

Résidus des Insecticides Organochlorés dans les Sédiments du Haut Estuaire du Fleuve St-Laurent*

by P. CANONNE ET G. MAMARBACHI**

Département de Chimie et CENTREAU

Université Laval
Québec 10, Canada

Summary

In order to determine the distribution and levels of organochlorine insecticide residues in sediments of the upper estuary of the St. Lawrence River, we have carried out the first analyses in Quebec of these compounds in samples from different parts of this region.

The recovery of these residues was conducted by continuous Soxhlet extraction of the samples with 100 ml of a mixture of acetone and n-hexane (50:50). The insecticide-containing extract was cleaned up by column chromatography on activated florisil. Elution with 100 ml of n-hexane and then 150 ml of a mixture of n-hexane and ether (85:15) gave two fractions. The analyses were performed by gas liquid chromatography using an electron-capture detector with a radioactive ^{67}Ni source.

In the two series of samplings (June and July 1973), DDT and its metabolites were detected in appreciable amounts at nearly all sampling sites while the other insecticides: α -BHC, γ -BHC, heptachlor and dieldrin, were found only in a few and at very low concentrations; β -BHC, aldrin and heptachlor epoxide were absent at all sites.

In general, the insecticide levels at the various sites show a slight variation in time. However, in some, the concentration of organochlorine insecticides is much lower than in others; in these cases it is presumed that this is due to a greater rate of sedimentation in the absence of current and also to local agriculture and sediment texture.

L'introduction des insecticides organochlorés dans le milieu aquatique à partir des eaux de ruissellement en provenance des régions agricoles a été souvent mentionnée dans la littérature. Ce mécanisme semble le plus important, d'autant plus que ces insecticides sont adsorbés par les particules de sol et entraînés avec celles-ci au cours de l'érosion vers les rivières, les fleuves et les lacs (NICHOLSON et HILL, 1970). Des études récentes ont montré que les insecticides organochlorés sont rapidement et fortement adsorbés par les particules sédimentaires (HAAN, 1970; RICHARDSON et EPSTEIN, 1971).

* Ce travail a fait l'objet d'une communication au 42e congrès de l'ACFAS en mai 1974 Québec.

** Actuellement, aux Services de Protection de l'Environnement du Québec, Canada.

Bien que les insecticides organochlorés soient utilisés depuis longtemps dans la Province de Québec, leurs résidus n'ont jamais été déterminés dans les sédiments du fleuve St-Laurent. MILES et HARRIS (1973) ont analysé des vases de trois rivières au sud-ouest de l'Ontario. Ils ont trouvé en moyenne 2.5, 14.8 et 18.0 ppb de DDT total et d'infimes quantités de dieldrine, γ -chlordane et endrine.

Ainsi, afin d'évaluer la teneur et la distribution des résidus d'insecticides organochlorés dans les sédiments du Haut Estuaire du fleuve St-Laurent, nous avons, pour la première fois au Québec, analysé ces composés dans des sédiments provenant de diverses sections de cette région.

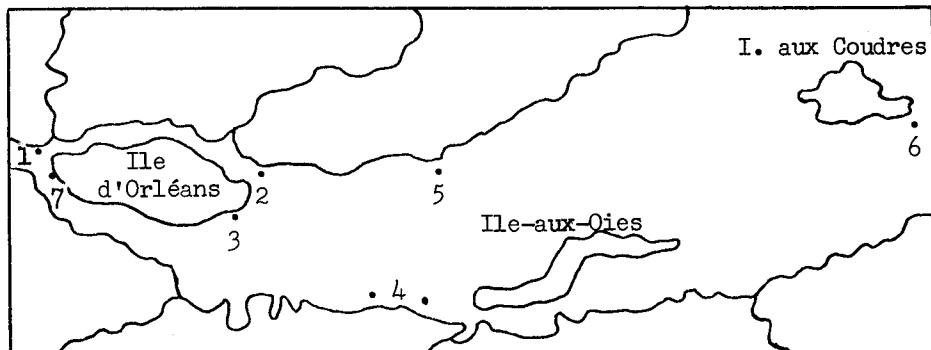


Figure 1. Localisation des sept sections du Haut Estuaire du fleuve St-Laurent.

Préparation des échantillons

Les sédiments sont prélevés par un échantillonneur de fond de type "Shipek Sediment Sampler" modèle 860 dans sept sections du Haut Estuaire du fleuve St-Laurent (Fig. 1). L'échantillonnage a été effectué une première fois en juin 1973 et une deuxième en juillet 1973. En outre, dans chaque section plusieurs prélèvements d'échantillons ont été menés selon les variations des marées. Aussitôt ramenés au laboratoire, les échantillons de sédiments sont congelés, puis lyophilisés. Ensuite, ils sont tamisés de façon à éliminer les particules dont la grosseur est supérieure à un millimètre et enfin, désagrégés au mortier.

Méthode analytique

L'extraction et la purification sont menées en utilisant les méthodes de TRAUTMANN (1971) que l'on a modifiées afin de rendre l'extraction moins coûteuse en utilisant de petites quantités de solvant et de sédiments.

- 1) Extraction. Les insecticides organochlorés sont extraits des sédiments (5 g poids sec) avec 100 ml de mélange n-hexane: acétone (50:50) durant 12 heures au soxhlet. Le produit d'extraction est mis dans une ampoule à décanter où il est lavé avec 50 ml d'eau déionisée + 2% Na₂SO₄ pour enlever l'acétone et éliminer les produits très polaires. On décante la phase aqueuse et on répète le lavage deux fois en procédant de la même façon. La solution hexanique est ensuite séchée sur sulfate de sodium puis concentrée à 5 ml par évaporation rotative dans un bain d'eau à 33°C sous un faible vide.
- 2) Purification. On prépare une colonne de 2 x 45 cm dans laquelle on dépose 15 g de florisil activé, suivis de 3 g de sulfate de sodium. Puis on lave la colonne avec 50 ml de n-hexane avant d'introduire l'extrait hexanique contenant les insecticides. On élue dans une première fraction avec 100 ml de n-hexane puis dans une deuxième fraction avec 150 ml de mélange n-hexane: éther (85:15) en maintenant un débit de 5 ml/minute. Les deux fractions sont réduites, chacune, à 5 ml pour procéder au dosage.
- 3) Dosage. L'identification et le dosage* s'effectuent par un chromatographe en phase gazeuse modèle MT-220 possédant les caractéristiques suivantes: deux colonnes en pyrex de longueur 6' et de diamètre $\frac{1}{4}$ " dont la première est garnie d'un mélange de 4% de SE-30 et 6% de QF-1 sur chromosorbe W (80-100 mesh) (ADDISON et al., 1972), et la deuxième, de 2% de diéthylèneglycolsuccinate et 0.5 d'acide phosphorique sur le même support (UYETA et al., 1970). Deux détecteurs à capture d'électrons de source radioactive ⁶³Ni. On utilise comme gaz vecteur l'azote avec un débit de 80 ml/minute. Les températures des différents points sont: injecteur 220°C, colonnes 190°C et détecteurs 290°C.

Au cours de l'analyse, toutes les précautions recommandées (ISER et NOWICKI, 1972) sont prises afin d'éviter, lors du dosage, toute contamination provenant du matériel.

Résultats et discussion

Les tableaux 1 et 2 montrent la distribution des insecticides organochlorés dans les sédiments du Haut Estuaire du fleuve St-Laurent en juin et juillet 1973 respectivement. Dans les deux cas, le DDT total est détecté en quantités appréciables presque dans toutes les sections tandis que les autres insecticides α -BHC, γ -BHC, heptachlore et dieldrine ne se trouvent que dans quelques-unes et à très faibles concentrations; aucune section ne contient β -BHC, aldrine et époxyde d'heptachlore.

* L'identification et le dosage sont menés en utilisant un mélange standard qui comprend onze insecticides organochlorés: α -BHC, γ -BHC, β -BHC, heptachlore, aldrine, époxyde d'heptachlore, DDE, dieldrine, o,p'-DDT, TDE et p,p'-DDT.

TABLEAU 1

Identification et dosage des insecticides organochlorés dans les sédiments du Haut Estuaire du fleuve St-Laurent en juin 1973(en ppb par poids sec).

Section	Marée	α -BHC	γ -BHC	Hepta-chlore	Diel-drine	DDT Total
1	Basse	*ND	ND	ND	**T	24.6
1	Haute	ND	2.1	5.3	ND	13.4
2	Baissante	ND	ND	ND	ND	13.4
2	Basse	1.9	ND	ND	T	18.9
2	Haute	0.3	ND	ND	ND	9.2
2	Baissante	ND	ND	ND	ND	T
3	Baissante	ND	ND	T	ND	12.8
3	Basse	ND	ND	ND	ND	3.2
4	Haute	ND	ND	ND	ND	20.0
4	Baissante	ND	ND	ND	ND	13.0
4	Basse	ND	ND	ND	ND	31.5
5	Haute	ND	ND	ND	ND	4.6
6	Baissante	ND	ND	ND	ND	5.7

TABLEAU 2

Identification et dosage des insecticides organochlorés dans les sédiments du Haut Estuaire du fleuve St-Laurent en juillet 1973(en ppb par poids sec).

Section	Marée	α -BHC	γ -BHC	Hepta-chlore	Diel-drine	DDT Total
1	Haute	1.3	ND	ND	ND	4.0
2	Haute	ND	ND	7.1	ND	21.7
2	Baissante	ND	ND	ND	T	16.0
2	Basse	ND	ND	ND	T	9.0
3	Haute	ND	1.3	ND	ND	11.5
3	Basse	ND	ND	ND	ND	1.8
3	Montante	1.1	ND	ND	ND	1.2
4	Basse	1.7	ND	ND	1.6	34.4
4	Montante	3.7	ND	ND	0.9	20.8
5	Basse	ND	ND	ND	ND	ND
5	Montante	ND	ND	ND	1.2	4.7
6	Montante	0.5	ND	1.4	ND	T
6	Haute	ND	ND	T	ND	T
7	Montante	ND	ND	ND	ND	ND

*ND= Non detecté ** T= Trace

Dans la première série d'échantillons prélevés en juin, les concentrations du DDT total semblent beaucoup plus élevées à marée basse qu'à marée haute (section 1, 2 et 4). Le cas inverse se produit dans les sections 2 et 3 de la deuxième série. Pour le moment, ce phénomène nous paraît inexplicable. Cependant, la teneur du DDT dans les différentes sections montre, généralement, une légère variation d'une date à l'autre.

Par ailleurs, les concentrations des insecticides organochlorés dans les sections 5, 6 et 7 sont beaucoup moins fortes que dans les autres sections; dans ce dernier cas, on presume que cela est dû à la sédimentation plus prononcée des particules en l'absence du courant, et aussi à l'agriculture locale. De surcroit, il semble que les sédiments à texture grossière adsorbent moins d'insecticides que ceux à texture fine.

Références

- ADDISON, R.F., M.E. ZINCK and R.G. ACKMAN: J. Fish. Res. Bd. Canada 29, 349 (1972).
- HANN, C.T: Paper No. 70-706, Presented and distributed at the 1970 winter meetings of ASAE, Chicago, Illinois.
- ISER, L. and T.W. NOWICKI: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 7, 193 (1972).
- MILES, J.R.W. and C.R. HARRIS: Pestic. Monit. J. 6, 363 (1973).
- NICHOLSON, H.P. and D.W. HILL: Proc. Cornell Univ. Conf. on Waste management, p. 178 (1970), Rochester, New York.
- RICHARDSON, E.M. and E. EPSTEIN: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35, 884 (1971).
- TRAUTMANN, W.L: Ph. D. Thesis (1971), University of Wisconsin Library, Madison, Wisconsin.
- UYETA, M., S. TAUE and T. NISHIMOTO: J. Food Hyg. Soc. Japan 11, 256 (1970).