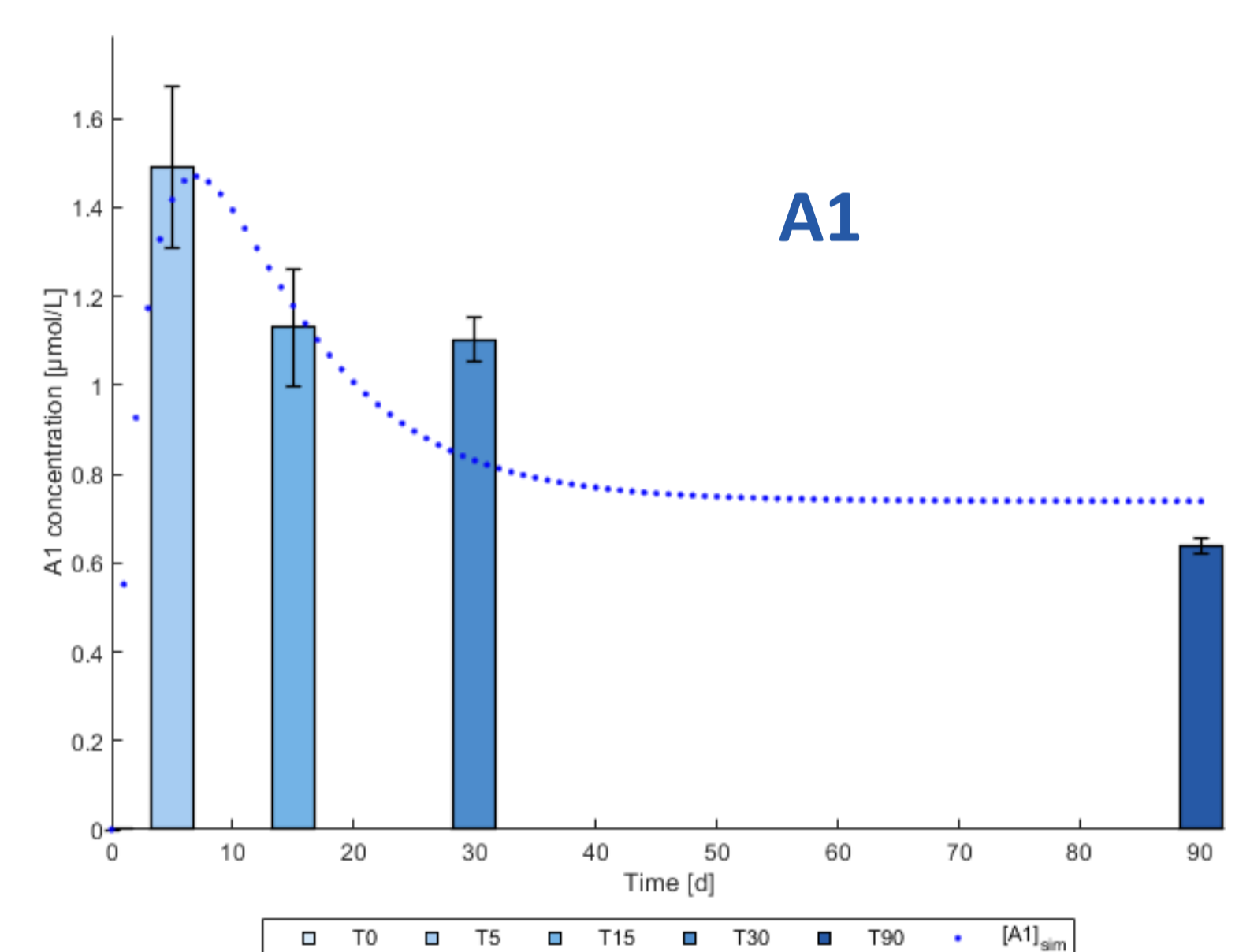
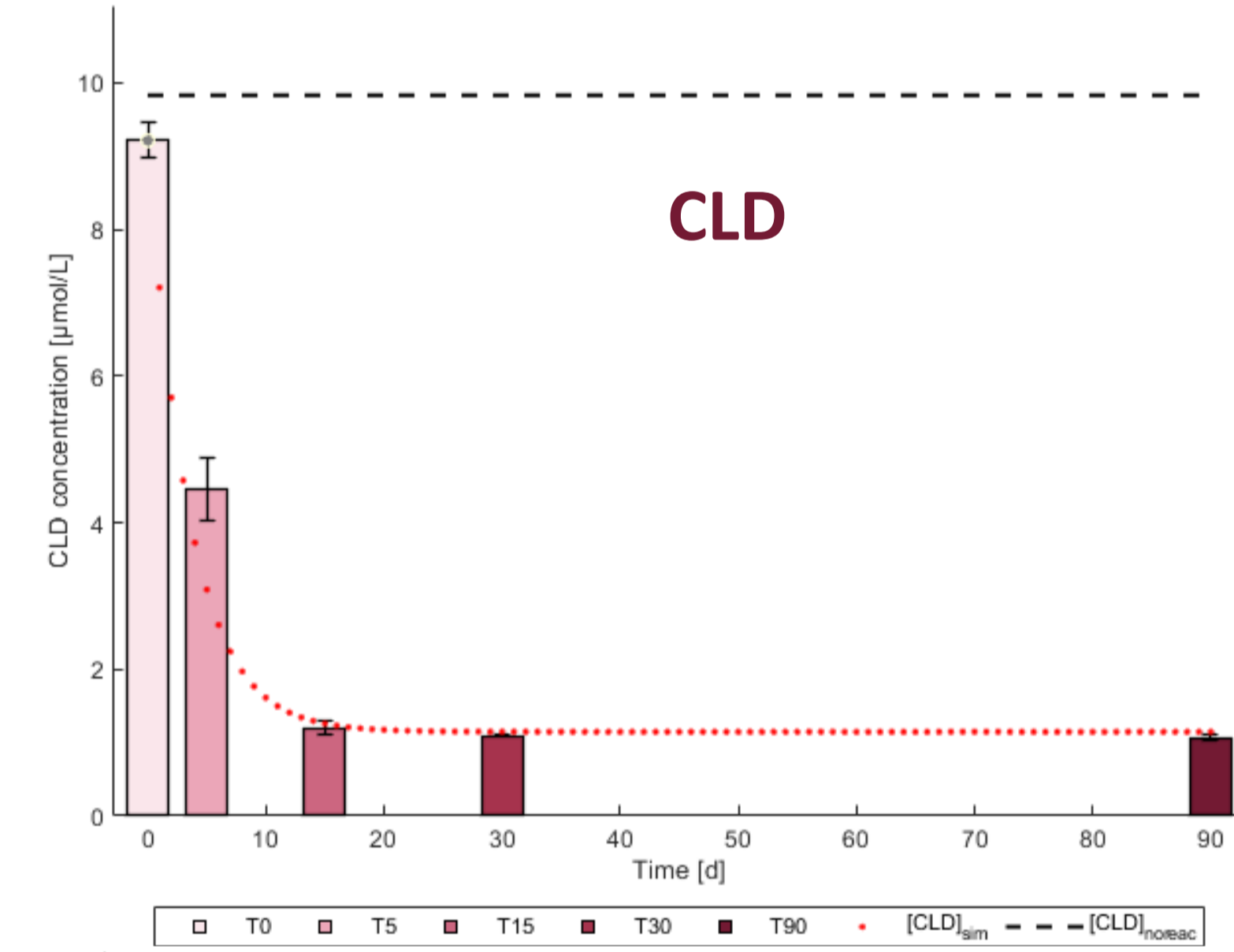
Résultats et discussions

Production de Biogaz



- La production de biogaz est un indicateur du bon fonctionnement de la digestion anaérobie **même en présence de CLD**
- Légère hausse de production après le spike initial en raison de l'éthanol présent dans la solution de CLD

Devenir de la CLD et des PTs



- Décroissance de 88% de la concentration en CLD dans le digestat
- Apparition et dégradation des produits de transformation A1 et B1 dans le digestat

Constantes cinétiques optimisées

Constantes apparentes	k'_{CLD}	k_{A1}	k'_{A1}	k_{B1}	k'_{B1}
Valeur (j^{-1})	0,252	0,072	0,078	0,015	0,071
Intervalle de confiance (j^{-1})	0,057	0,047	0,083	0,010	0,077

- Bonne corrélation pour la CLD → $t_{1/2} = 2,7$ jours
- A1 et B1 méritent d'être conforté pour valider le modèle

Conclusions

✓ Ces résultats démontrent l'intérêt de la méthanisation continue thermophile sur la dégradation de la CLD et confirment les résultats obtenus dans les travaux de *Martin et al. (2023)* :

- ➡ Dégradation de la CLD en méthanisation continue de 88 %
- ➡ Temps de demi-vie plus court qu'en fonctionnement batch

✓ Ces résultats montrent également qu'une modélisation de la dégradation de la CLD en méthanisation continue thermophile est possible. Néanmoins, plus de points expérimentaux sont nécessaires pour valider le modèle et les hypothèses retenues

Perspectives

- ➡ Augmenter le nombre de points expérimentaux.
- ➡ Continuer le développement des techniques analytiques pour travailler sur d'autres Produits de Transformation (Famille des C notamment).
- ➡ Travailler dans d'autres conditions opératoires (accumulation par exemple) à partir de matrices locales contaminées → Apport de CLD endogène à la matrice.

Références bibliographiques

- Alnajjar, P. Étude et modélisation du devenir d'un polluant organique persistant, la chlordécone, par la méthanisation. Thèse de Doctorat, soutenue le 04-06-2024 (<https://theses.fr/s281398>)
- Chevallier, M. L., Della-Negra, O., Chaussonnerie, S., Barbançe, A., Muselet, D., Lagarde, F., Darii, E., Ugarte, E., Lescop, E., Fonknechten, N., Weissenbach, J., Woignier, T., Gallard, J.-F., Vuilleumier, S., Imfeld, G., Le Paslier, D., & Saaidi, P.-L. (2019). Natural Chlordecone Degradation Revealed by Numerous Transformation Products Characterized in Key French West Indies Environmental Compartments. *Environmental Science & Technology*, 53(11), 6133–6143. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06305>
- Dawson, G. W., Weimer, W. C., & Shupe, S. J. (1979). Kepone—A case study of a persistent material. *Water - American Institute of Chemical Engineers*. <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201301357524>
- Dubuisson, C., Héraud, F., Leblanc, J.-C., Gallotti, S., Flamand, C., Bateau, A., Quenel, P., & Volatier, J.-L. (2007). Impact of subsistence production on the management options to reduce the food exposure of the Martinican population to Chlordecone. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*: RTP, 49(1), 5–16. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2007.04.008>
- Epstein, S. S. (1978). Kepone—Hazard evaluation. *The Science of the Total Environment*, 9(1), 1–62.
- Fourcot, A., Feidt, C., Le Roux, Y., Thome, J.-P., Rychen, G., Fournier, A., 2021. Characterization of chlordecone distribution and elimination in ewes during daily exposure and depuration. *Chemosphere* 277, 130340. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130340>
- Martin, D. E., Alnajjar, P., Muselet, D., Soligot-Hognon, C., Kanso, H., Pacaud, S., Le Roux, Y., Saaidi, P.-L., & Feidt, C. (2023). Efficient biodegradation of the recalcitrant organochlorine pesticide chlordecone under methanogenic conditions. *Science of The Total Environment*, 903, 166345. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166345>
- Mouvet, C., Collet, B., Gaudé, J.-M., Ranson, L., Bristeau, S., Seneguer, M., Lesueur-Jannoyer, M., Jestin, A., Hellal, J., & Woignier, T. (2020). Physico-chemical and agronomic results of soil remediation by In Situ Chemical Reduction applied to a chlordecone-contaminated nitisol at plot scale in a French Références
- Caribbean banana plantation. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(33), 41063–41092. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07603-z>
- Multigner, L., Kadhel, P., Rouget, F., Blanchet, P., & Cordier, S. (2016). Chlordecone exposure and adverse effects in French West Indies populations. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23, 3–8. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4621-5>