COLLOQUE SCIENTIFIQUE Chlordécone
COMPRENDRE & AGIR
23 · 24 · 25 Juin 2026
MARTINIQUE

Stratégie de dégradation chimique et d'identification des métabolites de la chlordécone

Valendy THESNOR[1,5], Allan DURO[1], Francesca GOUDOU[1], Ulises JAUREGUI-HAZA[3], Babak MINOFAR[2], Samirah FUNDERE[1,5], Zhaoxiang LIU[4], Laura BRELLE[1], Line LOMHEIM[4], Elizabeth A. EDWARDS[4], Gerardo CEBRIÁN-TORREJÓN[1]*, Sarra GASPARD[1]*

[1]COVACHIM-M2E, Département de chimie, Université des Antilles, campus de fouillole, BP 250, Pointe-à-Pitre
[2] Department of Chemistry, Faculty of Science, University of South Bohemia in Ceske Budejovice, Branisovska 31, Ceske Budejovice 370 05, Czech Republic
[3]INTEC, Av. de Los Próceres 49, Santo Domingo 10602, République dominicaine
[4]Biozone Laboratory, Université de Toronto
[5]INRAE, ASSET, 97170 Petit-Bourg, Guadeloupe, France
e-mail: tvalendy@gmail.com, Allan.duro@univ-antilles.fr , Sarra.gaspard@univ-antilles.fr

Introduction

La chlordécone (CLD, $C_{10}Cl_{10}O$), un pesticide organochloré persistant utilisé de 1972 à 1993 [1] dans les Antilles françaises (Guadeloupe et Martinique) contre le charançon du bananier *Cosmopolites sordidus*, contamine durablement les sols, les eaux et la chaîne alimentaire. Il est urgent de développer un processus de remédiation fiable pour les sols contaminés. De telles recherches nécessitent la disponibilité de composés standards bien caractérisés, correspondant à des métabolites potentiellement formés lors des processus de réhabilitation. Par conséquent, il est essentiel de mettre en place des voies de dégradation contrôlées permettant la production ciblée de ces métabolites. Comprendre la toxicité de ces métabolites est également crucial. L'objectif est de déstabiliser la structure de la CLD afin de générer des métabolites et d'identifier ces produits de dégradation générés. De plus, l'évaluation de la toxicité des métabolites de la chlordécone est essentielle pour s'assurer que les stratégies de remédiation ne génèrent pas des produits de transformation présentant une toxicité égale ou supérieure à celle des composés parents. Dans ce contexte, comprendre la diffusion passive de la chlordécone et de ses produits de transformation est crucial pour évaluer leur potentiel de pénétration cellulaire et d'exposition biologique.

Matériel et méthodes

Méthodologie de la dégradation

Trois approches ont été évaluées à 25 °C pour dégrader la chlordécone (CLD) et générer ses métabolites : (1) réactions sous atmosphère inerte (réduction chimique assistée par Zn et vitamine B12), (2) photodégradation (irradiation UV), et (3) électrosynthèse (réduction/oxydation contrôlée à l'aide d'un ElectraSyn). Le tableau 1 ci-dessous récapitule les conditions expérimentales et les variantes testées pour chaque stratégie. À l'issue de ces différentes procédures de dégradation du chlordécone, les produits formés lors de ces synthèses ont été analysés par LC-MS.

***Tableau 1**. Conditions expérimentales et les variantes testées pour les trois stratégies de dégradation de la chlordécone*

Stratégie	Solvant	Conditions	Détails
Atmosphère inerte (N_2)	Éthanol (30 mL)	25 °C, agitation, N_2 atmosphère	**IA1** : CLD 1.33 mM; Zn 264 mg; VitB12 4.52 mg; 48 h. **IA2** : CLD 0.37 mM; Zn(0) 220 mg; VitB12 4.01 mg; 48 h. **IA3** — CLD 0.38 mM; Zn 223 mg; VitB12 2.40 mg; 144 h.
Photodégradation	Cyclohexane (5 mL)	25 °C, irradiation	**P1** :UV-C 280 nm; CLD 0.265 mM; 1 h. **P2** — LED 450 nm; CLD 0.159 mM; 15 h.
Électrosynthèse (ElectraSyn 2.0)	Chloroforme ou Éthanol	25 °C; électrodes en carbone ; electrolyte TBAPF6 ; ±10 V alternés (1 min) ; charge 0.01 $F{\cdot}mol^{-1}$	**ER** : réduction, 48 h; CLD 8.61 mM. **EO** : oxydation, 48 h; CLD 8.49 mM. **ERO** / **EOR** — 24 h réduction + 24 h oxydation; CLD 8.21 / 4.12 mM. **ERV1** / **ERV2** — avec Vitamine B12 réduit (dans l'éthanol); CLD 2.75 / 6.11 mM.

Méthodologie computationnelle

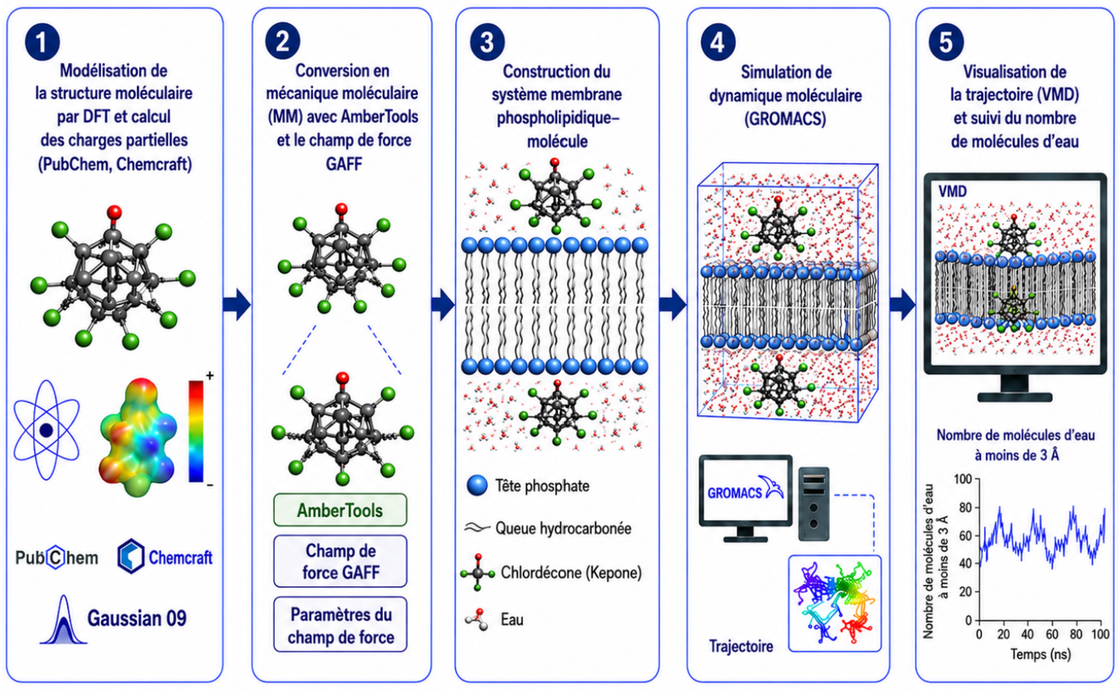

***Figure 1**. Les différentes étapes expérimentales de modélisation de la structure moléculaire jusqu'à la visualisation de la trajectoire et suivi du nombre de molécules d'eau*

Résultats et discussion

L'analyse LC–MS (Orbitrap) des 11 réactions a révélé trois familles de métabolites : A, hydrochlordecones ; B, polychloroindènes (penta- et tétrachloroindènes) ; et C, polychloroindènes carboxylés (perte de 6–9 Cl). Sur les 11 réactions testées, six ont induit l'ouverture de la cage bishomocubane du chlordecone (Figure 2). Les essais de photodégradation ont en grande partie préservé le CLD (>99% intact). Les réductions chimiques avec la vitamine B12 réduite par Zn(0) ont produit des rendements variables (6–91%) de produits transformés, IA3 étant optimale (96% de conversion). IA1 a montré une transformation modérée (40,6%) et IA2 faible (5,4%). L'électrosynthèse oxydative/réductive sans cofacteur (ERO) a donné 22% de conversion, tandis que pour les modes ER, EO et EOR les taux de transformation étaient négligeables (<1%). L'ajout de vitamine B12 réduite lors de l'électrosynthèse a nettement amélioré la dégradation : ERV1 72% et ERV2 99% (Figure 3), démontrant l'effet catalytique du cofacteur sur l'ouverture de la cage et la déchloruration progressive. Ces résultats permettent d'identifier IA3 et les protocoles d'électrosynthèse assistés par vitamine B12 réduite comme les plus appropriés pour produire des métabolites à isoler et caractériser pour des études toxicologiques et un usage en tant qu'étalons analytiques.

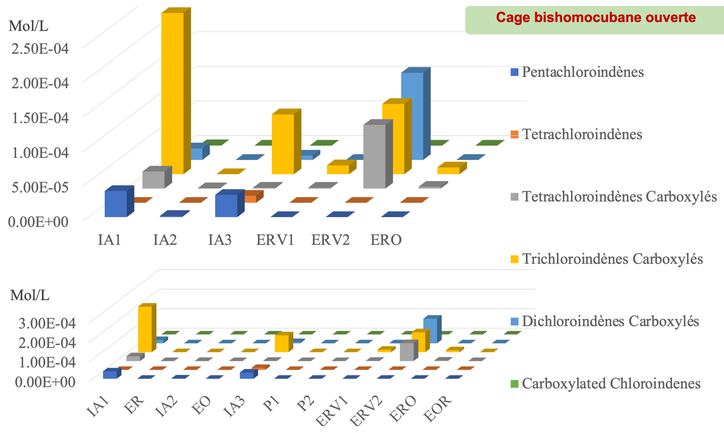

***Figure 2**. Six réactions réelles menant à l'ouverture de la cage du bishomocubane donnant des métabolites de dégradation de la chlordécone (IA1, ER, IA3, ERV1, ERV2, ERO) sont montrées dans le panneau supérieur. Le panneau inférieur affiche tous les métabolites à cage ouverte identifiés à partir des 11 réactions de synthèse réalisées.*

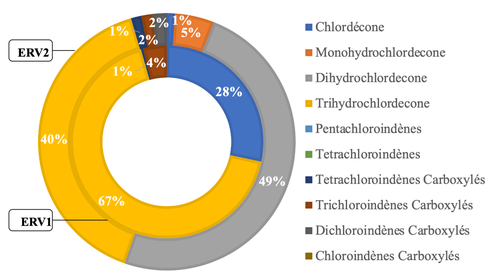

***Figure 3**. Estimations des concentrations molaire de la chlordécone et des métabolites transformés dans les réactions ERV1 et ERV2. Les graphes sont construits à partir des mesures des concentrations estimés en mol/L.*

Résultats computationnelle

Visualisation des trajectoires bicouche/molécules Avant et après la simulation dans modèle de membrane animale dite POPC

Nombre de molécules d'eau situées à moins de 3 Å de la molécule étudiée en fonction du temps

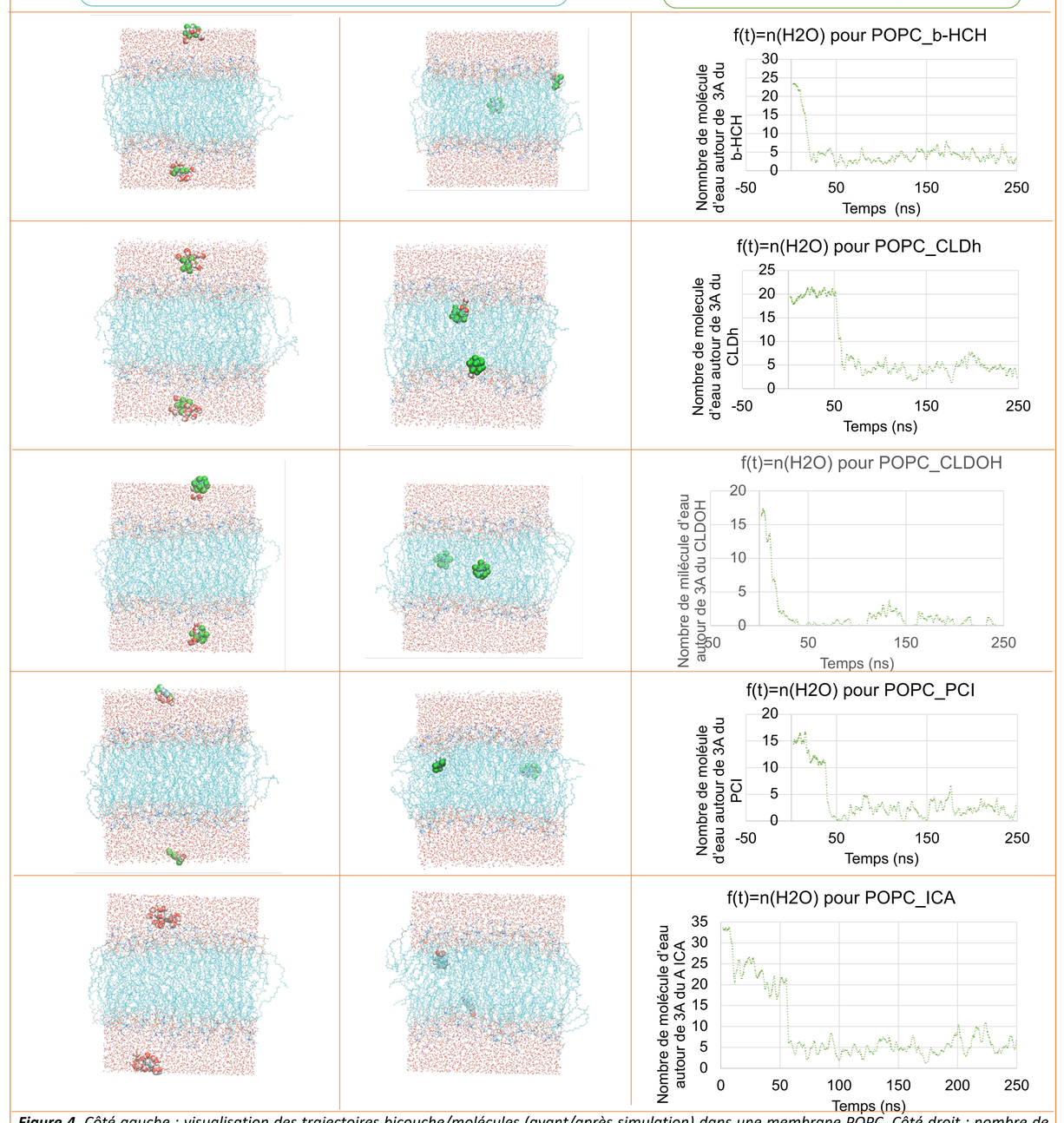

***Figure 4**. Côté gauche : visualisation des trajectoires bicouche/molécules (avant/après simulation) dans une membrane POPC. Côté droit : nombre de molécules d'eau à < 3 Å de la molécule étudiée en fonction du temps.*

L'hydratation diminue lorsque la molécule s'insère dans la bicouche.
L'hydratation augmente ou reste élevée lorsque la molécule reste proche de l'interface bicouche-eau.
Selon le pesticide ou le métabolite considéré, deux comportements principaux ont été observés : localisation préférentielle à l'interface bicouche-eau, associée à une hydratation accrue, et insertion partielle ou complète dans la bicouche lipidique, associée à une réduction de l'hydratation.

Conclusions et discussion

- Les analyses LC-MS ont identifié des métabolites à cage ouverte dans 6 des 11 réactions de synthèse, regroupés en trois familles structurales : hydrochlordécones, polychloroindènes et polychloroindènes carboxylés.
- Les approches réductrices se sont révélées les plus efficaces, atteignant 84% de dégradation pour IA3 (inertie, 144 h) et >99% pour ERV2 (électrosynthèse avec B12, 48 h), soulignant le rôle clé de la vitamine B12 en tant que catalyseur de déchloration et l'importance de conditions réductrices prolongées.
- IA1, IA3, ERV2 seront utilizes pour l'isolement et caractérisation structurale complète par LC-MS/MS, HRMS et RMN.
- β-HCH traverse facilement la membrane.
- La chlordécone hydrate (CLDh) s'insère dans la membrane lipidique. Cependant, il reste principalement localisé à l'interface bicouche–eau.
- Le chlordécol (CLDOH) et le pentachloroindène (PCI) traversent facilement la membrane.
- L'acide indène-3-carboxylique (ICA) s'insère dans la membrane lipidique. Cependant, il reste principalement localisé à l'interface bicouche–eau.
- D'autres analyses physico-chimiques seront réalisées pour mieux comprendre les interactions bicouche–molécule.

Références

[1] Y. Oulhote `et al. Environmental Health (2023) 21
[2] Y.-M. Cabidoche, et al. Environmental Pollution 157 (2009) 1697–1705.
[3] S. S. Epstein, Science of The Total Environment (1978) 1-62.
[4] Z.E. Hughes et al. The Journal of Physical Chemistry B (2012), 11911-11923
[5] C.J. Dickson et al. Chemical Theory and Computation (2022) 18 (3), 1726-1736

Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement le laboratoire C3I et Raphaël Pasquier, Université des Antilles, Guadeloupe, pour le matériel et les ressources computationnelles. Ils remercient également « La région Guadeloupe », le Rectorat pour le financement du contrat doctoral et le projet ANR REMEDCHLOR et ANR METHALO pour leur soutien financier.