

Comparaison des rapports massiques 5b-hydrochlordécone / chlordécone dans la Kepone™ technique, la Curlone™ et les sols agricoles de Martinique analysés pour la DAAF 972

Damien A. Devault⁽¹⁾, Christophe Laplanche^(2, 2a), Sébastien Bristeau⁽³⁾,
Hélène Pascaline⁽¹⁾, Christophe Mouvet⁽⁴⁾, Hervé Macarie^(5, 5a)

(1) Université des Antilles et de la Guyane, EA 929 AIHP-GEODE, groupe Biospheres, Campus de Schœlcher, Schœlcher Cedex, France; damien.devault@martinique.univ-ag.fr

(2) Université de Toulouse ; INP, UPS; EcoLab (Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement), ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, 31326 Castanet Tolosan, France

(2a) CNRS ; ECOLAB ; 31326 Castanet Tolosan, France

(3) Division Laboratoires, BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, BP6009, 45060 Orléans Cedex, France

(4) Division Eau, Environnement et Ecotechnologies, BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, BP6009, 45060 Orléans Cedex, France

(5) IRD, UMR IMBE, Campus Agro-environnemental Caraïbe, BP 214, F-97285 Lamentin, France.

(5a) Aix Marseille Université, CNRS, IRD, Avignon Université, IMBE, UMR 7263, 3397, Marseille, France

Mots-clés : *Kepone, Curlone, sols, 5b-hydro-chlordécone, dégradation*

1. Introduction

La chlordécone¹ (CLD) est un insecticide organochloré légalement appliqué de 1972 à 1978 puis de 1981 à 1993 pour lutter contre le charançon du bananier aux Antilles Françaises. Il en résulte aujourd'hui une pollution des sols, de l'eau et des ressources alimentaires associées (Lesueur-Jannoyer *et al.*, 2012) avec des conséquences sanitaires (Multigner *et al.*, 2010) et sociétales pour la population. Ces conséquences sont particulièrement critiques en Martinique dues à l'étendue et la dispersion des bananeraies. L'une des caractéristiques de la contamination par la CLD est l'absence apparente d'atténuation naturelle par biodégradation (Hugget, 1989 ; Cabidoche *et al.*, 2009 ; Fernández-Bayo *et al.*, 2013). On s'attend donc à ne pas voir de traces de transformation de la CLD dans les sols de Martinique.

La 5b-hydrochlordécone² (5b-hydroCLD) a souvent été détectée dans les matrices

1: CAS: 1,1a,3,3a,4,5,5,5a,5b,6-decachlorooctahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta[cd]pentalen-2-one

2: CAS: 1,1a,3,3a,4,5,5,5a,5b-nonachlorooctahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta[cd]pentalen-2-one

environnementales (sols, eaux de surfaces et souterraines, plantes, matières animales) des zones géographiques où la CLD a été appliquée (Antilles) ou relarguée involontairement dans l'environnement lors de sa fabrication (USA) (Borsetti & Roach, 1978). Le consensus actuel est que sa présence ne serait pas le résultat d'une déchloration biotique ou abiotique de la CLD dans ces matrices. La 5b-hydroCLD y aurait été apportée en tant qu'impureté de synthèse dans les produits commerciaux épanchés : Kepone™ ou Curlone™ à 5% (poids/poids) de CLD (Coat *et al.*, 2011). Cette hypothèse n'a toutefois jamais été testée et aucune analyse des formulations de CLD appliquées sur le terrain permettant de l'appuyer ne semble disponible dans la littérature. L'objectif de cette étude est donc d'analyser plusieurs lots des produits épanchés et/ou de matières actives ayant servi à les fabriquer, et de comparer les rapports massiques 5b-hydroCLD/CLD dans ces produits avec ceux trouvés dans des sols agricoles prélevés aux Antilles de 2007 à 2010. Si la 5b-hydroCLD dans les sols correspond à celle apportée par les produits épanchés, alors les rapports massiques de 5b-hydroCLD/CLD dans ces produits et les sols devraient être identiques aux incertitudes analytiques près.

2.1 Matériel et méthodes

2.1 Echantillons de sols

Les sols ont été échantillonnés avec des carottiers à bras sur une profondeur de 0 à 30 cm par le service de l'alimentation de la Direction de l'Agriculture, de l'Alimentation et de la Forêt de Martinique (DAAF 972) dans le cadre des autorisations préalables de mises en culture.

Les échantillons ont été extraits au Laboratoire Départemental de la Drôme (LDA26) par solvant accéléré avec un mélange de dichlorométhane et d'acétone (50/50, v/v) avec un rendement voisin de 85% (intervalle de confiance à 95% : 70 à 105%). Les extraits concentrés et purifiés ont été injectés dans un chromatographe en phase gazeuse GC 3800 couplé à un détecteur à capture d'électron (GC-ECD) fourni par VARIAN (Palo Alto, CA, USA), ou VARIAN GC 450 couplé à un spectromètre de masse en tandem MS 240. Le rendement analytique a été validé par des étalons internes et des traceurs. Les limites de quantification pour la CLD et la 5b-hydroCLD ont été de 0,01mg/kg de sol sec. Au total, 737 échantillons de sol ont été échantillonnés et considérés dans l'analyse des données présentée ci-dessous.

2.2 Echantillons de formulations commerciales

Les échantillons de Curlone™ prélevés dans trois sacs retrouvés et fournis par trois organismes (Cirad, IRD, UAG) et un échantillon de Kepone™ fourni par le Virginia Institute of Marine Science (VIMS) ont été extraits par solvant accéléré (ASE350, Dionex) suivant le protocole proposé par Bristeau *et al.* (2014), ou par ultrasonication (20 minutes, bain d'acétone de qualité analytique, procédure simplifiée testée pour

l'occasion). Pour chaque lot de produit et conditions d'extractions, les analyses ont été effectuées en triplicat, soit un total de 24 échantillons.

3. Résultats

3.1 CLD et 5b-hydroCLD dans les formulations commerciales

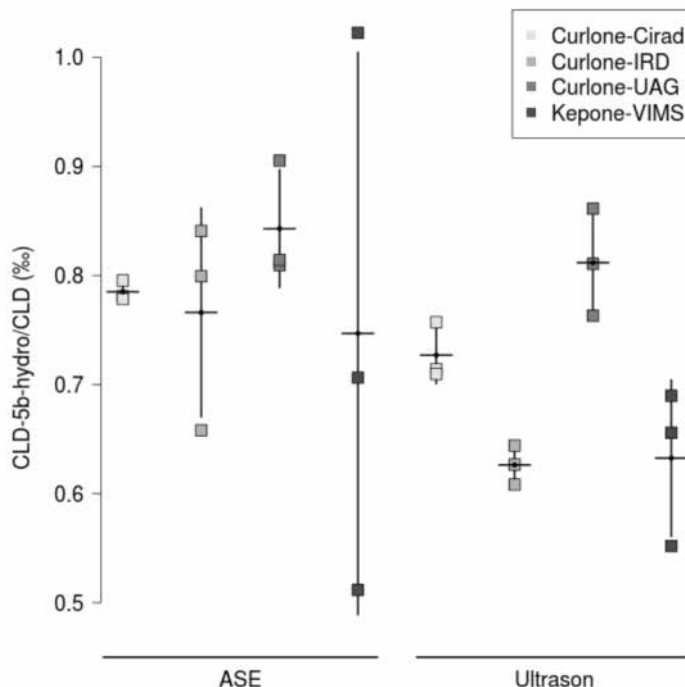


Figure 1 : Comparaison des ratios massiques 5b-hydroCLD/CLD (mesures : carrés; moyennes : lignes horizontales ; moyennes +/- erreur standard : lignes verticales) en fonction des sources de formulation commerciale (Curlone-Cirad, Curlone-IRD, Curlone-UAG, Kepone-VIMS) et des techniques d'extraction (ASE, Ultrason).

Les rapports massiques 5b-hydroCLD/CLD dans les échantillons sont, tous modes d'extraction et sources des formulations confondus, compris entre 0,51 ‰ et 1,02 ‰ (Figure 1). Concernant l'extraction par ASE, les valeurs moyennes du rapport massique sont semblables entre les différentes sources (Kruskall-Wallis : $p=0.44$) avec des variabilités différentes intra-source (Bartlett : $p=0.0095$). Concernant l'extraction par ultrasonication, les valeurs moyennes du rapport massique sont significativement différentes entre les sources (Kruskall-Wallis : $p=0.024$) avec une variabilité similaire intra-source (Bartlett : $p=0.34$). Les rapports massiques 5b-hydroCLD/CLD obtenus sont, tous modes d'extraction et sources confondus, distribués lognormalement (Shapiro-wilk : $p=0.87$), permettant de construire un intervalle de confiance à 95 % sur ces valeurs, entre 0,53 ‰ et 1,00 ‰.

3.2 CLD et 5b-hydroCLD dans les sols

La CLD et 5b-hydroCLD sont toutes les deux non quantifiées dans 207 échantillons parmi les 737 prélevés. Parmi les 530 échantillons restants, 226 ont une concentration quantifiable en CLD mais pas en 5b-hydroCLD, 303 présentent des concentrations quantifiables en 5b-hydroCLD et CLD, et un unique échantillon présente une concentration quantifiable en 5b-hydroCLD mais pas en CLD. Les concentrations en CLD et 5b-hydroCLD des 226+303 échantillons avec des concentrations quantifiables en CLD sont représentées en Figure 2.

Les concentrations en CLD du groupe des 303 sols présentant une concentration en 5b-hydroCLD quantifiée vont de 0 à 20,4 mg/kg sol sec (95% entre 0,26 et 11,23 mg/kg sol sec) contre 0,01 à 3,17 mg/kg de sol sec (95% entre 0,01 et 1,95 mg/kg sol sec) pour les 226 sols sans 5b-hydroCLD. Les concentrations en CLD du premier groupe sont en moyenne 13,8 fois supérieures à celle des échantillons ne présentant pas de 5b-hydroCLD (Student t-test : $p < 10^{-5}$). Les rapports massiques 5b-hydroCLD/CLD calculés pour les 303 échantillons présentant des concentrations quantifiables en 5b-hydroCLD et CLD sont compris entre 0,0017 et 1 (soit 1,7‰ et 1000‰), avec 99 % des valeurs inférieures à 0,23 (seulement 3 valeurs > 0,23 : 0,30, 1, 1). Les 2 échantillons de sol pour lesquels le rapport 5b-hydroCLD/CLD est égal à 1 ainsi que l'unique échantillon de sol présentant une concentration quantifiable en 5b-hydroCLD sans CLD ont été écartées pour la suite de l'analyse. Les concentrations quantifiées étaient pour ces échantillons toutes égales au seuil de quantification (0,01mg/kg sol sec).

Ces trois échantillons exclus, le rapport massique 5b-hydroCLD/CLD des 526 sols restant est en moyenne de 19,82‰, c'est-à-dire que la concentration en CLD est en moyenne 50 fois supérieure à celle de la 5b-hydroCLD. Les rapports massiques 5b-hydroCLD/CLD obtenus sont distribués lognormalement (Shapiro-wilk : $p=0.67$), permettant de construire un intervalle de confiance à 95 % sur ces valeurs, entre 3,78‰ et 103,87‰. Cet intervalle est à comparer à celui du rapport des formulations commerciales (entre 0,53‰ et 1,00‰). Le rapport massique 5b-hydroCLD/CLD est en moyenne 27 fois plus élevé dans les sols que dans les formulations commerciales.

Le rapport massique 5b-hydroCLD/CLD des échantillons présentant des concentrations quantifiables en 5b-hydroCLD est illustré en Figure 2. Les traits obliques identifiant un rapport massique, r , constant quelle que soit la valeur de CLD et 5b-hydroCLD sont des droites de pente égale à 1 en échelle log-log $[5b\text{-hydroCLD}]/[CLD]=r$ est équivalent à $\log_{10}[5b\text{-hydroCLD}]=\log_{10}(r)+\log_{10}[CLD]$. Les intervalles de confiance à 95% construits précédemment sont aussi représentés.

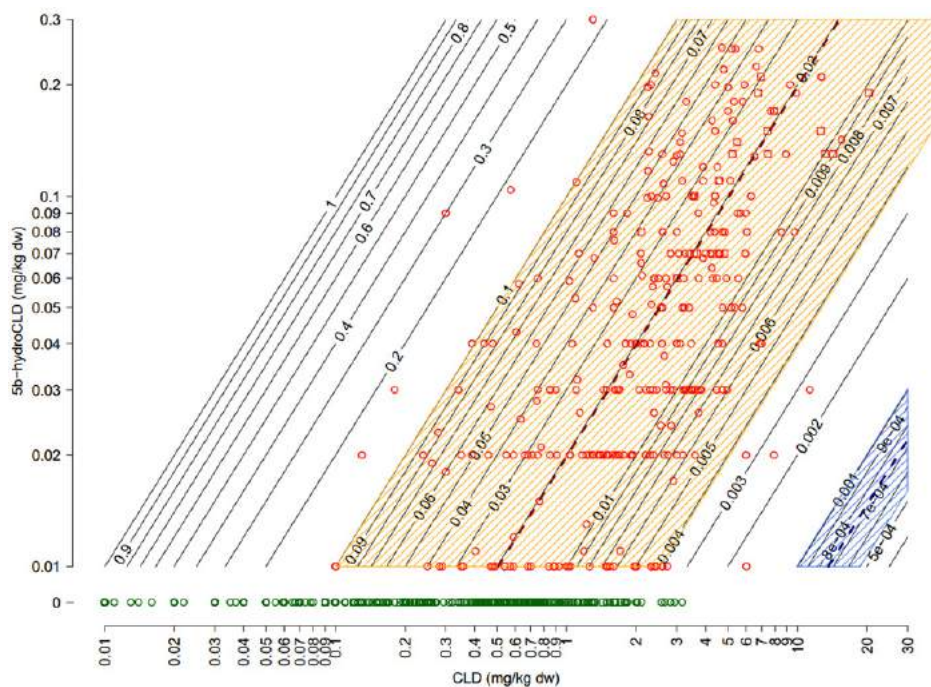


Figure 2 : Concentrations en CLD et en 5b-hydroCLD (5b-hydroCLD quantifiée : points rouges; 5b-hydroCLD non quantifiée : points verts) dans les échantillons de sol prélevés par la DAAF de Martinique entre 2007 et 2010. Les traits obliques identifient les domaines à rapport 5b-hydroCLD/CLD constants. Les intervalles de confiance à 95 % (zones hachurées) et moyennes (lignes en pointillé) sur les rapports 5b-hydroCLD/CLD dans les formulations commerciales (bleue) et dans les sols (orange/rouge) sont aussi représentés.

4. Discussion

L'ensemble des mesures, que la 5b-hydroCLD ait été quantifiée ou non, confortent un rapport élevé 5b-hydroCLD/CLD dans les sols (moyenne 1/50 ; 95 % des valeurs entre 3,78 ‰ et 103,87 ‰), nettement supérieur – en moyenne 27 fois – à celui obtenu à partir des formulations commerciales (moyenne 0,73 ‰ ; 95 % des valeurs entre 0,53 ‰ et 1,00 ‰). L'application du rapport massique moyen 5b-hydroCLD/CLD trouvé dans les formulations commerciales aux valeurs de CLD des sols mènerait à 99,6 % des valeurs de 5b-hydroCLD dans les sols inférieures au seuil de quantification alors que les concentrations en 5b-hydroCLD sont quantifiables dans 52,9% des échantillons de sols.

Le ratio 5b-hydroCLD/CLD dans les sols beaucoup plus fort comparativement au ratio dans les formulations commerciales appliquées sur les sols pourrait notamment avoir pour origine un différentiel de transfert entre la 5b-hydroCLD et à la CLD, un artefact lié à la provenance des formulations, ou un artefact induit par l'analyse chromatographique.

- **Transfert.** La molécule de 5b-hydroCLD correspond à celle de CLD moins un chlore. Elle devrait donc être moins lipophile (Kuramochi *et al.*, 2004), et sa désorption à partir de matrices solides riches en matière organique, comme les sols antillais, devrait donc être plus facile que celle de la CLD. Or les ratios massiques observés dans la présente étude vont apparemment dans le sens d'une 5b-hydroCLD bien moins mobile que la CLD.

Par ailleurs, les ratios massiques plus élevés dans les sols que dans les formulations appliquées sur les sols ne peuvent être dus à une adsorption de la 5b-hydroCLD dans les sols plus forte que la CLD elle-même : la quantité de CLD nécessaire pour atteindre les concentrations en 5b-hydroCLD observées dans les sols (en moyenne 0,042 mg/kg sol sec) sans transfert est évaluée entre 42 mg/kg et 84 mg/kg sol sec alors qu'elle est en moyenne de 1.24 mg/kg dans le présent jeu de données.

Tenter d'expliquer les ratios 5b-hydroCLD/CLD dans les sols par un différentiel de transfert entre les deux molécules aboutit donc à la démonstration de l'inverse.

- **Provenance des formulations.** Deux des trois sacs de Curlone™ furent produits en septembre 1983. La Kepone™ correspond à un échantillon de formulation commerciale archivé au VIMS avant 1977 (interdiction de la CLD aux USA). Bien que ces échantillons soient de nature, provenance et époque très différentes, les tests statistiques montrent que les ratios massiques 5b hydroCLD / CLD de ces échantillons sont similaires. Des différences de ratios selon l'origine des produits appliqués ne peuvent donc expliquer les ratios beaucoup plus élevés observés dans les sols par rapport aux formulations.

- **Artefact chromatographique.** La structure de la CLD en bishomocubane n'est commune qu'au Kelevan et au Mirex et à leurs métabolites déchlorés. Le risque de confusion chromatographique entre la 5b-hydroCLD et une autre molécule présente dans l'environnement (micropolluant ou non) est donc très peu probable. De plus, l'absence de détection de la 5b-hydroCLD seule et la concentration significativement plus élevée de CLD observée lorsque la 5b-hydroCLD est quantifiable, sans atteindre statistiquement la portée d'une corrélation directe, reste remarquable

La CLD a été étudiée *in vitro* et en champ sans que soit constaté la formation de 5b-hydroCLD malgré des expériences de plusieurs mois (Fernandez-Bayo *et al.*, 2013...). Néanmoins, les résultats de la présente étude couvrent de nombreuses

parcelles martiniquaises et une durée, 20 ans d'application suivis de 17 ans d'évolution, que ne peuvent approcher les deux études précitées.

La déchloration peut être la première étape vers la dégradation plus complète de la CLD. Si la 5b-hydroCLD est issue d'un tel processus, les ratios 5b-hydroCLD/CLD plus élevés dans les sols que dans les formulations appliquées peuvent être associés à l'accumulation d'une 5b-hydroCLD si cette molécule est une impasse métabolique, ou à un bilan positif entre le flux entrant d'une 5b-hydroCLD produite et le flux sortant de la dégradation de ladite 5b-hydroCLD.

5. Conclusion et perspectives

La présente étude démontre que la 5b-hydroCLD contenue dans la Kepone™ et la Curlone™ ne peut expliquer les quantités de 5b-hydroCLD retrouvées dans les sols de Martinique. La proportion de 5b-hydroCLD par rapport à la CLD mesurée dans les formulations commerciales implique que la quantification de la 5b-hydroCLD dans les sols, si cette molécule n'y était mesurée que suite à sa présence en impureté lors de la synthèse de CLD, serait un événement rare, observé seulement dans les sols les plus contaminés. Au contraire, la 5b-hydroCLD est observée dans plus de la moitié des échantillons.

Si l'étude statistique des rapports 5b-hydroCLD/CLD suggère très fortement que la CLD n'est pas inerte dans l'environnement à long terme, il reste néanmoins à comprendre les conditionnalités de son devenir.

La répartition cartographique des sites échantillonnés par la DAAF de Martinique permettra de tester la corrélation des ratios massiques avec les conditions pédoclimatiques et usagères. En cas d'absence de corrélation, le prélèvement des sites présentant les ratios massiques les plus forts permettra de déterminer si cette dégradation peut être associée à la biodiversité des sols.

Le calcul de la vitesse de dégradation et la connaissance des éventuels effets (éco)toxiques des métabolites restent des objectifs à long terme, même si les informations nécessaires sont nombreuses et difficiles à obtenir. Néanmoins, au regard des conséquences sociétales associées à la pollution des Antilles Françaises par la CLD, une telle information serait un atout précieux pour la gouvernance de cette problématique.

Remerciements

Cette étude n'aurait pas été possible sans les échantillons de Curlone™ fournis par Christian Chabrier et Alain Soler du Cirad, Soizig Lemoigne de l'UAG, Hélène Marie-Nely de la Chambre d'Agriculture de la Martinique et l'échantillon de Kepone™ technique conservé par Michael Unger (VIMS). Jean Iotti de la DAAF 972 et le SIG972 sont aussi remerciés pour avoir permis l'accès à la base d'analyse de sols mise en place dans le cadre du Plan National d'Action Chlordécone et Valentine

Troesch et Mathilde Guéné pour leur aide lors des recherches dans les archives. Une partie de la contribution du Brgm a été rendue possible par le projet ABACHLOR, réalisé dans le cadre du programme DEMICHLORD mis en place par l'INRA avec des fonds provenant du Plan National Chlordécone 2008-2010 et par le projet DEVCHLORDECONE mené sur fonds propres Brgm.

Bibliographie

- Borsetti, A.P., Roach, J.A.G. 1978. Identification of kepone alteration products in soil and mullet. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 20, 211-247.
- Bristeau, S., Amalric, L., Mouvet, C. 2014 Validation of chlordecone analysis for native and remediated French West Indies soils with high organic matter content. *Anal. Bioanal. Chem.* 406 (4), 1073-1080
- Cabidoche Y.-M., Achard R., Cattan 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 residue. *Environ. Poll.*, 157, 1697-1705.
- Coat S., Monti D., Legendre P., Bouchon C., Massat F., Lepoint G. 2011. Organochlorine pollution in tropical rivers (Guadeloupe): role of ecological factors in food web bioaccumulation. *Environ. Pollut.*, 159, 1692-1701.
- Fernández-Bayo, J.D., Saison, C., Voltz, M., Disko, U., Hofmann, D., Berns, A.E. 2013. CHLORDECONE fate and mineralisation in a tropical soil (andosol) microcosm under aerobic conditions. *Sci. Tot. Env.* 463-464, 395-403.
- Hugget, R.J. 1989. Kepone and the James River. In *Contaminated Marine Sediments: Assessments and Remediation*. National Academic Press: Washington, DC, pp 417-424.
- Kuramochi, H., Maeda, K., Kawamoto, K. 2004a. Water solubility and partitioning behavior of brominated phenols. *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (6), 1386-1393.
- Lesueur-Jannoyer M., Philippe C., Monti D., Saison C., Voltz M., Woignier T., Cabidoche Y.-M. 2012. Chlordécone aux Antilles: évolution des systèmes de culture et leur incidence sur la dispersion de la pollution. *Agron., Env. & Soc.*, 2, 45-58.
- Multigner, L., Ndong, J.R., Giusti, A., Romana, M., Delacroix-Maillard, H., Cordier, S., Jégou, B., Thome, J.P., Blanchet, P. 2010. Chlordecone exposure and risk of prostate cancer. *J. Clin. Oncol.* 28 (21), 3457-3462.

Devault D.A., Laplanche C., Bristeau S., Pascaline H.,
Mouvet C., Macarie Hervé.

Comparaison des rapports massiques 5b-
hydrochlordécone/chlordécone dans la KeponeTM
technique, la CurloneTM et les sols agricoles de la
Martinique analysés pour la DAAF972.

In : Devault D. (ed.), Macarie Hervé (ed.), Feliot-
Rippeault M. (ed.), Couderchet M. (ed.). Protection des
cultures et santé environnementale : héritages et
conceptions nouvelles.

Muizon : Ed. du GFP, 2015, p. 114-121.

ISBN 978-2-9545611-4-1 Congrès du Groupe Français
des Pesticides, 44., 2014/05/26-29, Schoelcher