

Analyse par GC-MS des formulations commerciales de chlordécone (Kepone® et Curlone®) épandues aux Antilles (session 1)

Hervé MACARIE^{1,2}, Sébastien BRISTEAU³, Thierry WOIGNIER^{1,2},
G. Wayne SOVOCOL⁴, Christophe MOUVET³

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

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

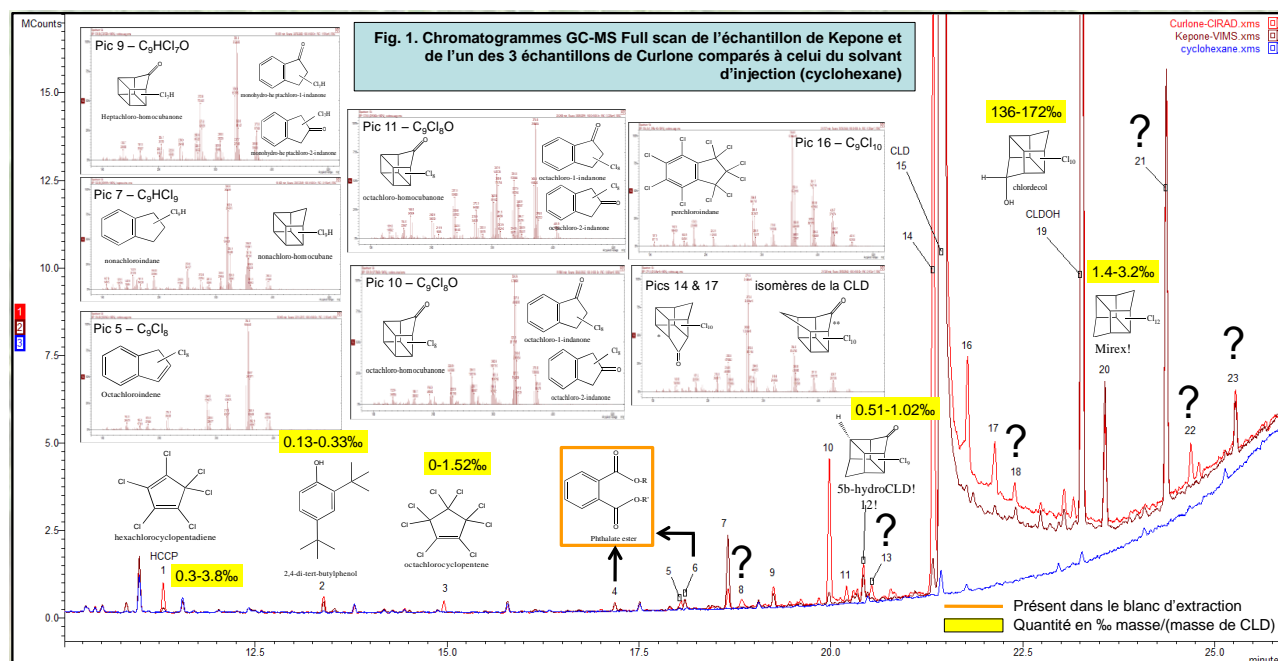
³BRGM, 3 av. Claude Guillemin, BP6009, 45060 Orléans Cedex, France.

⁴Retraité – US EPA, Las Vegas, NV, USA

herve.macarie@ird.fr

Aucune analyse détaillée de la composition chimique des formulations de chlordécone (Curlone® et Kepone®) qui ont été appliquées aux Antilles n'est disponible dans la littérature. Il est donc impossible de savoir si des produits déchlorés de la chlordécone (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 épandage. 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 ou antagonismes de toxicité dus à la présence d'impuretés. Afin de palier à ce manque d'information, nous avons analysé par GC-MS, après extraction sous fluide pressurisé (ASE) et en mode impact électronique, la composition de 3 échantillons de Curlone® et d'un échantillon de Kepone® de grade technique (= matière active pour fabriquer la Kepone® à 5% utilisé de 1972 à 1978). 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.

Tous les échantillons ont donné des profils chromatographiques extrêmement similaires (Fig. 1, par souci de clarté le chromatogramme d'un seul échantillon de Curlone est présenté).



Au total 23 pics avec une intensité supérieure à 1 Mcount, absents du solvant d'injection (cyclohexane) et ayant des temps de rétention et des spectres de masse identiques y ont été trouvés. 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, Moore & Hundtofte, 1976), au 2,4-di-terbutylphenol probable contaminant provenant des récipients de stockage de la CLD, à l'octachlorocyclopentène (précurseur de l'HCCP, Maude & Rosenberg, 1956), 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 elle (pic 17) avaient un spectre de masse qui lui était identique. Il s'agit probablement d'isomères de la CLD au niveau de la cage bishomocubane (par ex. perchloro-1,3-bishomocubanone). Excepté deux pics (4 et 6) dont le spectre de masse correspond à un ester de phtalate mais qui sont aussi retrouvés dans le blanc d'extraction, aucun des spectres de masse des 12 pics restants n'a donné de bons scores de reconnaissance avec les composés répertoriés dans la bibliothèque NIST08. L'analyse manuelle des spectres de masse 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'octachloroindene (pic 5) par pyrolyse de la CLD est toutefois un phénomène connu (Eaton et al., 1960).

Les résultats obtenus montrent que 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.

Remerciements

Ce travail a été supporté financièrement par le programme INRA-DEMICH LORD 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-Nely 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.

Références bibliographiques

- Devault, D.A., Laplanche, C., Pascaline, H., Bristeau, S., Mouvet, C., Macarie, H. 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, 81-97.
- Eaton, P., Carlson, E., Lombardo, P., Yates, P. (1960). Pyrolysis of the cage ketone C₁₀Cl₁₀O. *The Journal of Organic Chemistry*, 25(7), 1225-1227.
- Maude, A. H., Rosenberg, D. S. (1956) Dechlorination of octachlorocyclopentene to hexachlorocyclopentadiene. U.S. Patent 2,742,506. 3 pages
- Moore, W. P., Hundtofte V. A. (1976). Process for producing decachlorooctahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta-(C,D)-pentalen-2-one. U.S. Patent 3,937,734. 5 pages