

Pollution des sols moldaves par des pesticides organochlorés

Liliana Juc¹, Yvette Bouvet¹, Tatiana Stratulat²

1. Université Claude-Bernard Lyon I (ig2e), France

2. Centre de médecine préventive du ministère de la Santé de Moldavie

* Pour toute correspondance : ljuc@univ-lyon1.fr

Résumé

Des concentrations élevées de HCH (hexachlorocyclohexane) et DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) ont été trouvées dans les sols moldaves. Les taux les plus élevés correspondent aux sols proches des sources (ancien dépôt de stockage de produits chimiques) avec une prépondérance du pp'DDT, pp'DDE, α -HCH et β -HCH. Les concentrations dans les sols de la source sont comprises, pour le DDT-total, entre 0,03 et 113 mg/kg et pour le HCH-total entre 0,07 et 1800 mg/kg. Les sols agricoles proches des dépôts de stockage sont aussi pollués par les organochlorés, les mêmes molécules se retrouvant dans les échantillons de sols agricoles mais dans des concentrations plus basses. Le DDT-total varie entre 0,07-0,900 mg/kg et le HCH-total entre 0,05-4,5 mg/kg.

Mots-clés

Pesticides organochlorés, pollution, sols, dépôts de stockage

Abstract

High concentrations of HCH (hexachlorocyclohexane) and DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) were found in moldavian soils. Elevated levels of organochlored pesticides correspond to soils situated near the storehouses. Soil presents great levels of HCH-isomers and DDT-isomers with a prevalence of α -HCH, β -HCH, pp'DDT and pp'DDE. Concentrations of total-DDTs determined in soils from the storehouses ranged from 0.03 to 118 mg/kg and the values of total-HCHs ranged from 0.07 to 1180 mg/kg. We have found the same molecules in agricultural soils situated near the warehouses but with lower concentrations of pesticides. Concentrations of total-DDTs browsed from 0.07 to 0.900 mg/kg and the total-HCHs was from 0.05 to 4.5 mg/kg. These results denote a possible recent input of HCHs and a decomposition of DDTs from "old sources" in soils of the samples areas.

Introduction

Les pesticides organochlorés (OC) sont des composés organiques obtenus par la chloration de différents hydrocarbures insaturés, utilisés pour la plupart comme insecticides. Les OC sont des produits très peu solubles dans l'eau, très solubles dans les solvants organiques et très volatiles.

Des insecticides comme le DDT (fig. 1) et l'HCH (fig. 2) ont été beaucoup utilisés dans le monde entier à partir des années 1940 sans que l'on connaisse parfaitement leurs propriétés (Ramade, 1995).

Figure 1 : Le DDT (isomères mélangés)

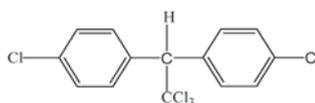
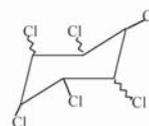


Figure 2 : Le HCH (isomères mélangés)



Le plus connu d'entre eux, le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), a été utilisé massivement dans la lutte contre l'épidémie de typhus en 1944 dans la région de Naples ainsi que pour lutter contre le paludisme en Indonésie. Plus tard, le DDT et le HCH ont été employés dans le domaine de l'agriculture pour combattre différents insectes nuisibles aux plantes. Le DDT de qualité technique contient 77,1 % de pp'DDT, 14,9 % de op'DDT, 4 % de pp'DDE et d'autres impuretés (Zhu et al., 2005). L'hexachlorocyclohexane est connu sous deux formes : le HCH technique et le lindane. Le HCH technique est composé à 60-70 % de α -HCH, 10-15 % de γ -HCH, 5-6 % de β -HCH et 6 % de δ -HCH (Metcalf, 1955). Le lindane contient plus de 90 % de γ -HCH. En effet, le γ -HCH est le seul isomère du HCH qui a un effet d'insecticide. Les OC ont un pouvoir accentué de bioaccumulation puisqu'ils sont chimiquement très stables, d'où une persistance dans l'environnement. Leur temps de demi-vie est supérieur à 10 ans et ils persistent encore plus longtemps dans les sols riches en matière organique (Ursu, 1988 ; Chen, et al., 2005). La structure chimique des OC leur permet de migrer dans les sols. Les propriétés physico-chimiques, le pH, la granulométrie et la profondeur des labours des sols favorisent cette migration. Lors du labourage, la migration se réalise de manière préférentielle dans le plan horizontal. Souvent, les pesticides sont transportés à une distance d'environ 10 mètres (m) de la source de pollution pendant le labourage (Garaba, 2003). La migration verticale se fait de 0 à 20 centimètres (cm) et la variation d'ordre de quelques cm dépend de la profondeur de labourage.

La migration plus massive en profondeur peut être empêchée par le système hydrique des chernozomes moldaves.

Les recherches ont montré que la plupart des organochlorés sont nuisibles pour la santé. Ils affectent les systèmes nerveux, endocrinien et reproducteur (Human Toxicology on Pesticides, 1991 ; Mansour, S.A., 2004). La fabrication et l'utilisation du DDT et d'autres OC a été interdite dans la plupart des pays développés en 1970.

La République de Moldavie est une des premières régions de l'Union soviétique où les pesticides ont été testés. L'économie de la Moldavie est fondée principalement sur l'exploitation agricole de ses sols et d'importantes quantités de pesticides ont été utilisées afin d'obtenir de très grands rendements de fruits, légumes et céréales (Li, Y.F. et al., 2006). La littérature montre qu'environ 800 000 tonnes de pesticides ont été apportées en Moldavie sur la période 1950-1980 (Stoleru, 1990). Des dépôts étaient constitués et gérés dans le cadre de l'organisation des kolkhozes. Environ 1 000 dépôts de stockages de produits chimiques ont ainsi été construits dans les localités rurales avant les années 1980. Les entrepôts ont été abandonnés après la dissolution des kolkhozes en 1991 et se sont délabrés par manque d'entretien sous l'influence des intempéries (fig. 3 et 4).

Figure 3 : Dépôt de stockage de Glodeni



Les stocks résiduels sont maintenant sans protection, les bâtiments étant fortement dégradés et les conteneurs ayant été détériorés. Les pesticides périmés ainsi stockés constituent une menace pour la santé des êtres humains et du bétail. Ceci peut entraîner des niveaux inacceptables de résidus dans les sols agricoles et les cultures (Hura et al., 1999, Wang et al., 2005).

Figure 4 : Dépôt de stockage de Gatiesti



Le but de nos recherches est d'étudier l'éventuel risque de pollution des sols à partir d'un dépôt abandonné.

Nous avons choisi plusieurs sites du pays (fig. 5) en tenant compte des quantités de pesticides utilisées et attribuées à l'époque à chaque localité pendant la période 1985-1990 (fig. 6). L'inventaire national réalisé par le ministère de l'Environnement et des Ressources naturelles de Moldavie (Rapport national, 2003) montre l'existence de 33,4 tonnes de pesticides inutilisables et interdits dans les dépôts du département de Criuleni, 33,4 tonnes dans le département de Strasenii, 35,1 tonnes à Orhei et 32,9 tonnes dans le département de Glodeni. Ces produits présentent un grand risque environnemental car ils ne sont pas surveillés et contrôlés.

Figure 5 : Carte de la Moldavie

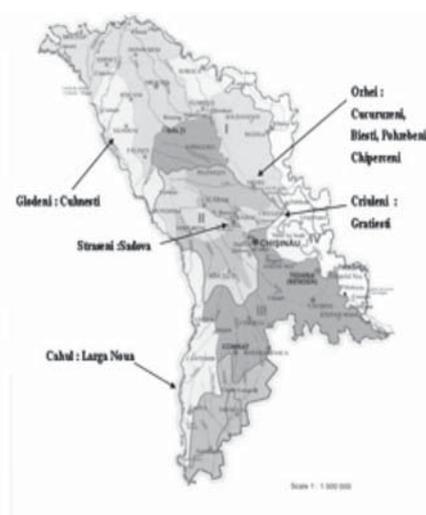
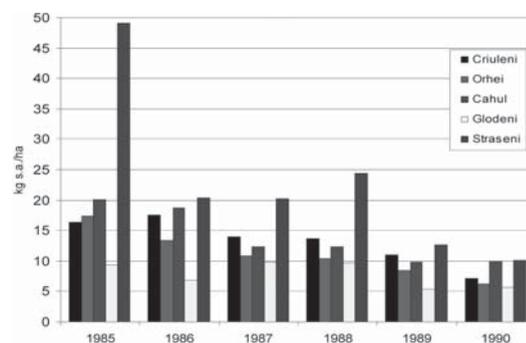


Figure 6 : Utilisation des pesticides en Moldavie pendant les années 1985-1990



Matériels et méthodes

Sites d'études, prélèvements et conservation

Les sols ont été prélevés dans cinq départements situés au sud, dans le centre et au nord de la Moldavie, soit sur huit sites. Les sites sont de vieux locaux de stockage de produits chimiques, situés toujours au milieu des champs agricoles et très proche des villages. Ils se trouvent souvent à côté des grandes citernes en béton qui servaient à la préparation des solutions d'insecticides (fig. 7).

Sur chaque site, nous avons effectué des prélèvements de sol de surface à environ 5-10 m du dépôt, et du sol agricole à une distance de 150-200 m de la source de pollution. Les sols ont été prélevés dans des sacs en polyéthylène (norme NF ISO 10381-1 à 4) et conservés au froid à -18°C et à l'abri de la lumière jusqu'au moment de l'analyse.

Figure 7 : Récipients pour la préparation des solutions chimiques



Extraction, analyse, appareillages

Les sols ont été analysés par le Laboratoire santé, environnement et hygiène de Lyon (LSEHL-CARSO) selon une méthode interne développée par l'unité de recherche de ce laboratoire, en se basant sur la norme NF ISO10382 Qualité des sols : « Dosage des pesticides organochlorés et des biphenyles polychlorés ». La première étape dans l'analyse des sols (prétraitement de l'échantillon) a consisté en une lyophilisation de l'échantillon de sol. Le sol a été ensuite broyé et tamisé à $250\ \mu\text{m}$. L'extraction à chaud et sous pression a été réalisée grâce à un extracteur de type ASE-200 (Dionex) à l'hexane. Cet appareil a plusieurs avantages : la durée d'extraction, qui est d'environ 20 minutes, le volume du solvant inférieur à 50 ml, et la possibilité d'extraction d'environ 24 échantillons dans un seul cycle. L'extrait a été ultérieurement analysé à l'aide du couplage GC-MS en mode SIM (Agilent Technologies). La quantification a été faite par un étalonnage interne. Les échantillons très chargés en polluants ont été dilués de 10 à 10 000 fois.

Résultats

DDT

Alors que le DDT et les autres organochlorés ont été interdits depuis plus de 20 ans, des concentrations très élevées de ces produits ont été trouvées dans les sols moldaves. Les échantillons les plus chargés en DDT et ces métabolites sont ceux en provenance de la source qui est un dépôt de stockage de produits chimiques. Les concentrations trouvées dans les sols de surface près de la source indiquent une prépondérance plus importante de pp'DDE, un produit de dégradation du DDT. Le DDT-total (DDT-total = pp'DDT + op'DDT + pp'DDE + pp'DDD) varie entre 0,03 et 113 mg/kg.

Les sols les plus changés en DDT-total sont ceux des villages de Gratiesti, Cuhnesti, Cucuruzeni et Pohrebeni (fig. 8). Nous avons trouvé du DDT-total dans les sols agricoles, mais les taux sont moins élevés. Les échantillons des sols contiennent du pp'DDT et du pp'DDE et la valeur du DDT-total varie entre 0,07 et 0,900 mg/kg (fig. 9). Le rapport pp'DDT/ Σ DDT, (Σ DDT = somme de tous les métabolites et isomères du DDT) constitue un indicateur de nouvelles applications de DDT dans les sols (Covaci et al. 2001), lorsque la valeur de ce rapport est supérieur à 0,5.

Figure 8 : DDT-total dans les sols de la source

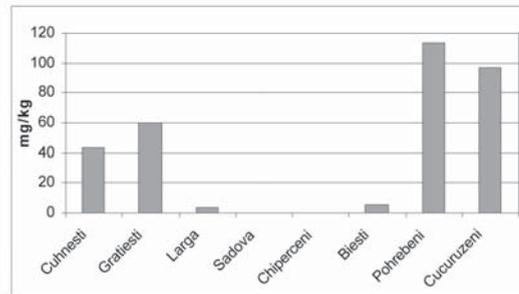
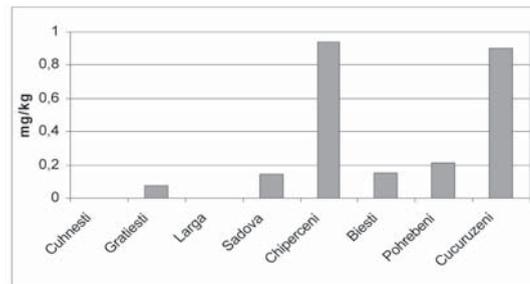


Figure 9 : DDT-total dans les sols agricoles



En ce qui concerne nos sites d'étude, le rapport pp'DDT/ Σ DDT dépasse la valeur de 0,5 dans les sols de la source des localités de Chiperceni et Pohrebeni. Ce rapport est aussi supérieur à 0,5 dans 4 sols agricoles. Ces résultats nous indiquent une pollution continue des sols moldaves avec une exposition au risque de la population.

HCH

Dans la figure 10, nous présentons les concentrations du HCH-total (HCH-total = α -HCH + β -HCH + γ -HCH + δ HCH) dans les sols de la source. Les grandes proportions de α -HCH sont expliquées par la composition du HCH technique (Metcalf, 1955). α -HCH peut être converti dans l'environnement en β -HCH, qui est un isomère de grande stabilité et de longue persistance (Chen et al., 2005, Walker, 1999). Les sols en provenance de la source sont très chargés en α -HCH et la concentration du HCH-total varie entre 0,07 et 1 800 mg/kg. Nous avons trouvé du lindane (γ -HCH) uniquement dans les sols de la source du village de Gratiesti avec une concentration de 4 175,5 mg/kg. Ce résultat doit être ultérieurement exploité. Le α -HCH est présent dans tous les échantillons des sols agricoles, alors qu'un seul échantillon comporte du β -HCH à des taux élevés (2,3 mg/kg).

Le rapport α -HCH/ γ -HCH varie entre 0,03 et 7. Les valeurs de ce rapport sont voisines de celles obtenues dans les sols de Hong Kong et nous indiquent une similitude avec le HCH technique (Zhang et al. 2005). Ce rapport évoque bien une utilisation continue du HCH dans les zones étudiées.

Figure 10 : HCH-total dans les sols de la source

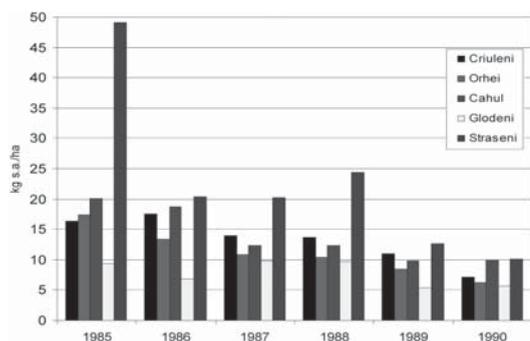
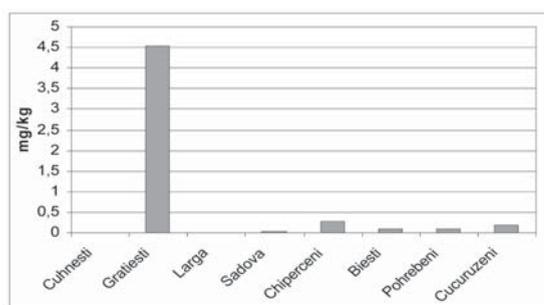


Figure 11 : HCH-total dans les sols agricoles



Conclusions

Des concentrations élevées de DDT et HCH ont été détectées dans les échantillons des sols prélevés à côté de la source de pollution et dans les sols agricoles. Les résultats obtenus montrent une domination de pp'DDT, de pp'DDE et de α , β -HCH. Le DDT-total et le HCH-total ont été trouvés à des taux très élevés dans les échantillons des sols des villages de Gratiesti, Larga, Cucuruzeni et Pohrebni.

Les recherches effectuées nous indiquent que des mesures urgentes dans l'aménagement des vieux dépôts de stockages sont à prendre et un contrôle rigoureux du devenir des pesticides organochlorés dans l'environnement nécessaire.

Références

- 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.
- Covaci, A., Hura, C., Schepens, P., 2001. Selected Persistent Organochlorine Pollutants in Romania. *Sci Total Environ.*, 280 : 143-152.
- Garaba V., 2003. Rapport POP. « Impactul poluantilor organici persistenti asupra mediului inconjurator in Republica Moldova ».
- Goncha-Grana, E., Carou-Turmes, M.I. et al., 2006. Evaluation of HCH Isomers and Metabolites in Soils, Leachates, River Water and Sediments of a Highly Contaminated Area. *Chemosphere*, accepté le 3 novembre 2005.
- Hura, C., Leanca, M., Rusu, L., Hura, B.A., 1999. Risk Assessment of Pollution with Pesticides in Food in the Eastern Romania Area (1996-1997). *Toxicology Letters*, 107: 103-107.
- Kaloyanova, Fina P. and El Batavi, Mostafa A., 1991. *Human Toxicology of Pesticides*. CRC Press, Boca Raton, 77-86.
- Li, Y. F., Zliudov, A., V., Roberts, R., D. et al., 2006. Dichlorodiphenyltrichloroethane Usage in the Former Soviet Union. *Sci Total Environ* 357 : 138-145.
- Mansour, S., A., 2004. Pesticides exposure - Egyptian scene. *Toxicology*, 198 : 91-115.
- Metcalf R.L., 1955. *Organic Insecticides, their Chemistry and Mode of Action*, New York, Interscience.
- NF ISO 10381-1, Qualité de sol - Echantillonnage - Partie 1 : Lignes directrices pour l'établissements des programmes d'échantillonnage.
- NF ISO 10381-1, Qualité de sol - Partie 2 : Lignes directrices pour les techniques d'échantillonnage.
- NF ISO 10382, Qualité de sol : Dosage des pesticides organochlorés et des biphenyles polychlorés.
- Ramade F., 1995. *Eléments d'écologie appliquée*, 192-222.
- Rapport National, « Starea Mediului in Republica Moldova in anul 2003 ».
- Stoleru I., 1990. *Aplicarea agrochimicelor, situatia ecologica si sanatatea omului*.
- Ursu A. F. et Sinkevich Z.A., 1988. *Ohrana Pochv*, 45p.
- Walker, K., 1999. Factors Influencing the Distribution of Lindane and other Hexachlorocyclohexanes in the Environment. *Environmental Science Technologies*, 33 : 4373-4378.
- Wang, X., Piao, X., Chen, J., Hu, J., Xu, F., Tao, S., 2006. Organochlorine Pesticides in Soil Profiles from Tianjin, China. *Chemosphere*, accepté le 22 décembre 2005.
- Zhang, H. B., Luo, Y. M., Zao, Q. G., et al. 2005. Residues of Organochlorine Pesticides in Hong Kong Soils. *Chemosphere*, accepté le 8 août 2005.
- Zhu, Y., Liu, H., Zhiquan, X., Cheng, H., Xu, X. 2005. Organochlorine Pesticides (DDTs and HCHs) on Soils from Outskirts of Beijing, China. *Chemosphere*, 60 : 770-778.

DÉCHETS SCIENCES & TECHNIQUES, REVUE FRANCOPHONE D'ÉCOLOGIE INDUSTRIELLE

SAP - 38 rue Victor Lagrange - 69362 LYON CEDEX 07- Mèle : olivier.guichardaz@pro-environnement.com

Service abonnement : SAP/DPE - Service abonnement - 38 rue Victor Lagrange - 69362 LYON CEDEX 07

Tél. : 04 72 98 26 69 - Fax : 04 72 98 26 80

N° de commission paritaire : 0307 T 88295 - N° ISSN : 0753-3454. Dépôt légal : Décembre 2006 - Imprimerie Louis Jean/Gap - Photocomposition SAP

Principaux associés : DPE