

RECHERCHE DES PESTICIDES ORGANOCHLORES DANS LES MILIEUX LITTORAUX

par Jean FOUGERAS - LAVERGNOLLE

La pollution par les pesticides inquiète les hygiénistes qui craignent de voir les teneurs s'élever dans l'alimentation au point d'entraîner des accidents. L'emploi des pesticides se généralise puisqu'ils ont été décelés à des concentrations notables dans le milieu marin où ils ont même occasionné des mortalités accidentelles de la faune, à la suite de traitement antiparasitaire appliqué le long du rivage. Ainsi des mortalités de crevettes ont été observées sur les côtes de Caroline du Sud quelques jours après un traitement à l'heptachlore (SOUDAN).

Beaucoup d'auteurs, en particulier BUTLER et DAVIS, s'accordent à reconnaître que les organochlorés sont les pesticides les plus toxiques; le DDT serait l'un des plus toxiques. BUTLER (1966) a montré que les huîtres sont de très bons détecteurs de pesticides organochlorés qu'elles concentrent rapidement dans leurs tissus, mais qu'elles éliminent lorsque le milieu n'est plus pollué.

Les tissus accumulent le DDT à des concentrations très supérieures à celles de l'eau environnante. L'accumulation variable selon la concentration dans l'eau, la température et la durée d'exposition peut atteindre 70 000 fois celle du milieu ambiant. Néanmoins, tant que la concentration dans l'eau est inférieure à 0,002 ppm, les huîtres grandissent et se comportent normalement.

Il a paru intéressant de voir où nous en étions sur les Côtes françaises en utilisant les huîtres comme animal témoin. Une première série de mesures a été faite à titre d'information dans le cadre des travaux poursuivis dans ce domaine par le Professeur J. BRISOU.

Nous avons cherché à connaître la contamination par les insecticides organochlorés dans quelques régions côtières types qui sont, préalablement, exposées à ce genre de pollution ou qui en sont, au contraire, abritées. Dans chacune des régions retenues les prélèvements ont été effectués dans un milieu relativement ouvert, a priori peu pollué et dans un milieu plus exposé aux apports venant de terre.

Parallèlement, les pesticides ont été dosés dans les sédiments des parcs d'où provenaient les huîtres.

Des huîtres portugaises (*Crassostrea angulata*, LMK) pesant environ 60 à 80 kg le mille ont été prélevées entre le 26 et le 31 mai 1969 dans les dix lieux suivants : baie de Cancale, baie de Bourgneuf, côtes de l'île d'Aix, bassin d'Oléron au nord du banc de Lamouroux, bassin d'Arcachon à Piquey, estuaire de la rivière de Pénerf, Fier d'Ars dans l'île de Ré, banc de Barat dans l'estuaire de la Seudre, bassin d'Arcachon à la Teste, bassin de Thau.

Les insecticides recherchés sont :

les hexachlorocyclohexanes α , β et γ ou HCH α , β et γ ;

l'heptachlore ou 1,4,5,6,7,8,8- heptachloro, 3 α ,4,7,7 α - tétrahydro, 4,7- endo-méthano indane ;

l'heptachlore époxyde ou 1,4,5,6,7,8,8- heptachloro, 2,3- époxy, 2,3,3 α ,4,7,7 α - hexahydro, 4,7- endo-méthano indane ;

l'aldrine (ou HHDN) ou 1,2,3,4,10,10-hexachloro, 1,4,4 α ,5,8,8 α -hexahydro, 1-4-endo et exo, 5,8-diméthanonaphtalène;

la dieldrine (ou HEOD) ou 1,2,3,4,10,10-hexachloro, 6,7-époxy, 1,4,4 α ,5,6,7,8,8 α -octahydro, 1,4-endo et exo, 5-8-diméthanonaphtalène;

le pp'- DDT ou 1,1,1,- trichloro, 2,2-bis (p- chlorophényl) éthane ;
 le op'- DDT ou 1,1,1,- trichloro, 2,2- (o et p-chlorophényl) éthane ;
 le pp'- DDD (ou TDE) ou 1,1- dichloro, 2,2-bis (p-chlorophényl) éthane ;
 le pp'- DDE ou 1,1- dichloro, 2,2-bis (p-chlorophényl) éthylène ;
 dont les formules sont présentées sur la figure 1.

Méthode d'analyse.

Les pesticides organochlorés étant solubles dans les graisses sont recherchés à partir d'un extrait acétonique de tissus préalablement homogénéisés. Ils sont extraits de la solution acétonique

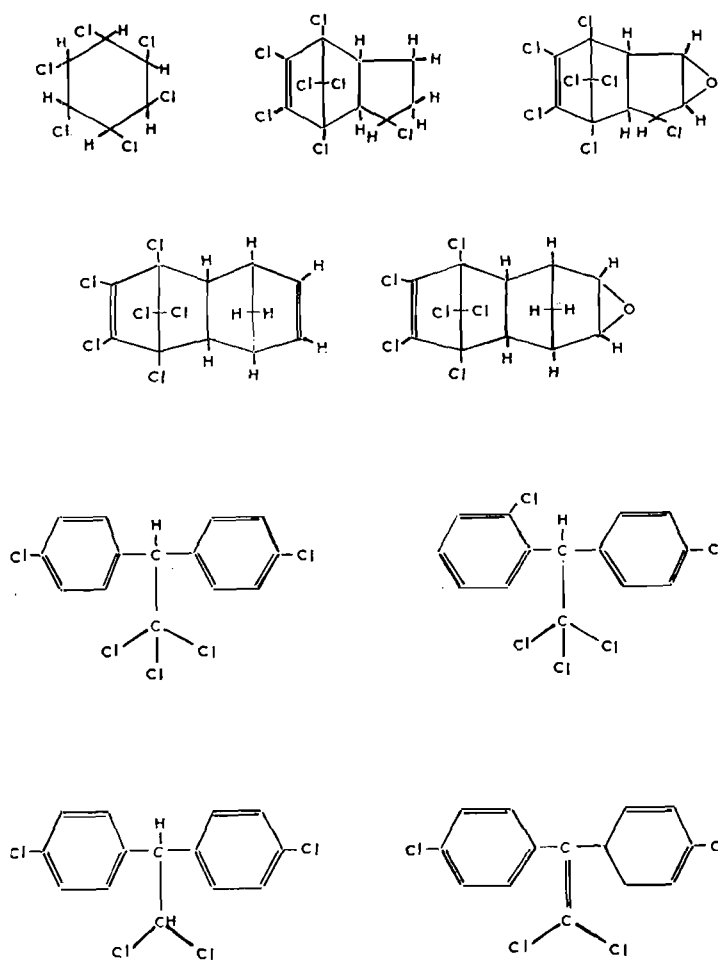


FIG. 1. — Formules de quelques insecticides organochlorés communément utilisés. (de haut en bas et de gauche à droite : hexachloro-cyclohexane, heptachlore, heptachlore époxyde, aldrine, dieldrine, pp'-DDT, op'-DDT, pp'-DDD (ou TDE), pp'DDE).

par l'éther de pétrole, puis la solution éther de pétrole est purifiée par passage sur une colonne de Florisil. Ils sont identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons utilisé un chromatographe avec détecteur à capture d'électrons équipé de deux colonnes en pyrex de 10 pieds de longueur et 1/8 de pouce de diamètre garnies de DOW11 et QF1 sur chromosorb.

Tous les réactifs ont été redistillés sur colonne adiabatique. Leur pureté a été vérifiée au chromatographe.

Mode opératoire.

Extraction.

25 g de chair d'huîtres finement homogénéisés ou de sédiments sont agités pendant 20 minutes avec 100 ml d'acétone. La solution acétonique est filtrée sous vide sur büchner, garnie d'une couche d'un centimètre d'hyflosupercel. Le filtrat additionné de 300 ml d'eau est extrait par 100 ml d'éther de pétrole. Après séparation de la couche étherée, la phase aqueuse est lavée et soumise à une deuxième extraction par 100 ml d'éther de pétrole. Les deux extraits étherés réunis sont évaporés jusqu'à seccité.

Purification de l'extrait.

Le résidu est repris par 10 g de Florisil et trituré soigneusement avec une baguette de verre jusqu'à ce que le Florisil ait repris à nouveau son aspect pulvérulent. Cette poudre est versée sur une colonne d'absorption chromatographique (20 × 800 mm) garnie de 40 g de Florisil qui ont été lavés par 100 ml de mélange éluant : chlorure de méthylène, éther de pétrole (35/65; V/V). L'éluat évaporé à sec sous vide est repris par de l'hexane et transféré dans une fiole jaugée de 10 ml.

Identification et dosage.

5 µl de l'extrait hexanique sont injectés au moyen d'une seringue de 10 µl sur les colonnes portées à la température de 180 °C et balayées par un courant d'azote (débit : 40 ml/mn). L'appareil est équipé de détecteurs au Nickel ou au Tritium et a été étalonné avec des solutions hexaniques d'insecticides, aux concentrations suivantes :

Hexachlorocyclohexanes α et γ , respectivement 0,0025 µg/ml, 0,005 µg/ml et 0,01 µg/ml,

Heptachlore, 0,005 µg/ml, 0,01 µg/ml et 0,02 µg/ml.

Aldrine et Heptachlore époxyde, respectivement 0,0125 µg/ml, 0,025 µg/ml et 0,05 µg/ml,

Dieldrine, 0,025 µg/ml, 0,05 µg/ml et 0,10 µg/ml.

Le mélange des hexachlorocyclohexanes α , β et γ a été séparé sur la colonne de phase QF1, car avec une phase DOW11, l'Aldrine se superpose à l'hexachlorocyclohexane β .

Le mélange DDT et ses métabolites (pp' - DDT, op' - DDT, pp' - DDD et pp' - DDE) a été testé pour chacun des composés à deux concentrations : 0,1 µg/ml et 0,05 µg/ml.

Discussion des résultats.

Les résultats ont été exprimés par rapport à la matière sèche afin d'éliminer l'incidence des fluctuations de la teneur en eau qui sont notables chez l'huître suivant les saisons et le taux d'engraissement. Dans le cas présent, la teneur en eau était comprise entre 82 et 90 %.

Seuls les hexachlorocyclohexanes α et γ ont été trouvés dans tous les échantillons (tabl. 1). L'hexachlorocyclohexane β n'a été trouvé que dans l'échantillon du Bassin de Thau à la dose de 12 ppb. Dans ce même échantillon le DDT et ses métabolites ont été identifiés aux doses suivantes : pp' - DDT : 0,623 ppm op' - DDT : 0,033 ppm; pp' - TDE : 0,430 ppm et pp' - DDE : 0,092 ppm, soit une teneur équivalant à 1,20 ppm de DDT. Aucune trace d'heptachlore, heptachlore époxyde, Aldrine, et Dieldrine n'a été détectée.

Les recherches dans les sols ont été limitées à ceux de la Baie de Cancale, de la rivière de Pénérf, du Fier d'Ars, dans l'île de Ré, du Bassin d'Oléron et de l'Estuaire de la Seudre. Aucun des insecticides : Heptachlore, Heptachlore époxyde, Aldrine et Dieldrine n'a été identifié, mais dans quatre échantillons sur cinq une substance passant au niveau des hexachlorocyclohexanes a été

révélée. L'amplitude du pic interférant varie suivant l'échantillon en particulier sur la colonne de phase DOW11 alors qu'elle est à peu près constante sur la colonne de phase QF1. Le sol de la Baie de Cancale paraît contenir de l'hexachlorocyclohexane avec des teneurs en α de 0,50 ppb et en γ ou lindane de 4,0 ppb; les résultats ne sont d'ailleurs pas confirmés avec la colonne de phase QF1. La persistance de l'interférence sur la colonne de phase QF1 pourrait être due à une différence de sensibilité. Quoi qu'il en soit les teneurs des sols en dérivés organochlorés sont légèrement plus faibles que celles des huîtres : 5 ppb d'hexachlorocyclohexane et 6 ppb d'hexachlorocyclohexane γ ou lindane au même lieu. Ceci était prévisible compte tenu de la faible pollution du milieu et du pouvoir accumulateur de l'huître.

Lieu d'origine	α HCH (ppb)	γ HCH ou lindane (ppb)
Baie de Cancale	5	6
Rivière de Pénerf	11	17
Baie de Bourgneuf	5	7
Ile de Ré, Fier d'Ars	5	11
Ile d'Aix	6	11
Bassin d'Oléron (Banc Lamouroux)	6	5
Estuaire de la Seudre (Banc de Barat)	5	8
Arcachon Piquey	7	6
Arcachon la Teste	7	4
Bassin de Thau	32	15

TABL. 1. — Teneurs en hexachlorocyclohexanes α et γ dans les huîtres selon le lieu d'origine (exprimées en partie par milliard ou ppb de matière sèche).

Par comparaison avec les valeurs trouvées en d'autres lieux ou indiquées comme nocives, on peut dire que celles-ci sont faibles et qu'elles ne représentent pas un danger immédiat. PORTMANN (1968) rapporte que les huîtres plates (*Ostrea edulis* L.) de l'estuaire de la Crouch contenaient en mars 1967 : 0,09 ppm de DDT et 0,11 ppm d'hexachlorocyclohexane γ ou lindane. Dans une autre série de mesures, faite à peu près à la même époque, CONNOR et PORTMANN (1968) indiquent avoir trouvé des teneurs de 0,02 ppm en DDT, DDE et TDE, 0,018 ppm d'hexachlorocyclohexane également sur des huîtres plates de la rivière Crouch et 0,095 ppm en DDT, DDE et TDE, 0,002 ppm d'hexachlorocyclohexane sur celles de la rivière Roach. Les teneurs sont variables suivant les saisons; elles passent par deux maxima en juin-juillet et en octobre-novembre, c'est-à-dire aux périodes de pluviosité maximale.

Selon BUTLER et SPRINGER (1964), il faut des concentrations de 0,007 et 0,5 ppm suivant l'organochloré considéré pour réduire la croissance de la coquille de l'huître de 50 %.

Les larves d'huîtres sont beaucoup plus sensibles au DDT que les adultes selon LOOSANOFF (1957). Toutes les larves meurent au bout de 96 heures en présence d'une dose de 1 ppm. Selon DAVIS (1961), à une concentration de 0,025 ppm, le DDT provoque déjà une réduction importante dans la croissance des larves et cause une mortalité d'environ 20 %.

A une concentration de 0,05 ppm, il arrête presque complètement la croissance de larves d'huîtres et provoque une mortalité d'environ 90 % au bout de 14 jours d'expérience.

Les effets des pesticides sur les coquillages et les poissons varient d'ailleurs avec la température et les espèces. Ainsi les concentrations provoquant une mortalité de 50 % en 48 heures à 15 °C chez les crevettes (*Crangon crangon*) sont-elles de 0,01 ppm de DDT et 0,0033 ppm d'hexachlorocyclohexane alors qu'elles sont dans l'un et l'autre cas chez les coques (*Cardium edule*) supérieures à 10 ppm (CONNOR et PORTMANN).

D'autres pesticides tels que les organophosphorés, les carbamates et les herbicides sont beaucoup moins toxiques que les organochlorés. Les organophosphorés sont habituellement moins

toxiques aux températures usuelles en été, probablement parce qu'ils s'hydrolysent plus vite; quelques-uns produisent même une augmentation dans la croissance de la coquille à des concentrations de 0,1 ppm et moins résultant vraisemblablement des changements possibles dans le métabolisme du calcium et de la destruction des parasites de l'huître (BUTLER).

On voit donc que dans l'ensemble, les concentrations trouvées ici restent en dessous des valeurs dangereuses. Toutefois, elles ne sont pas négligeables dans l'étang de Thau qui reçoit les eaux de toute une région agricole et celles de plusieurs agglomérations dont la ville de Sète (50 000 habitants).

Nous voulons remercier tout particulièrement M. G. VIEL, Directeur du Laboratoire de Phytopharmacie au C.N.R.A., de nous avoir offert l'hospitalité dans son laboratoire et de nous avoir guidé dans nos travaux par ses précieux conseils.

BIBLIOGRAPHIE

- BUTLER (P.A.), 1966. — The problem of pesticides in estuaries. — *Spec. Publ. Am. Fish. Soc.*, **3** : 110-115.
— 1966. — Pesticides in the marine environment. — *The journal of applical ecology*, **3** (Suppl.) : 253.
- BUTLER (P.A.) et SPRINGER (P.F.), 1964. — Pesticides. — A new factor in coastal environments. — *Trans, 28th N. Am. Wildlife Natural Resources Conf.* : 378-390.
- CONNOR (P.M.) et PORTMANN (J.E.), 1968. — The toxicity of pesticides to marine animals, and further date on the occurrence of pesticides in oysters. — *Fisheries Improvement Committee* : K. 13.
- DAVIS (H.C.), 1961. — Effects of some pesticides on eggs and larvae of oysters (*Crassostrea virginica*) and clams (*Venus mercenaria*). — *Commercial Fisheries Reviews*, **23**, **12** : 8-23.
- LOOSANOFF (V.L.), HANKS (J.E.) et GANAROS (A.E.), 1957. — Control of certain forms of zooplankton in mass algal cultures. — *Science*, **125** : 1092-1093.
- PORTMANN (J.E.), 1968. — Progress report on a programme of insecticides analysis and toxicity. — Testing in relation to the marine environment. — *Helgoländer wiss. Meeresunters.*, **17** : 247-256.
- SOUDAN (F.), 1968. — Incidences de la pollution sur la vie marine. — *Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches Marit.*, **169**.
-