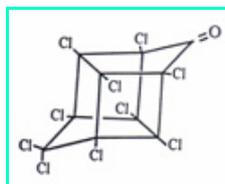


Le chlordécone, insecticide du charançon du bananier

Josette Fournier



Le 22 septembre dernier, *Le Monde* faisait état d'un rapport alarmiste du cancérologue Dominique Belpomme sur la nocivité d'un insecticide du bananier utilisé aux Antilles jusqu'en 1993, annonçant un « désastre économique et sanitaire ». Le 9 novembre, selon le même journal, le cancérologue admettait des « inexactitudes dans les détails » de son rapport. « Mais, disait-il, le message de fond reste pertinent. » Relayé par les uns, malvenu pour les autres, convaincu de conclusions hâtives insuffisamment informées, ce rapport aura focalisé l'attention sur la nécessité de procéder à des analyses de résidus dans l'environnement et pas seulement dans les fruits consommés, et à des enquêtes épidémiologiques pour fonder ou infirmer des hypothèses sanitaires.

L'objet de cet article est de présenter succinctement la chimie de ce produit. Le lecteur intéressé par les problèmes posés par l'usage du chlordécone en Martinique pourra se reporter au dossier paru dans *Phytoma* [1].

Le chlordécone incriminé est un insecticide de la famille des cyclodiénés (organochlorés) de formule moléculaire $C_{10}Cl_{10}O$. On le trouve dans la littérature sous différentes nomenclatures :

décachloropentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]décan-5-one ;

décachloropentacyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]décan-4-one ou

décachloropentacyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]décanone-4 ;

décachlorooctahydro-1,3,4-méthéno-2H-cyclobuta-[c,d]-pentalèn-2-one.

La plupart des organochlorés ont été retirés du marché, à cause de leur rémanence, parfois à cause de leur toxicité, de leur manque de sélectivité ou parce que n'étant plus protégés par un brevet, ils n'étaient plus soutenus par aucun fabricant.

Le chlordécone a été synthétisé en 1951 par Gilbert et Giolito et breveté comme insecticide [2], sa formule n'a été reconnue qu'en 1956-1958 [3]. Il a été introduit en 1958 par Allied Chemical Corporation sous le nom de code GC-1189, puis commercialisé sous le nom de marque Kepone® pour contrôler les insectes phytophages broyeurs. Son action toxique pourrait provenir d'une interaction directe avec la lactate déshydrogénase musculaire [4].

Selon l'*Index phytosanitaire* 1984 (ACTA, Paris), cet insecticide d'origine américaine, presque insoluble dans l'eau (4 ppm), « agit par contact et ingestion. Sa persistance d'action est de l'ordre de six mois. » Il est « modérément dangereux. DL50 pour le rat par ingestion : 114 à 140 mg/kg », inscrit aux tableaux A ou C « pour les préparations de teneur < 5 p. cent. Dangereux pour les abeilles et les poissons. » S'agissant d'un produit solide, la teneur est exprimée en masse de substance active par masse de préparation. Il est alors utilisé contre le charançon du bananier à la dose de 1,5 g par pied. Aucun nom de marque n'est donné.

En 1985, le même *Index* ajoute qu'il s'agit d'un solide cristallin blanc, inodore. « Il agit essentiellement par ingestion, très peu par contact sur un grand nombre d'insectes broyeurs (doryphore, charançons, fourmis, blattes...). » La dangerosité pour les abeilles n'est plus signalée et les conditions d'emploi sont mieux précisées : « appliquer 30 g de p.c. [préparation commerciale] sur sol propre à la base du pseudo-tronc, en couronne de 5-10 cm. Espacer les applications de 6 mois au minimum. Contrôler ensuite le niveau d'infestation par la méthode du décorticage préconisée par l'IRFA [Institut de Recherche sur les Fruits et Agrumes, Paris]. » Enfin un nom de marque, Curlone®, commercialisée en France par Laguarigue à Fort-de-France, formulée sous forme de granulés contenant 5 % de substance active et un numéro d'autorisation de vente (81 00271) sont indiqués. De 1987 à 1991, le produit est formulé en poudre mouillable. Il disparaît de l'*Index* en 1992 quand prend fin son

homologation accordée en 1981. Jusqu'en 1988, il existe trois tableaux d'inscription des substances toxiques, seuls les tableaux A et C concernent l'agriculture. Les substances figurant au tableau A sont interdites en agriculture sauf conditions fixées par arrêté ministériel de dérogation. Ainsi l'arrêté du 5 juillet 1982 a limité au traitement des bananiers l'emploi des spécialités en poudre pour poudrage titrées au plus à 5 % de chlordécone. L'emballage de leurs spécialités doit porter la mention « Poison » en lettres noires sur bande rouge orangé. Les substances les moins nocives sont inscrites au tableau C et reconnaissables au mot « Dangereux » en lettres noires sur bande verte sur leur emballage. La vente au détail des produits inscrits aux deux tableaux est interdite. De nombreux pesticides, sans dangerosité reconnue, ne sont inscrits à aucun tableau. Après les décrets 88-1231 et 88-1232 publiés au *J.O.* du 31 décembre 1988, complétés par deux arrêtés du 28 mars 1989 (*J.O.* du 18 avril 1989), les substances et préparations vénéneuses ont été classées en huit catégories et les substances et préparations dangereuses en six catégories, qui se traduisent sur l'étiquette des spécialités commerciales par des symboles et indications de danger assortis de phrases de risques (phrases-type R) et conseils de prudence (phrases-type S) définies dans les annexes III et IV à l'arrêté du 10 octobre 1983. Cette classification et cet étiquetage internationaux des produits formulés sont issus d'une proposition de l'OMS adoptée avec des différences de détails par la CEE en juin-juillet 1978.

Le chlordécone est apparenté au chlorocycloalcane dans lequel le pont cétonique est remplacé par un pont dichlorométhylénique, commercialisé sous le nom de marque Mirex®, évidemment moins polaire et plus rémanent. On obtient le Mirex® par chauffage du chlordécone à 125-150 °C avec le pentachlorure de phosphore. Le produit de condensation du chlordécone avec l'ester éthylique de l'acide lévulinique a été commercialisé sous le nom de Kelevan®. Le chlordécone est soluble et dégradé dans les solutions aqueuses fortement alcalines. Dû à sa fonction polaire, il est très soluble dans l'acétone, moins dans l'éther de pétrole et le benzène. Il se sublime avec décomposition partielle vers 350 °C. Ses formulations ont été analysées par IR en utilisant l'absorption due à la vibration du carbonyle à 1 786 cm^{-1} . Les résidus sont analysés par CPG (avec détecteurs à capture d'électrons ou masse).

La matière première est le cyclopentadiène, sous-produit de la fabrication du butadiène, qui subit une chloration par l'hypochlorite de sodium aqueux (0,25 à 4,5 $mol.L^{-1}$) en hexachlorocyclopentadiène. Ce dernier, traité par le trioxyde de soufre, l'acide sulfurique fumant, l'acide chlorosulfonique ou le chlorure de sulfuryle entre 35 et 80 °C, réagit avec lui-même pour donner une structure en cage dans laquelle les atomes de chlore allyliques d'une molécule sont substitués par un groupe soufre hydrolysable en hydrates qui conduisent finalement au chlordécone avec un rendement de 70 %. Le produit technique est pur à plus de 90 %. Il peut être recristallisé dans l'éthanol à 90 %.

- [1] Bertrand P., Audinay A. *et al.*, *Phytoma*, **2004**, 573, p. 36.
- [2] Gilbert E.E., Giolito S.L., US patents 2 616 825 et 2 616 928 ; *Chemical Abstract*, **1953**, 47, p. 2424.
- [3] McBee E.T., Roberts C.W., Idol J.D., Earle R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, p. 1511 ; Ungnade H.E., McBee E.T., *Chem. Rev.*, **1958**, 58, p. 283.
- [4] Anderson B.M., Kohler S.T., Young R.W., *J. Agric. Food Chem.*, **1978**, 26, p. 130.



Josette Fournier*

est professeur hors classe des universités et présidente du Comité d'orientation et de prospective scientifique de l'observatoire des résidus des pesticides (ORP).

* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine.
Courriel : Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr