

Analyse par GC-MS des formulations commerciales de chlordécone (Kepone® et Curlone®) épanchées aux Antilles

H. Macarie^{1,2}, S. Bristeau³, T. Woignier^{1,2}, G. W. Sovocool⁴, C. Mouvet³

¹ IRD, UMR 237, IMBE, Campus Agro-environnemental Caraïbe, Martinique; ² Aix Marseille Université, France
³ Brgm, Orléans, France; ⁴ retraité US-EPA, Las Vegas, USA

INTRODUCTION

La **chlordécone** (C₁₀Cl₁₀O; CLD) est un insecticide organochloré utilisé pendant 2 décennies contre le charançon du bananier dans les Antilles françaises. Elle y était appliquée sous la forme d'une poudre dosée à 5% (poids/poids) de matière active et commercialisée sous les noms de **Kepone®** (période 1972-1978) et **Curlone®** (période 1982-1993). Avec de la CLD détectable dans le sang de plus de 76% de la population, cette molécule est présentement responsable d'une crise sanitaire, environnementale, sociale et politique sans précédent aux Antilles.

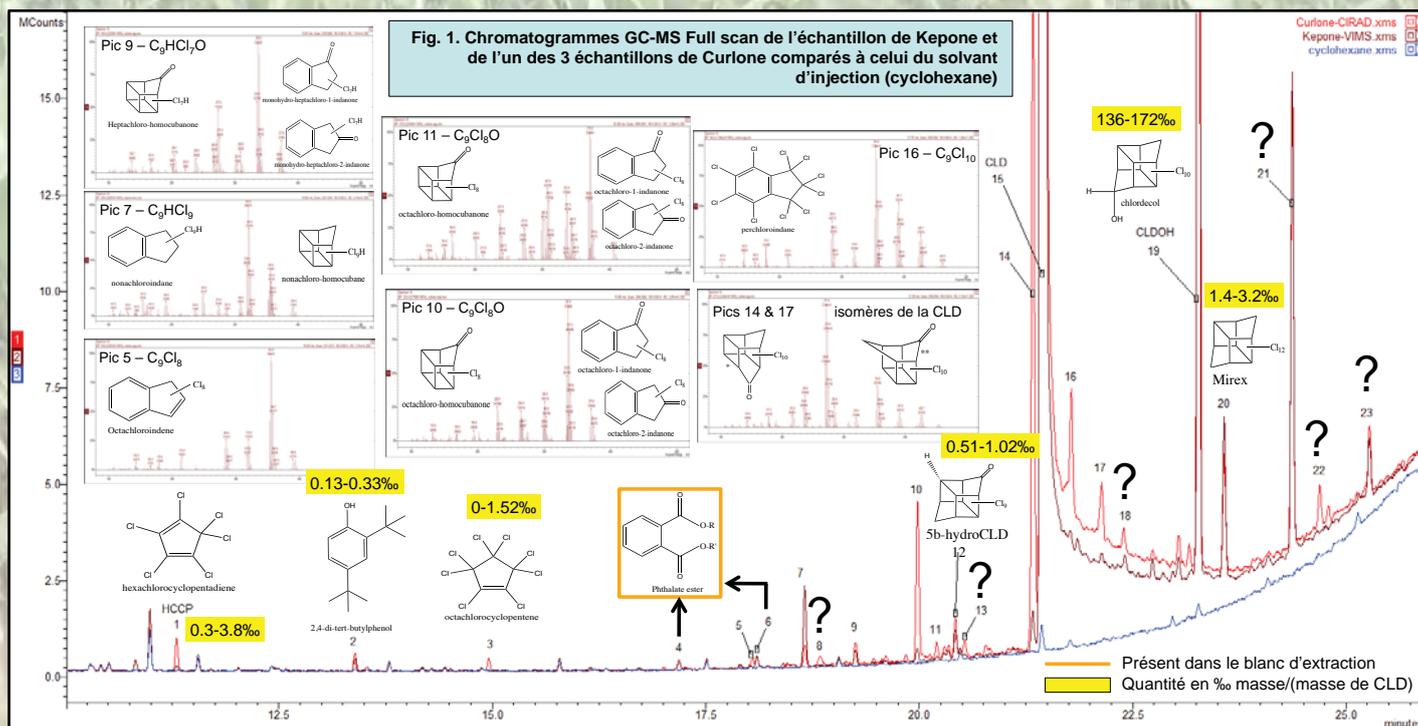
A l'heure actuelle aucune analyse détaillée de la composition chimique des formulations appliquées sur le terrain n'est disponible dans la littérature. Dans ces conditions, il est impossible de savoir si des produits déchlorés de la CLD éventuellement détectés dans les sols ou d'autres matrices antillaises proviennent de processus de dégradation ou s'ils correspondent simplement à des impuretés formées au cours de la synthèse de la CLD et qui l'accompagneraient au moment de son épannage. De la même façon, toutes les études épidémiologiques réalisées à ce jour se sont focalisées sur la seule CLD sans prendre en compte les éventuels synergismes de toxicité dus à la présence d'impuretés.

Afin de palier ce manque d'information, nous avons analysé par GC-MS, après extraction sous fluide pressurisé (ASE®), la composition de 3 échantillons de Curlone® et d'un échantillon de Kepone® de grade technique (= matière active pour fabriquer la Kepone® à 5%).

MATERIEL & METHODES

La méthode d'analyse des échantillons a été décrite en détail dans Devault et al. (2016). Des blancs d'extraction (pas d'échantillons ajoutés) et d'injection (solvant seul) ont été réalisés pour identifier les produits qui ne proviennent que des échantillons. Les produits dont l'identité a été confirmée par injection d'un standard analytique ont été quantifiés.

RESULTATS & DISCUSSION (Figure 1)



Tous les échantillons ont donné des profils chromatographiques extrêmement similaires. Au total 23 pics avec une intensité supérieure à 1 Mcount, absents du solvant d'injection, et ayant des temps de rétention et des spectres de masse (SM) identiques ont été trouvés dans chacun d'entre eux (Fig. 1, par souci de clarté le chromatogramme d'un seul échantillon de Curlone est présenté). Parmi ces 23 pics, en plus de la CLD, 6 autres pics ont pu être identifiés et quantifiés grâce à l'injection de standards analytiques. Ils correspondent par ordre d'éluion à l'**hexachlorocyclopentadiène (HCCP)**, précurseur de la synthèse de la CLD, au **2,4-di-terbutylphénol** probable contaminant provenant des récipients de stockage de la CLD, à l'**octachlorocyclopentène** (précurseur de l'HCCP), à la **5b-hydroCLD**, au **chlordécol** et au **Mirex**. Bien qu'ayant des temps de rétention différents de la CLD, deux pics éluant juste avant (pic 14) et après (pic 17) la **chlordécone** avaient un SM qui lui était identique. Il s'agit probablement d'isomères de la CLD au niveau de la cage bishomocubane (par ex. perchloro-1,3-bishomocubane). Exceptés deux pics (4 & 6) dont le SM correspond à un ester de phthalate mais qui sont aussi retrouvés dans le blanc d'extraction, aucun des SM des 12 pics restants n'a donné de bons scores de reconnaissance avec les composés répertoriés dans la base de SM NIST08. L'analyse manuelle des SM des pics 5, 6, 9, 10, 11 et 16 a permis toutefois de faire des propositions de structure (Fig. 1) mais qui n'ont pu être vérifiées à cause de l'absence de standards analytiques. La **formation d'octachloroindène (pic 5) par pyrolyse de la CLD est toutefois un phénomène connu (Eaton et al., 1960).**

CONCLUSIONS Bien que produites à des périodes et en des zones géographiques différentes, la Kepone® et la Curlone® présentent des compositions chimiques identiques. Avant ce travail, seuls l'HCCP et le mirex avaient été rapportés comme impuretés dans ces produits. On sait maintenant qu'ils contiennent au moins 19 autres composés, l'identité de 14 d'entre eux restant à découvrir ou confirmer.

REFERENCES
 Devault D.A., Laplanche C., Pascaline H., Bristeau S., Mouvet C., Macarie H. 2016. Natural transformation of chlordane into 5b-hydrochlordane in French West Indies soils: statistical evidence for investigating long-term persistence of organic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 81-97.
 Eaton et al. 1960. Pyrolysis of the cage ketone C₁₀Cl₁₀O. *J. Org. Chem.*, 25, 1225-1227

REMERCIEMENTS
 Ce travail a été supporté financièrement par le programme INRA-DEMCHLORD sur fonds PNAC et le FEDER Martinique 2007-2013. Alain Soler & Christian Chabrier du Cirad, Soazig Lemoine de l'Université des Antilles et Hélène Marie-Nelly de la chambre d'Agriculture de Martinique ainsi que Michael Unger du Virginia Institute of Marine Sciences sont remerciés pour la fourniture des échantillons de Curlone et de Kepone.

