

# Migration de pesticides organochlorés dans les sols

D. Lambelet\*, L. Juc\*\*

\*Bureau de recherche, d'innovation et de transfert technologique, Moldavie

\*\*Université Lyon 1, France

Pour toute correspondance : d\_lambelet@hotmail.com

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié la contamination des sols dans la proximité des anciens entrepôts de stockage de pesticides organochlorés (POC) et leur migration dans les sols agricoles. Nous avons analysé les POC dans les sols de huit sites. Nous avons trouvé des POC dans tous les échantillons de sols prélevés à une distance inférieure à 50 m des entrepôts de stockage. Les teneurs de DDT-total variaient entre 1 mg.kg<sup>-1</sup> et 97 mg.kg<sup>-1</sup>, celles de HCH-total entre 0,08 mg.kg<sup>-1</sup> et 4580 mg.kg<sup>-1</sup>, et celles de HCB entre 0,04 mg.kg<sup>-1</sup> et 0,55 mg.kg<sup>-1</sup>. Les valeurs de POC dans les sols agricoles se sont avérées moins élevées. Les teneurs de DDT-total varient entre 0,08 mg.kg<sup>-1</sup> et 0,95 mg.kg<sup>-1</sup>, celles de HCH-total entre 0,03 mg.kg<sup>-1</sup> et 4,6 mg.kg<sup>-1</sup>. Le HCB n'a pas été déterminé dans les sols agricoles. Les résultats obtenus montrent que les entrepôts sont des sources potentielles de contamination des sols et que des applications de pesticides sur les sols agricoles sont encore pratiquées.

### Mots clés :

sols, pesticides organochlorés, entrepôts de stockage

## Introduction

Les pesticides organochlorés (POC) sont des composés organiques obtenus par la chloration des hydrocarbures insaturés. Ces produits se caractérisent par une faible solubilité dans l'eau et une forte solubilité dans les solvants organiques (Boul, 1994, Fabre et al., 2005). Ils sont très résistants à la dégradation biologique, chimique et photolytique. Les POC peuvent se propager dans l'environnement, contaminant différentes matrices. La pollution peut être liée à l'ancienne production, au stockage, à l'application et au processus de transport naturel de ces polluants. L'étude du devenir des POC est très importante car elle permet d'effectuer des estimations de risques à long terme liés à l'accumulation de ces polluants dans l'environnement vis-à-vis de la qualité des produits alimentaires (Hayes et al., 1999). L'objectif de cette étude est d'évaluer le niveau de contamination des sols autour de plusieurs dépôts de stockage de produits chimiques et de déterminer les résidus dans les sols agricoles. Nous avons effectué des études sur neuf sites de la république de Moldavie. Le premier milieu qui peut être affecté par les POC est le sol.

Ces polluants peuvent ensuite migrer et s'accumuler dans les produits alimentaires.

## Matériel et méthodes

### Prélèvements

Nous avons prélevé des sols sur huit sites : Cuhnesti, Chiperceni, Cucuruzeni, Pohrebenei, Biesti, Sadova, Gratiesti, Larga Noua. Les prélèvements ont été effectués en deux étapes. Nous avons prélevé des échantillons de sols à côté des dépôts de stockages (0-10 m et 30-50 m) et nous les avons appelés « sols source ». Nous avons prélevé des échantillons de sols agricoles situés à une distance de 150-200 m des dépôts de stockages et nous les appelons dans le texte « sols agricoles ». Ces échantillons représentent des sols de la couche superficielle (0-10 cm). Nous avons effectué des prélèvements de sol dans des points bien définis (échantillonnage du sol tous les 5 m sur une distance d'environ 30 m) en bassin versant du chaque dépôt. Plusieurs échantillons de sols ont été collectés et ensuite mélangés pour obtenir un échantillon représentatif de la zone étudiée.

### Prétraitement : les sols ont été lyophilisés pour éliminer l'eau.

Extraction : Pour extraire les POC des sols, nous avons appliqué l'extraction à chaud (120 °C) et sous pression (1 500 psi) grâce à un extracteur de type Dionex, avec un mélange dichlorométhane/acétone (50 : 50). Cet extracteur présente plusieurs avantages : grande efficacité de l'extraction, réduction du temps d'extraction (environ 20 min), diminution des volumes des solvants organiques, possibilité d'extraction d'environ 24 échantillons dans un seul cycle (Chen et al., 2003, Gan et al., 1999).

Analyse chimique : Les POC extraits des sols ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectrographe de masse (GC-MS).

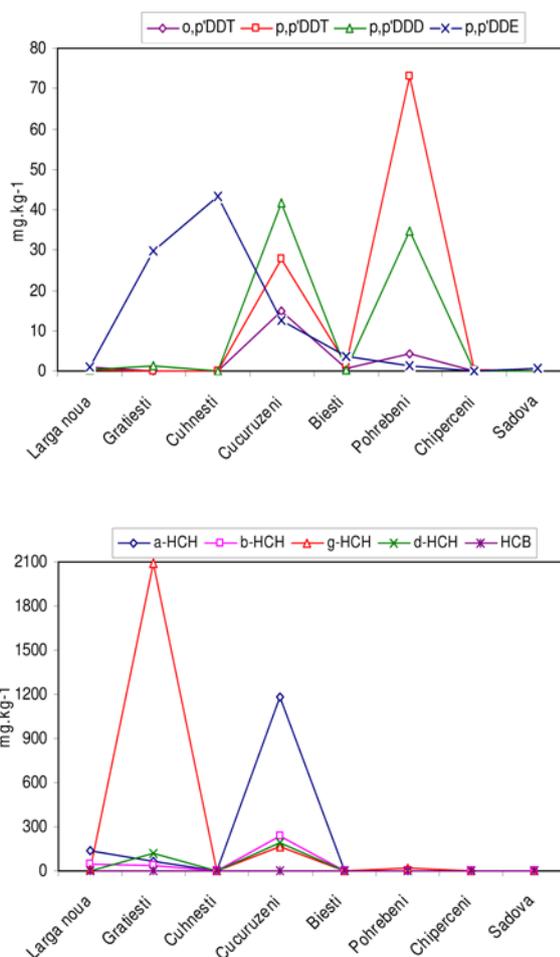
### Résultats

Les résultats obtenus ont montré la présence des molécules de POC dans toutes les matrices. Les niveaux de contamination varient selon les composés et la matrice analysée (tableaux 1 et 2).

Les POC ont été détectés dans tous les échantillons de

« sols source ». Le DDT-total et le HCH-total ont été trouvés respectivement dans 100 % et 45 % des échantillons. L'o,p' DDT et le p,p' DDT ont été constatés dans 55 % et 64 % des échantillons analysés. Les deux autres métabolites (p,p' DDD et p,p' DDE) sont présents dans 90 % des échantillons examinés. Le  $\alpha$ -HCH a été constaté dans 64 % des échantillons et le  $\beta$ -HCH dans 73 % des échantillons. Le  $\delta$ -HCH a été trouvé dans la moitié des échantillons (54 %) et le HCB a été détecté dans 27 % des échantillons analysés. Les variations des concentrations de DDT-total et HCH-total dans différents sols sont présentées dans les figures 1 et 2. Nous avons constaté dans la figure 1 que le p,p' DDT atteint de très grandes valeurs dans les sols des villages de Cucuruzeni (27 mg.kg<sup>-1</sup>) et Pohrebeni (73 mg.kg<sup>-1</sup>). Le p,p' DDD est estimé à 42 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols de Cucuruzeni et à 34 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols de Pohrebeni. Le p,p' DDE sont très élevés dans les sols « source » de Gratiesti, Cuhnesti et Cucuruzeni (figure 1). En ce que concernent les concentrations de HCH-total, nous avons trouvé dans le sol de Gratiesti une concentration très élevée de  $\gamma$ -HCH (4 175 mg.kg<sup>-1</sup>). Les valeurs de HCH-total dépassent 1 700 mg.kg<sup>-1</sup> dans le sol de Cucuruzeni et 4 500 mg.kg<sup>-1</sup> dans le sol de Gratiesti.

Nous avons réalisé aussi des études dans les sols agricoles (81 études) prélevés à 150-400 m des dépôts de stockage. Nous avons déterminé les POC dans 45 % d'analyses réalisées. Le DDT-total a été localisé dans 66 % des échantillons de sols agricoles. En ce qui concerne les métabolites du DDT, nous les avons trouvés dans 55 % (p,p' DDD) et 66 % (p,p' DDE) des échantillons de sols agricoles. Le HCH-total a été déterminé dans 66 % d'échantillons. Les isomères du hexachlorocyclohexane  $\alpha$ -HCH et  $\delta$ -HCH sont présents dans 55 % des échantillons. Le  $\beta$ -HCH a été trouvé dans 44 % des échantillons. Le HCB n'a pas été déterminé dans cette étude. Les concentrations des POC diminuent de 100 à 1 000 fois



Figures 1 et 2 : Concentrations de DDT-total et de HCH-total

au fur et à mesure de l'éloignement des dépôts de stockage de pesticides. Les quantités de DDT-total varient entre 0,08 et 0,95 mg.kg<sup>-1</sup> et celles de HCH-total entre 0,03 et 4,5 mg.kg<sup>-1</sup>. Les concentrations s'élèvent à 0,58 mg.kg<sup>-1</sup> pour le p,p' DDE dans les sols de Cucuruzeni et à 0,35 mg.kg<sup>-1</sup>

molécules		o,p' DDT	p,p' DDT	o,p' DDD	p,p' DDD	o,p' DDE	p,p' DDE	DDT-total
Min-max	SC	0,062-14,851	0,0174-73,191	-	0,012-41,791	-	0,010-58,926	1,134-96,829
M		3,634	14,735	-	8,009	-	12,237	29,764
Min-max	SA	0,014-0,019	0,011-0,308	-	0,012-0,145	-	0,016-0,588	0,079-0,948
M		0,074	0,116	-	0,058	-	0,188	0,402

Tableau 1 : Le DDT-total et ses métabolites

molécules		α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	HCH-total	HCB
min-max	SC	0,207-1170,647	0,034-239,552	0,038-4175,470	0,029-239,356	0,077-4581,232	0,039-0,545
M		46,061	12,670	3,961	4,537	28,982	0,230
min-max	SA	0,044-0,114	0,027-2,317	0,031-2,134	0,006-0,053	0,031-4,548	ND
M		0,085	0,638	1,083	0,019	0,874	ND

M : moyenne ;  $\sigma$  : écart type ; Min-max : Minimum-maximum ; SC-sol de la source ; SA-sols agricoles ;

Tableau 2 : Le HCH-total, ses isomères et le HCB

dans les sols agricoles de Chiperceni. Le DDT-total (avec tous ces métabolites et isomères) a été identifié dans les sols de Cucuruzeni, Biesti, Pohrebieni et Chiperceni. Nous avons constaté que les sols de Cucuruzeni et Chiperceni sont le plus chargés en pesticides (figure 4). Les moins contaminés par le DDT semblent d'être les sols de Sadova (0,031 mg.kg<sup>-1</sup>) et Pohrebieni (0,088 mg.kg<sup>-1</sup>). Les teneurs en isomères de HCH sont inférieures à 1,00 mg.kg<sup>-1</sup> (figure 4). Nous avons constaté des concentrations très élevées de  $\beta$ -HCH et  $\gamma$ -HCH (2,1 mg.kg<sup>-1</sup> et 2,5 mg.kg<sup>-1</sup>) dans les sols agricoles de Gratiesti. Les concentrations de  $\delta$ -HCH varient entre 0,006 et 0,053 mg.kg<sup>-1</sup>, ce qui indique une contamination récente.

## Discussion

Les concentrations de POC sont comparables à d'autres études similaires effectuées en Moldavie. Tarita (1998) a déterminé dans les sols du dépôt de Riscani des taux de DDT-total d'environ 12,8 mg.kg<sup>-1</sup>. Juc et al. (2007) ont constaté des teneurs de DDT-total d'environ 30 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols d'Abaclia. Garaba (2003) trouve que les teneurs en DDT-total varient entre 0,012 et 6,3 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols du dépôt de Chismichioi. En comparant nos résultats pour le DDT-total avec d'autres études effectuées sur d'anciens dépôts de stockage, nous avons constaté que la valeur moyenne de DDT est de 25 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols au Vietnam, en Afrique du sud, et dans beaucoup de pays de l'ex U.R.S.S. (Belarussie, Ukraine, Kirghizstan) (UNEP, Global Report, 2003). Des concentrations encore plus élevées de DDT ont été trouvées sur un site potentiellement pollué avec du DDT au Brésil. Dalla Villa et al. (2006) ont trouvé des teneurs en DDT qui atteignent 7 300 mg.kg<sup>-1</sup>. Le DDT-total est relevé respectivement à 34,50 mg.kg<sup>-1</sup> et 24,40 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols de Waikato et Auckland (Nouvelle Zélande) (Gaw et al., 2006). Les valeurs obtenues dans notre étude sont aussi comparables aux valeurs déterminées dans certains sols de Tianjin en Chine (Wang et al., 2006). Les auteurs montrent que les concentrations des métabolites de DDT varient entre 2,37 et 86 mg.kg<sup>-1</sup>. Les plus basses concentrations que nous avons trouvées sont celles de

l'HCB (0,06 mg.kg<sup>-1</sup>). Elles sont supérieures aux valeurs trouvées dans d'autres études (Guzzella et al., 2005), (Manz et al., 2001), (Covaci et al., 2001).

Les valeurs du DDT-total que nous avons trouvées dans les sols agricoles sont similaires aux résultats obtenus dans d'autres études réalisées en Moldavie. Par exemple, le DDT-total relevé dans les sols de la commune de Sadaclia est d'environ 0,32 mg.kg<sup>-1</sup> (Juc et al., 2007). Dans les sols du département d'Orhei, la valeur moyenne de DDT est de 0,18 mg.kg<sup>-1</sup> (Tarita, 1998), et dans le département de Soroca, le DDT-total est de 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>. Une forte pollution a été déterminée dans la commune de Stoicani de ce département (DDT=103 mg.kg<sup>-1</sup>) (Rapport GEF, 2002). Nos valeurs sont aussi comparables avec celles déterminées dans certains sols agricoles en Europe et notamment en Allemagne (Manz et al., 2001). Les auteurs montrent que le DDT-total atteint environ 0,16 mg.kg<sup>-1</sup> dans le sol agricole de Zschornowitz et de 0,17 mg.kg<sup>-1</sup> dans le sol de Güntersdorf. Nos résultats concernant le DDT-total sont aussi comparables avec les études effectuées dans les sols agricoles de Chine (Chen et al., 2005, Shi et al., 2005), de Roumanie (Covaci et al., 2001) et de Nouvelle Zélande (Boul et al., 1994, Gaw et al., 2006).

La présence de différents composés chlorés comme le p,p'DDD et le p,p'DDE dans les sols est le résultat de la biodégradation du DDT. Le rapport p,p'DDD/<sup>TM</sup>DDT est alors utilisé pour déterminer s'il existe encore des applications de pesticides. Ce rapport dépasse 0,5 dans certains sols de Roumanie (Covaci et al., 2001) et d'Inde (Guzzella et al., 2005). Si le rapport est supérieur à 0,5 (Covaci et Hura, 2001), alors de nouvelles sources de pollution existent. Dans nos études, ce rapport ne dépasse 0,5 que dans les sols à proximité des entrepôts de Chiperceni et Pohrebieni et dans les sols agricoles de Gratiesti, Biesti et Pohrebieni. Les « nouvelles sources » sont les anciens dépôts qui se délabrent avec le temps et où de nouvelles fuites apparaissent. Le rapport (p,p'DDD + p,p'DDE) / <sup>TM</sup>DDT > 0,5 peut évoquer la désagrégation à long terme du DDT (Hitch et Day, 1992, Boul, 1994).

Si l'isomère  $\alpha$ -HCH prédomine, cela indique que le HCH-technique a été récemment utilisé. Le rapport  $\alpha$ -HCH/

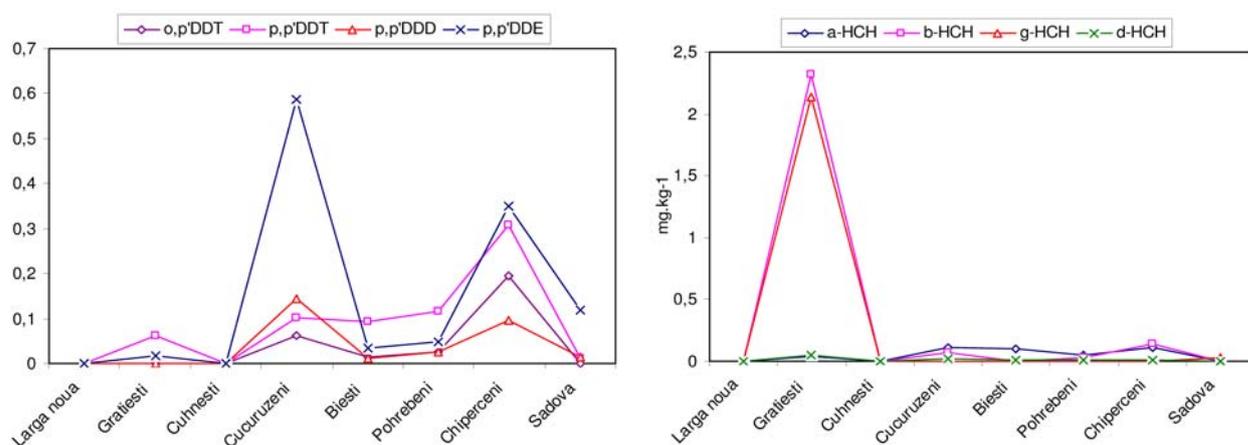


Figure 3 et 4 : Variations des concentrations de DDT-total et de HCH-total dans les sols agricoles

$\gamma$ -HCH dépasse 0,5 dans les sols Cucuruzeni, Biesti et Chiperceni, ce qui indique une présence active du HCH-technique.

## Conclusion

Les résultats que nous avons obtenus montrent que les niveaux de contamination par les pesticides organochlorés restent importants dans de nombreux sols en Moldavie. Les concentrations de pesticides excèdent les limites maximales de résidus (LMR) dans beaucoup d'échantillons de sols près des dépôts de stockage. Les valeurs trouvées sont supérieures aux LMR de 2 à 9 200 fois. Dans les sols agricoles, nous avons trouvé des dépassements des normes jusqu'à 45 fois. Nous pouvons conclure que si les sources primaires de contamination des sols sont les anciens dépôts de stockage, des pratiques utilisant les pesticides subsistent encore malgré leur interdiction.

## Bibliographie

Boul, H.L., (1994). DDT residues in the environment – A review with a New Zealand perspective. *New Zealand Journal of agricultural research*, 38: 257-277.

Chen, L., Ran, Y., Xing, B., et al., (2005). Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China. *Chemosphere*, 60:879-890.

Chen, S., Gfrerer, M., Lankmayr, E., Quan, X., Yang, F., (2003). Optimization of Accelerated Solvent Extraction for the determination of chlorinated pesticides from the animal feed. *Chromatographia* 58(9/10): 631-636.

Covaci, A., Hura, C., Schepenns, P., (2001). Selected persistent pollutants in Romania. *The science of the total environment* 280: 143-152.

Dalla Villa, R., Carvalho Dores, E.F.G., Carbo, L., Ferreira Cunha, M.L., (2006). Dissipation of DDT in a heavily contaminated soil in Mato Grosso, Brasil. *Chemosphere* 64: 549-554.

Fabre, B., Roth, E., Heintz, V., (2005). Les isomères de l'hexachlorohexane. ADEME

Gan, J., Papiernik, S.K., Koskinen, W.C., Yates, S.R., (1999). Evaluation of Accelerated Solvent Extraction (ASE) for analysis of pesticides residues in soil. *Environmental science technology* 33: 3249-3253.

Garaba, V., Plesca, V., Isac, I., (2005). Les POP, l'environnement et la santé. *L'environnement I (18)* : 38-41 (en langue roumaine).

Gaw, S.K., Wilkins, A.L., Kim, N.D., Palmer, G.T., Robison, P.,

(2006). Trace elements and  $\Sigma$ DDT concentrations in horticultural soils from the Tasman, Waikato and Auckland regions of New Zealand. *Science of the total environment* 355: 31-47.

Guzzella, L., C., Roscioli, C., Vigano, L., Saha, M., Sarkar, S.K., Bhattacharya, A., (2005). Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB and BCP and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, north-east India. *Environmental International* 31: 523-534.

Hayes, W.J., Laws, E.R., (1991). *Handbook of Pesticide Toxicology*. Volume 1, Academic Press, p. 245.

Hitch, R.K., Day, H.R., (1992). Unusual persistence of DDT in some western USA soils. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 48: 259-264.

Juc, L., Stratulat, T.G., Bouvet, Y., Ungureanu, D., Volneanschi, A., (2007). Quelques aspects de la pollution des sols en République de Moldavie. *Mediul Ambient I (31)* : 9-17.

Manz, M., Wezel, K.-D., Dietze, U., Schürmann, (2001). Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany. *The science of the total environment* 277: 187-198.

Projet GEF, 2005. Evaluation de l'enquête sociale en République de Moldavie.

Stijve, T., (1984). Miniaturised methods for monitoring organochlorine pesticide residues in milk. *Pesticide Chemistry, Human welfare and the environment*, vol 4, Pesticide Residues and Formulation Chemistry. Pergamon Press, Oxford. p. 95-100.

Tarita, A., (1998). Distribution des substances organo-halogénées et des métaux lourds dans les sols de la République de Moldavie. Thèse. Chisinau.

UNEP (2003). Regionally based assessment of persistent toxic substances. *Global Report*. UNEP Chemicals, Geneva, p. 29.

Wang, X., Piao, X., Chen, J., Hu, J., Xu, F., Tao, S., (2006). Organochlorine pesticides in soil profiles from Tiajin, China. *Chemosphere* 64(9): 1514-1520.