

UNELE ASPECTE ALE POLUĂRII SOLURILOR CU PESTICIDE ORGANOCLOPURATE

L. JUC^{1,3} PhD-student, T. STRATULAT², dr., colaborator științific,
Y. BOUVET¹, profesoară, D. UNGUREANU³, profesor
A. VOLNEANSCHI², dr., vicedirector

¹Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM)

²Centrul Național Științifico-Practic de Medicină Preventivă
al Ministerului Sănătății și Protecției Sociale al Republicii Moldova (CNȘPMP)

³Universitatea Claude Bernard Lyon 1, Franța (UCBL1)

Prezentat la 8 decembrie 2006

Abstract. DDT and HCH are two organochlorinated pesticides widely used around the world to fight against different diseases. These pesticides were intense applied in Republic of Moldova fact that contributed to the pollution of the agricultural soils. The highest concentrations were found in samples of soils collected near the storehouses. DDT and his metabolites were detected in 70-100% of analyzed samples, and HCH and his isomers in 70-90% of samples. The obtained results showed that polluted soils should be remediated in the sense of an ulterior use. An efficient and not expensive method, an easily to install design may be the "landfarming".

Cuvinte - cheie: soluri, lindan, DDT, depozite de stocare

INTRODUCERE

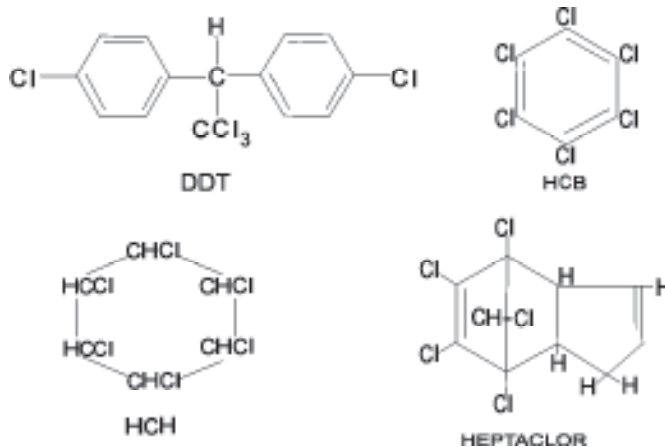
Pesticidele organoclorurate (POC) sunt hidrocarburi clorurate utilizate ca insecticide. Acești compuși sunt foarte puțin solubili în apă, volatili și foarte persistenți în mediul înconjurător. POC au fost utilizate pe larg aproximativ în anul 1940, fără a cunoaște suficient proprietățile sale și în special posibilitatea de bioacumulare.

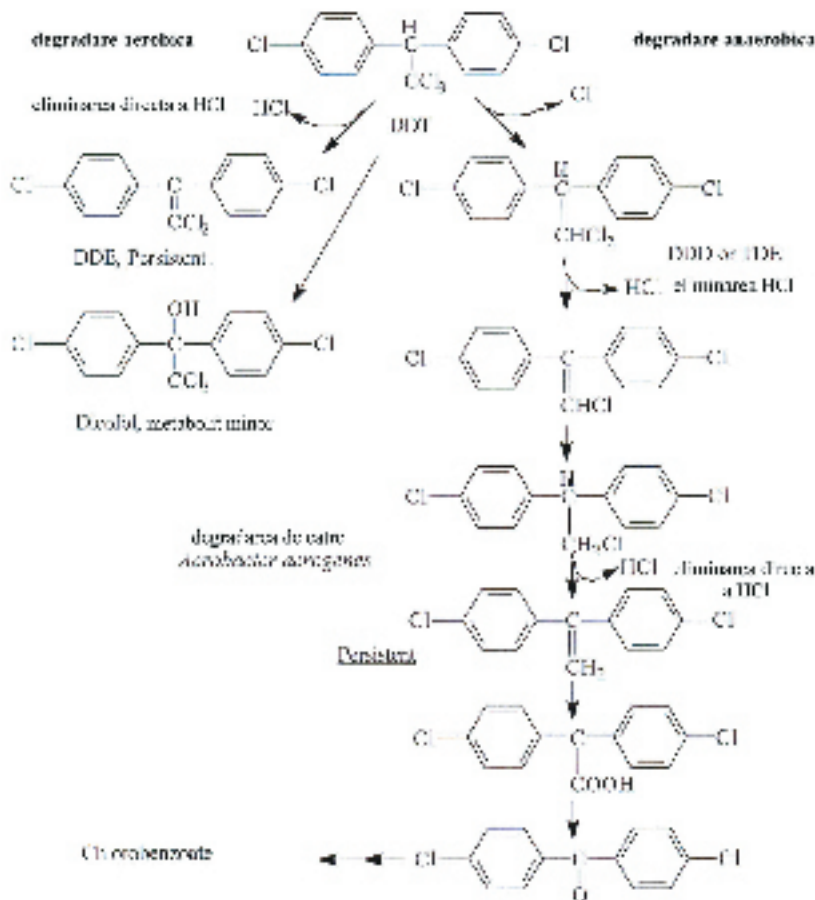
Cel mai cunoscut pesticid este DDT-ul sau diclorodifeniltricloroetanul (figura 1). Prima aplicare a DDT-ului a avut loc în timpul celui de-al II-lea război mondial, în regiunea Naples, Italia, pentru combaterea epidemiei de tifos (Raport regional, 2002, Ramade, 1995, Miroux, 1985). Doar peste câțiva ani mai târziu DDT-ul a fost utilizat în domeniul agriculturii, pentru combaterea diferitelor boli și paraziți ai culturilor agricole. Acest produs a fost folosit și pentru combaterea malariei și paludismului (Miroux, 1985). Pe parcursul anilor 1960-1970, grație DDT-ului, pe care OMS l-a declarat «de neînlocuit», mai mult de un miliard de indivizi au fost salvați de paludism (Mi-

roux, 1985). Aproximativ în anul 1984 cercetătorii au demonstrat că, în urma utilizării intense a DDT-ului, mai bine de 233 de specii de insecte au devenit rezistente la acest compus, iar prin anii 1995 numărul speciilor s-a ridicat la 500 (Ramade, 1995). Pentru a mări eficacitatea lui, se utilizau cantități mult mai mari. DDT-ul tehnic era folosit sub forma următoare: pp' DDT: 77,1%; op' DDT: 14,9%; pp' DDE: 4% și alte impurități. (Zhu et al., 2005).

DDT-ul persistă mult timp în mediul înconjurător și fiind semivolatil, liposolubil, se poate acumula în lanțurile trofice, în țesuturile animalelor și în special în cele adipoase. (Dikshith, 1991). Reziduuri de DDT au fost depistate în catoarele de gheață de la Polul Nord, dar și în organismul unor animale (Kutz et al., 1991,

Li et al., 1998). A fost atestată destul de frecvent prezența metabolitului principal DDE-ul. Acest compus este obținut prin metabolizarea DDT-ului pe cale aerobă (figura 2). S-a constatat că DDE-ul este destul de toxic, mult mai persistent în mediul înconjurător decât ceilalți metaboliti și are proprietatea de a se bioacumula în țesuturile organismelor vii. DDT-ul și metaboliti săi sunt perturbatori endocrinieni, contribuie la dezvoltarea unor tumori, precum și a cancerului ficatului, plămânilor (IARC, 1974). Cu toate că





DDT-ul a fost interzis în multe țări, prezența lui și a metabolizilor săi în diferite matrice a fost atestată de mai multe cercetări (Zhu et al., 2005, Manz et al., 2001, Barber et al., 2005).

Hexaclorociclohexanul (HCH) este un alt insecticid utilizat pe larg în diferite țări (figura 1). Proprietățile de insecticid ale izomerului gama au fost descoperite în 1942. De atunci HCH-ul a fost folosit în spectru larg contra diferitelor insecte nășibile plantelor și omului. HCH-ul este cunoscut sub două forme: HCH-tehnic și Lindan. HCH-tehnic are următoarea compoziție : α -HCH: 55-80%; β -HCH: 5-14%; γ -HCH: 8-15%; δ -HCH : 2-16% și ϵ -HCH : 3-5% (Metcalf RL., 1955). Lindanul conține mai bine de 90% de γ -HCH. În urma unei utilizări intense, s-a constatat că HCH-ul și izomerii săi sunt destul de toxici pentru sănătatea umană și organismele vii. Cercetările efectuate (Human Toxicology on Pesticides, 1991) au demonstrat că HCH-ul poate avea efecte nefaste asupra sistemului nervos, sistemului de reproducere și celui endocrin. În urma utilizării în agricultură, s-a constatat că el se descompune lent și se acumulează în sol. Studiile efectuate (Wu et al., 1997) au arătat că în sol α -HCH se izomerizează repede în β -HCH

și γ -HCH trece repede în β -HCH via α -HCH. β -HCH este cel mai persistent izomer al HCH-ului. Astfel, după mai mulți ani de utilizare, s-a observat că datorită stabilității sale chimice, semivolatilității, el se poate acumula în soluri, sedimente, produse agricole și în special în produsele alimentare care conțin grăsimi animale (lapte, unt, smântână, ouă).

Hexaclorbenzenul (HCB) este un fungicid utilizat pentru prima dată în 1945 pentru tratarea semințelor de

grâu, floarea soarelui (figura 1). HCB-ul este și un compus industrial utilizat la producerea unor substanțe chimice (tricoletilena, pentaclorobenzenul, pentaclorofenolul). HCB-ul este puțin solubil în apă, destul de volatil, ceea ce permite dispersarea lui în atmosferă. Acest fungicid este destul de rezistent la degradare, criteriu care permite bioacumularea lui în produsele grase. HCH a fost utilizat pe larg în Moldova până în anul 1991 (Le et al., 2004).

Heptaclorul (figura 1) este un alt insecticid organoclorurat, întrebuințat la prelucrarea semințelor, insectelor din sol, tratarea sfeclii de zahăr, a porumbului, altor cereale și legume. Se descompune destul de greu în soluri, 50% din compus dispăre după aproximativ 2 ani, iar descompunerea a 95% de heptaclor poate fi determinată numai după 3-10 ani. În urma acțiunii solare, heptaclorul se poate transforma în metabolitul său heptaclor epoxid, care este mult mai toxic și mai persistent decât heptaclorul. Acest compus are proprietatea de a se acumula în sol și în lanțurile trofice și poate avea efecte nefaste asupra sistemului nervos central al organismelor vii (IARC, 1974).

Republica Moldova este o țară cu o economie bazată pe dezvoltarea agriculturii. Pentru a obține randamente mari de produse agricole, au fost folosite diferite pesticide. În figura 3 putem observa că pe parcursul anilor 1972-1990 au fost aduse în Moldova între 14-38 mii tone pesticide. În agricultură au fost aplicate cantități foarte însemnate, ceea ce a contribuit mai târziu la poluarea solurilor și produselor cultivate pe lanurile agricole. În figura 4 putem

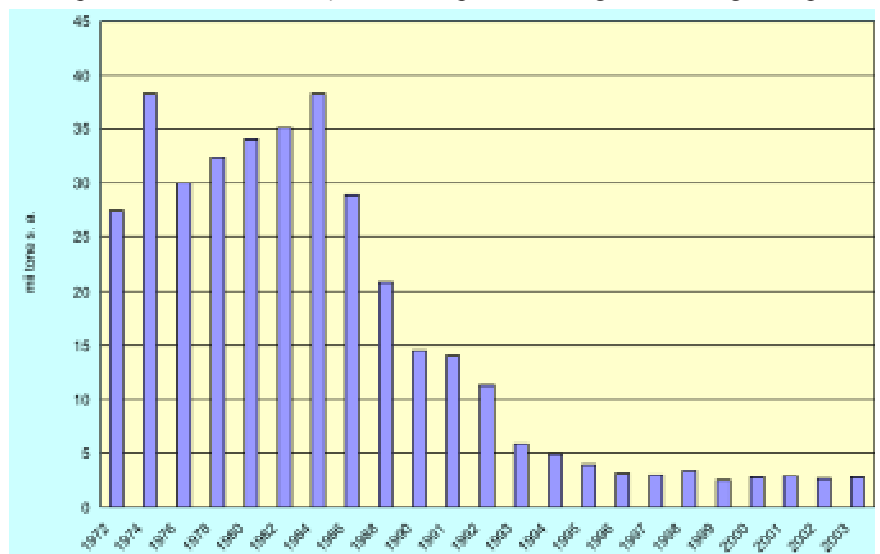


Figura 3. Dinamica utilizării pesticidelor în Republica Moldova

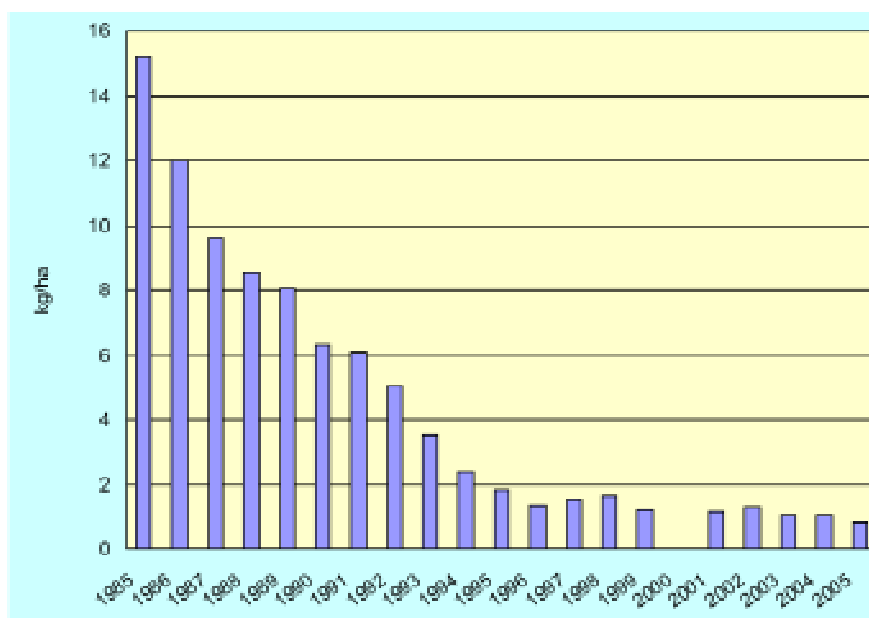


Figura 4. Nivelul utilizării pesticidelor în Republica Moldova

vedea care a fost nivelul utilizării pesticidelor între anii 1985-2005 în domeniul agrar în țara noastră.

Pesticidele și alte produse chimice utilizate în agricultură erau stocate în depozite special amenajate care corespundeau normelor sanitare. Pană în anul 1980 în Moldova au fost construite aproximativ 1000 de depozite. În urma interzicerii folosirii compușilor organoclorurați, în depozitele de stocare au rămas neutilizate cantități importante. În urma reformelor în agricultură, după 1991 multe depozite au fost abandonate, iar soarta lor și a substanțelor chimice nu a mai fost controlată. Astfel, produsele din depozite au rămas fără supraveghere, o parte din ele s-au perimat, recipientii în care erau păstrați s-au uzat, iar unele cantități au dispărut fără urmă. Multe depozite pe parcursul anilor au fost distruse. Astfel, ultimele studii efectuate de savanții noștri arată că în stare corectă au rămas doar aproximativ 380 de depozite, celelalte fiind total sau parțial ruinate. Starea deplorabilă a unor depozite (fără uși, pereți distruși, lipsa de acoperiș) a jucat un rol important în dispersarea pesticidelor în mediul înconjurător. Cel mai mult au fost afectate solurile din jurul depozitelor și prin urmare culturile crescute în acele împrejurimi.

MATERIALE ȘI METODE

În Centrul Național Științifico-Practic de Medicină Preventivă al Ministerului Sănătății și Protecției Sociale

al Republicii Moldova (CNȘPMP) și în Universitatea Claude Bernard Lyon, 1, Franța, s-a realizat un studiu al poluării solurilor Republicii Moldova din preajma depozitelor de stocare și în aval, cu scopul de a determina gradul de migrație al pesticidelor în solurile agricole și mai târziu în lanțurile trofice. Pentru acest studiu s-au ales aleatoriu 9 raioane din țară (Nord, Sud și Centru) sau 19 sate, respectiv. Unele depozite au fost găsite în stare dezastruoasă, un exemplu poate fi depozitul din satul Cuhnești, r-nul Glodeni (figura 5), care este complet distrus.

Studiul a consistat în prelevări de



Figura 5. Depozit distrus din satul Cuhnești, r-l Glodeni

sol de la suprafață (0-100 m de la depozit) și sol agricol (100-300 m de la depozit). Eșantioanele de sol din satele Larga Nouă, Grătiești, Cuhnești, Cucuruzeni, Biești, Pohrebeni, Chi-perceni și Sadova au fost prelevate în pungi de polietilenă conform normei NF ISO 10382: 1-4, conservate la rece, ferite de lumină și transportate pentru analiză în Franța, la laboratorul CARSO - Laboratoire Santé Environnement Hygiène de Lyon (LSEHL). Aceste eșantioane de sol au fost analizate conform unei metode interne, dezvoltată de echipa din laborator, bazându-se pe norma ISO 10382, Calitatea solurilor: „Dozarea pesticidelor și a bifenililor policlorurați”. În prima etapă solul a fost pretrat prin liofilizare. La etapa a doua, s-a efectuat extracția pesticidelor organoclorurate din sol cu hexane, la temperatură înaltă și presiune, cu ajutorul aparatului ASE-200 Dionex. Analiza extractului s-a efectuat cu ajutorul cuplajului GC/MS (cromatografie în fază gazoasă cuplată la spectrometrul de masă) în mod SIM (Agilent Technologies).

Eșantioanele de sol din satele Sadacia, Basarabeasca, Abaclia, Cubolta, Dobrogea Veche, Hîjdieni, Răzeni, Malcoci, Mereșeni și Cărpineni au fost prelevate și transportate la laboratorul sanitaro-chimic al CNȘPMP, unde au fost analizate prin metoda GC, după GOST Rusia 51209-98, nr. 1766-77. „Methodical Indications for determination of organochlorine pesticide residues in soil”.

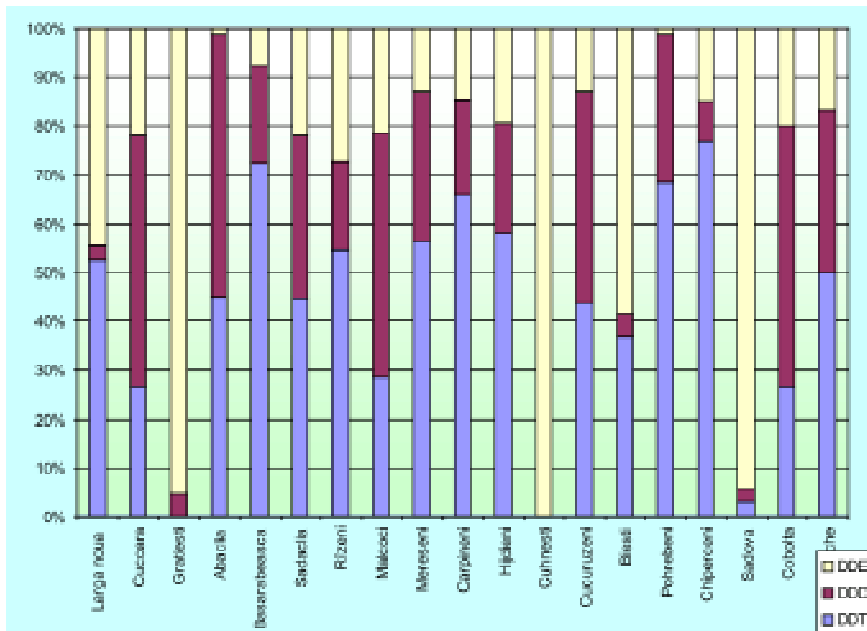


Figura 6. Distribuția DDT-ului în solurile de suprafață de lângă depozitele de stocare a pesticidelor (0-100m)

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În laboratorul CARSO au fost analizate 19 mostre de sol (133 de studii), dintre care 10 fiind sol de suprafață din preajma depozitelor (70 de studii) și 9 mostre de sol agricol (63 de studii). 77.1% din investigațiile solului de suprafață au fost pozitive și 28.6% negative. În ceea ce privește rezultatele analizei solurilor agricole, doar 46.3% din studii au fost pozitive, iar restul negative.

Rezultatele obținute arată că stratul superficial (0-20 cm) de sol este foarte mult contaminat cu POC. Astfel, în eșantioanele de sol de suprafață, DDT-ul și metaboliții săi (DDD și DDE) au fost depistați în 70-100% de mostre. În figura 6 putem observa cum s-a distribuit DDT-ul în eșantioanele de sol colectate în jurul depozitelor de stocare. Pană la 90% de mostre analizate conțineau concentrații semnificative de hexaclorociclohexan (α -HCH : 70%; β -HCH: 80%; γ -HCH: 90%). HCB-ul a fost prezent doar în 30% de mostre.

În eșantioanele colectate la o distanță de 100-300 m de la depozit, în 67% de eșantioane au fost găsiți metaboliții DDT-ului. DDT-ul a fost prezent în mai bine de 78% de probe analizate (figura 7). α -HCH se conținea în mai mult de jumătate de eșantioane de sol (56%), β -HCH în 44%, iar γ -HCH în două mostre de sol (22%). În solurile agricole în raza de 100-300 m de depozit HCB-ul nu a fost depistat.

După nivelul concentrațiilor găsite

în solurile prelevate în apropierea depozitelor (0-100 m), am constatat că predomină HCH-ul și izomerii săi. Pe primul loc îl găsim pe γ -HCH, urmat de α -HCH și apoi β -HCH (Σ HCH este între 37.442 și 284.9 mg/kg). DDT-ul și metaboliții săi s-au găsit în concentrații de 9.78-15.487 mg/kg (tabelul 1). Cele mai mici concentrații au fost de HCB, care se situează între 0.105-0.545 mg/kg.

Pe măsura îndepărtării de depozit, concentrațiile POC în sol scad brusc (de 100-1000 ori). Cu toate acestea, au fost găsite concentrații reziduale de HCH-

total, valorile căruia sunt între 0.115-0.425 mg/kg (tabelul 2). Cele mai mari concentrații de HCH sunt ale izomerului β . În solurile agricole au fost găsite și trase de DDT-total, însă valorile acestuia fiind mult mai mici decât ale HCH-ului (0.106-0.253 mg/kg).

În rezultatul analizei datelor obținute (solurile de lângă depozite), s-au determinat depășiri ale concentrațiilor maxime admisibile (CMA) atât pentru DDT și HCH, cât și pentru HCB. DDT-ul și β -HCH prezintă depășiri ale CMA (0.1 mg/kg) în jumătate din eșantioanele analizate, iar DDE-ul depășește norma admisibilă în mai bine de 80% din cazuri (depășiri de 10-100 ori), γ -HCH în 60% (în medie depășește CMA de 1700 de ori). Concentrații superioare normelor admisibile (0.1 mg/kg) s-au constatat și pentru HCB (1-2 ori), în 20% din cazurile studiate.

În solurile agricole s-au depistat cele mai frecvente depășiri ale CMA pentru DDT (56%), iar concentrațiile lui fiind superioare normei de 2.5 ori. Valorile DDE-ului sunt doar puțin peste normă (de 1-2 ori) în doar 3 eșantioane de sol (33%), urmat de DDD, α -HCH și β -HCH (de 1-4 ori) în 2 mostre de sol.

Echipa CNȘPMP a analizat 48 de mostre de sol (336 de studii), dintre care 36 fiind sol de suprafață de lângă depozitele de stocare. S-a constatat că 83 % din studiile de sol de suprafață au fost contaminate cu POC și 88 % de investigații de sol agricol.

Rezultatele investigațiilor de sol de

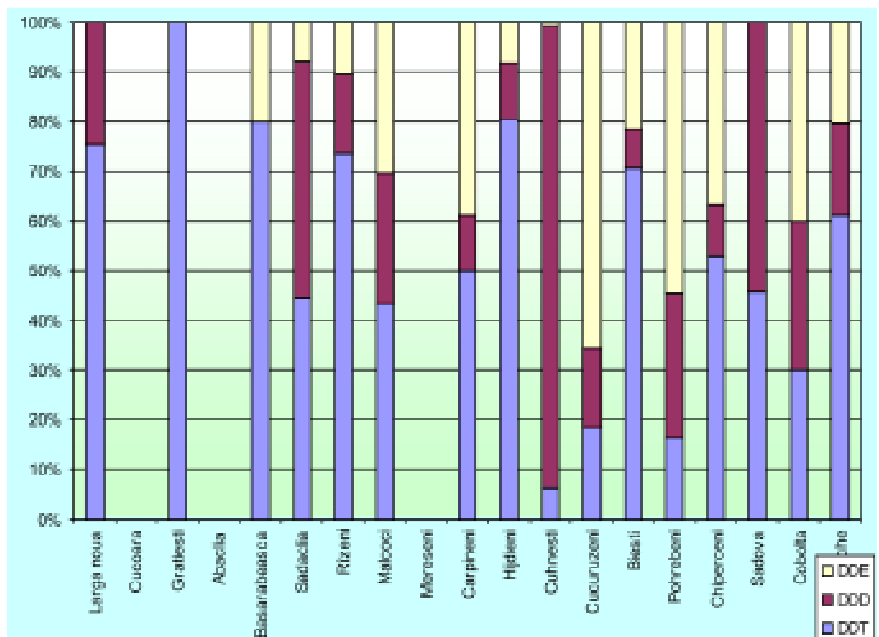


Figura 7. Distribuția DDT-ului în solurile agricole de lângă depozitele de stocare a pesticidelor (100-300m de la depozit)

Tabelul 1

Concentrațiile pesticidelor organoclorurate în stratul de suprafață al solului (0- 100 m de la depozit)

Nr. crt.	Parametri analitici (mg/kg)									
	Raionul	Satul	DDT	DDD	DDE	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	HCB	Heptaclor
1	Cahul	Larga Nouă	0,659	0,037	0,558	68,43	20,94	4,27	ND	0,007
2	Cahul	Cucoara	0,0036	0,007	0,003	0,003	0,0096	0,0016	ND	0,0073
3	Criuleni	Grătiești	ND	1,486	29,81	67,349	15,969	2087,941	ND	ND
4	Basarabasca	Abaclia	13,595	16,22	0,385	0,07	0,13	0,03	ND	0,63
5	Basarabasca	Basarabasca	0,073	0,02	0,0075	0,0015	0,0465	0,03	ND	0,02
6	Basarabasca	Sadaclia	0,047	0,035	0,023	0,004	0,078	0,0035	ND	0,0138
7	Ialoveni	Rîzeni	0,003	0,001	0,0015	ND	0,012	0,0009	ND	0,0025
8	Ialoveni	Malcoci	0,016	0,028	0,012	0,0002	0,031	0,0015	ND	0,005
9	Hîncești	Mereșeni	0,044	0,024	0,01	0,006	0,229	0,0035	ND	0,0093
10	Hîncești	Cărpineni	0,068	0,02	0,015	0,0013	0,46	0,0022	ND	0,005
11	Glodeni	Hîjdieni	0,006	0,0023	0,002	0,0006	0,01	0,012	ND	0,006
12	Glodeni	Cuhnești	0,003	0,0035	21,63	0,0003	0,01	0,0028	ND	0,005
13	Orhei	Cucuruzeni	42,587	41,791	12,451	1170,647	239,552	164,179	0,545	ND
14	Orhei	Biești	2,192	0,288	3,487	0,425	0,386	0,09	ND	ND
15	Orhei	Pohrebene	77,437	34,573	1,256	4,221	1,985	18,379	0,105	ND
16	Orhei	Chipercheni	0,347	0,037	0,068	0,207	0,034	0,052	ND	ND
17	Strășeni	Sadova	0,0183	0,0145	0,552	ND	0,068	0,125	0,0195	ND
18	Sîngerei	Cubolta	0,002	0,004	0,0015	0,001	0,0295	0,01	ND	0,0085
19	Sîngerei	Dobrogea Veche	0,003	0,002	0,001	ND	0,0018	0,0075	ND	0,0066

Tabelul 2

Concentrațiile pesticidelor organoclorurate în solurile agricole (100 -300 m de la depozit)

Nr. crt.	Parametri analitici (mg/kg)									
	Raionul	Satul	DDT	DDD	DDE	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	HCB	Heptaclor
1	Cahul	Larga Nouă	0,518	0,167	0,001	ND	0,01	0,0004	ND	0,003
2	Cahul	Cucoara	ND	ND	ND	ND	0,003	0,0003	ND	0,004
3	Criuleni	Grătiești	0,063	ND	ND	0,044	2,317	2,134	ND	ND
4	Basarabasca	Abaclia	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	Basarabasca	Basarabasca	0,004	ND	0,001	0,0006	0,005	0,009	ND	0,0018
6	Basarabasca	Sadaclia	0,141	0,15	0,025	0,02	0,008	0,003	ND	0,026
7	Ialoveni	Răzeni	0,014	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001	ND	0,009
8	Ialoveni	Malcoci	0,001	0,0006	0,0007	ND	0,004	0,002	ND	0,003
9	Hîncești	Mereșeni	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10	Hîncești	Cărpineni	0,009	0,002	0,007	ND	0,005	0,001	ND	0,007
11	Glodeni	Hîjdieni	0,007	0,001	0,0007	0,0007	0,004	0,002	ND	0,003
12	Glodeni	Cuhnești	0,0045	0,065	0,0005	ND	0,009	0,0035	ND	0,005
13	Orhei	Cucuruzeni	0,165	0,145	0,588	0,114	0,67	ND	ND	ND
14	Orhei	Biești	0,108	0,012	0,033	0,1	ND	ND	ND	ND
15	Orhei	Pohrebene	0,141	0,25	0,47	0,55	0,27	ND	ND	ND
16	Orhei	Chipercheni	0,503	0,096	0,349	0,113	0,142	ND	ND	ND
17	Strășeni	Sadova	0,011	0,013	ND	ND	ND	0,031	ND	ND
18	Sîngerei	Cubolta	0,0003	0,0003	0,0004	ND	0,01	0,003	ND	0,003
19	Sîngerei	Dobrogea Veche	0,003	0,0009	0,001	0,0006	0,01	0,003	ND	0,0058

suprafață denotă că DDT-ul și DDE-ul se conțineau în 93 și, respectiv, 100% de mostre analizate, DDD-ul a fost stabilit în aproximativ 80% de cazuri. În ceea ce privește hexaclorciclohexanul (HCH), au fost depistați cei trei izomeri (α -HCH, β -HCH, γ -HCH). Izomerul β a fost găsit în cea mai mare parte de eșantioane (94%), iar izomerul γ în 92% din mostre. Izomerul α se conținea doar în 44% din probele de sol colectate în jurul depozitelor. În 27 mostre de sol a fost depistat heptaclorul

(94%). Mostrele de sol de la suprafață conțineau preparate organoclorurate în limitele : DDT 0,0001-26,99; DDD 0,001-32,22; DDE 0,0005-0,74; izomerii α -HCH - 0-0,07; β -HCH - 0,001-0,18; γ -HCH - 0,0006- 0,03 mg/kg.

S-a stabilit că peste 96% din eșantioanele de sol agricol conțineau metabolitul DDE, în 89% de cazuri s-a depistat DDT-ul și doar în 81% eșantioane - DDD. Prezența izomerilor HCH în solurile agricole nu a scăzut semnificativ, astfel cel mai

rar a fost întâlnit α -HCH (41%), iar γ -HCH și β -HCH în 100% de cazuri. Conținutul preparatelor organoclorurate determinate în aceste mostre a fost mai jos, cu o semnificație maximală a DDT- 0,35 mg/kg.

Concentrațiile compușilor organoclorurați în acest studiu sunt mult mai mici față de cele analizate în laboratorul CARSO. Valorile DDT-total în solurile din jurul depozitelor variază între 0,005-30,2 mg/kg, iar HCH-total se cuprind între 0,013-0,23 mg/kg (tabe-

lul 1). În solurile agricole sunt prezente doar reziduuri de DDT și HCH, astfel DDT-total variază între 0.001-0.898 mg/kg, iar HCH-total se cuprinde între 0.007-0.784 mg/kg.

În urma tratării rezultatelor obținute am putut constata depășiri ale CMA în solurile de suprafață din apropierea depozitelor (0-100m) pentru următoarele substanțe: DDT: 14% din mostre (10 ori), DDD : 8.3% din cazuri (12 ori), DDE-ul și heptaclorul doar într-un eșantion (7 ori și respectiv 12 ori). Pentru γ -HCH și α -HCH nu s-au constatat depășiri ale normelor. În solurile agricole doar în două eșantioane am găsit depășirea CMA: pentru DDT și DDD de 8.3 ori, celelalte molecule sunt sub formă de reziduuri (tabelul 2).

În scopul unei evaluări mai ample a poluării solului din jurul depozitelor de pesticide inutilizabile, în laboratorul CNȘPMP s-au efectuat dozări ale unor pesticide din grupele: di-și tio-carbamate, simtriazine, compușii cuprului, clorfenoxi. Rezultatele au arătat prezența unei concentrații destul de mari de compuși de cupru (fungicizi).

Recomandări

Rezultatele cercetărilor efectuate denotă că elementul cel mai important care contribuie la poluarea cronică a solurilor și dispersarea lor în mediul înconjurător sunt vechile depozite de stocare a produșilor chimici. Pentru a reduce riscul poluării, este necesar de a gestiona corect siturile care nu corespund normelor sanitaro-igienice și care sunt abandonate sau distruse.

Este indispensabilă neutralizarea (arderea completă sau înhumarea) deșeurilor de produse chimice perimate de pe situri. Piatra de la construcțiile abandonate și ruinate trebuie evacuată și neutralizată prin ardere completă în cuptoare speciale. Solurile poluate trebuie depoluate, pentru a fi reutilizate ulterior în scopuri agricole fără risc

pentru mediul înconjurător.

O metodă eficientă de remediere a solurilor ușor aplicată „în situ”, economic rentabilă este «landfarming». Landfarmingul este o metodă de bioremediere a solurilor agricole poluate cu produși petrolieri, uleiuri și pesticide. Se știe că solurile conțin o gamă largă de diverse microorganisme: bacterii, alge, fungi, protozoare, actinomicete. În solurile supuse landfarmingului aceste organisme se dezvoltă aerob și participă la degradarea poluanților. Metoda prevede excavarea solurilor din zona poluată și aplicarea lor într-un strat subțire (30 cm) pe un teren special amenajat cu o suprafață de aproximativ 2 ha (figura 8). De obicei, terenurile pentru landfarming sunt amplasate aproape de siturile contaminate, pentru a evita transportarea la distanțe a cantităților mari de sol.

Pentru ca procesul de „landfarming” să fie eficient, trebuie studiați și reglați mai mulți parametri:

1. Caracteristica solului

1.1 pH-ul solului: pentru ca microorganismele să se dezvolte bine și ca procesul să fie eficient ar fi bine de menținut pH ul între 6-8 (Philips et al., 2005).

1.2 Densitatea populației: înainte de a demara procesul „landfarming” se analizează tipul florei din sol și abundența ei. Buna alegere a florei bacteriene va conduce la o eficacitate înaltă a procesului. Literatura de specialitate arată că unele microorganisme și fungi pot participa la degradarea DDT-ului și HCH-ului (Aislabie, 1997, Foght et al., 2001). Luând în considerare rezultatele analizei chimice a reziduurilor de pesticide din sol menționate mai sus, degradarea pesticidelor organoclorurate cu ajutorul fungilor în condițiile conținutului înalt de fungicide trebuie total evitată pentru a avea un proces de bioremediere activ. Așadar, în

urma studierii literaturii de specialitate cu privire la degradarea DDT-ului și HCH-ului, am putut determina o serie de microorganisme care pot participa la descompunerea parțială sau completă a DDT-ului și HCH-ului (Foght et al., 2001, Philips et al., 2005, Kuritz et al., 1995, Tu, 1976, Katayama, et al., 1993). De exemplu, bacillus sp. poate participa la declorurarea lindanului în condiții aerobe, dar totodată și a DDT-ului, însă, alte microorganisme pot descompune doar una din molecule. Astfel, în tabelul 3 am menționat o gamă de microorganisme care sunt capabile de a descompune ambele molecule și pot fi utilizate în cazul nostru. Pentru ca procesul de remediere să fie eficient, este necesar ca densitatea populației bacteriene alese să fie între 10^4 - 10^7 UFC/g sol (www.epa.gov/OUST/pubs/tum_ch5.pdf). Analiza solului efectuată de cercetători arată că în special cernoziomurile conțin în stratul superficial (0-25 cm) între 3.10^6 - $4.5.10^6$ UCF.g sol (Ministerul Agriculturii et al., 1984). În cazul aplicării metodei de remediere va trebui să efectuăm un control periodic pentru a avea o populație de bacterii constantă.

1.3 Microorganismele au nevoie de umiditate pentru ca să se înmulțească și să se dezvolte. Excesul de umiditate împiedică mișcarea aerului prin sol care este vital pentru procesul metabolic aerob al bacteriilor. Ideal ar fi ca umiditatea solului să fie între 40-85% (www.epa.gov/OUST/pubs/tum_ch5.pdf). Conform datelor din literatura de specialitate, precipitațiile medii anuale în Republica Moldova sunt de 75-80% în perioada caldă și 20-25% în perioade rece (Ministerul Agriculturii et al., 1984). Astfel, pentru perioadele secetoase ale anului (iulie-august) trebuie de prevăzut stropirea periodică a solului.

1.4 Temperatura favorabilă pentru activitatea microorganismelor și degradarea pes-

Tabelul 3

Descompunerea DDT-ului și HCH-ului prin acțiunea florei bacteriene

Microorganisme	Mecanismul degradării	Referințe
Bacillus sp	Declorinarea DDT	Katayama and al., (1993)
Bacillus sp.	Declorinarea (γ -HCH)	Yule and al., (1967)
Pseudomonas sp	Declorinarea DDT	Subba-Rao and Alexander, (1977)
Pseudomonas sp.	Declorinarea (γ -HCH)	Tu CM (1976)
Pseudomonas sp	Mineralisation (α -, β -, γ -HCH) Declorinarea (δ -HCH)	Sahu and al., (1992, 1995)
Pseudomonas sp.	Declorinarea (γ -HCH)	Nawab and al., (2003)
Cianobacteria	Declorinarea DDT	Megharaj and al., (2000)
Cianobacteria : Anabaena sp.	Declorinarea (γ -HCH)	Kuritz and Wolk, (1995)

CONCLUZII

Rezultatele obținute denotă că problema poluării solurilor cu pesticide organoclorurate pune sub risc sănătatea populației rurale. Alte studii efectuate în Republica Moldova (Raport național 2003, Tăriță, 1998) ne-au confirmat că solurile rămân matricea cea mai mult supusă poluării cu POC, precum și gazda cea mai favorabilă pentru conservarea lor: procentul mare de materie organică în cernoziomuri reține moleculele hidrofobe de pesticide. Cu toate că concentrațiile obținute în urma analizelor sunt diferite (laboratoare diferite, norme analitice diferite, puncte de colectare diferite), putem evidenția următoarele:

1. Cele mai mari concentrații de pesticide sunt în raza depozitelor de stocare (0-100m), iar cu îndepărtarea de ele, concentrațiile se micșorează semnificativ (100-1000 de ori).

2. Cel mai frecvent în eșantioanele de sol s-a depistat DDT-ul cu metaboliții săi, urmat de HCH cu izomerii α , β și γ . Mult mai rar a fost întâlnit heptaclorul și hexaclorbenzenul.

3. Comparând rezultatele obținute în diferite regiuni ale țării (centru, nord, sud), am observat că solurile din sudul și centrul țării sunt mult mai poluate. Acest lucru este explicat prin modul de exploatare a terenurilor agricole în aceste regiuni: solurile sunt mult mai fertile și condițiile climaterice mult mai favorabile pentru creșterea diferitelor varietăți de culturi.

4. În rezultatul stabilirii gradului de poluare a solurilor Moldovei cu pesticide organoclorurate, urmează efectuarea unui pas important pentru reducerea concentrațiilor și anume reabilitarea lor prin bioremediere. În acest sens propunem folosirea metodei «landfarming», care este ușor aplicată în calitate de construcție, instalarea și întreținerea este puțin costisitoare, iar randamentul poate fi destul de mare.

BIBLIOGRAFIE

1. Dikshith, T.S.S., (1991). "Toxicology of pesticides in animals", India.
2. Katayama, A., Fijimuran Y., and Kuxatsuka, S., (1993). "Microbial degradation of DDT at extremely low concentrations", *Pesticide Science* 18: 353-359.
3. Kuritz, T. & Wolk, C.P., (1995). "Use of filamentous cyanobacteria for

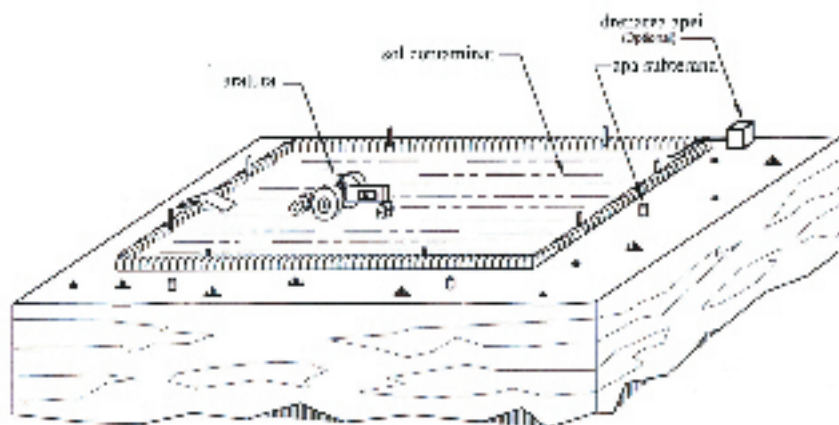


Figura 8. Model de landfarming clasic

ficidelor este între 10-45°C. Cele mai bune rezultate se obțin la t. 36-38°C. Philips et al., 2005 arată că lindanul se degradează la temperatura de 37-38°C. La o temperatură mai înaltă de 40°C procesul încetinește. De asemenea, în timpul sezonului rece, când temperaturile scad mult, procesul de degradare poate fi mult mai lent. Temperaturile medii în Moldova sunt de 7.7-9.9°C, pentru nordul țării, 9.0-9.5 °C pentru centru și de 9.5-10°C pentru sudul țării. Temperaturile medii pentru perioada caldă în Moldova sunt de 19.5-22.0°C (Hidrometeo, 2005). Cel mai convenabil ar fi de aplicat acest proces în centrul sau în sudul țării, pentru a avea temperaturi favorabile în vederea dezvoltării microflorei pe parcursul anului.

1.5 Microorganismele au nevoie de substanțe nutritive pentru dezvoltarea lor. Raportul tipic de substanțe nutritive C_{org}, N, P trebuie să fie de 100:10:1 și 100:10:0.5. Conținutul mare de carbon organic sporește activitatea microbială, mărind șansele de biodegradare a poluanților. Solurile de tip cernoziom au un procent mare de humus (Ursu et Sinchevich, 1988), ceea ce denotă și un conținut posibil mai mare de poluanți (moleculele de pesticide sunt lipofile și sunt ușor încorporate în materia organică).

1.6 Textura (granulometria, conținutul de argilă, porozitatea, permeabilitatea) solului are un rol important în difuzia și mișcarea oxigenului prin porii solului. Acești parametri îi vom studia atunci când va fi ales situl de aplicare a bioremedierii.

2. Caracteristica poluanților: volatilitatea, structura chimică a compușilor, concentrațiile, toxicitatea pentru microorganismele, sunt parametri care pot modifica derularea procesului de biodegradare. În cazul nostru, moleculele nu sunt foarte volatile ($1,9 \times 10^{-7}$

mm Hg, pentru DDT și $9,4 \times 10^{-6}$ mm Hg pentru Lindane) și nu riscăm să pierdem poluanții. Însă, concentrațiile foarte mari de pesticide pot fi toxice pentru microorganismele. În acest caz va trebui să amestecăm solul poluat cu o cantitate anumită de sol nepoluat, pentru a micșora concentrațiile de pesticide până la 50 mg/kg (Philips et al., 2005). Microorganismele vor putea degrada mai ușor acest nivel de concentrații.

3. Condițiile climaterice: Eficacitatea procesului de bioremediere poate fi influențată mult de temperatura aerului, precipitațiile atmosferice, vânt. Cu regret, acești parametri sunt mai greu de controlat și modelat.

Costurile asociate cu landfarming conform literaturii de specialitate variază între 10-100 \$ pentru S.U.A (Line et al., 1996). În cazul aplicării acestui proces în Moldova estimările efectuate arată că prețul poate fi foarte convenabil.



biodegradation of organic pollutants". Applied Environmental Microbiology 61:234-238.

4. Megharaj, M., Kentachote, D., Singleton, I., and Naidu, R., (2000). "Effects of long term contamination of DDT on soil microflora with special reference to soil algae and algal transformation of DDT". Environmental Pollution 109:35-42.

5. Metcalf, R.L., (1955). "Organic insecticides, their chemistry and mode of action". New York, Interscience.

6. Nawab, A., Aleem, A., & Malik, A. (2003). "Determination of organochlorine pesticides in agricultural soils with special reference to γ -HCH degradation by Pseudomonas strains". Biores. Technology 88: 41-46.

7. Sahu, S.K., Patnaik, K.K., Bhuyan, S., Sreedharan, B., Kurihara, N., Adhya, T.K. & Sethunathan, N., (1995): "Mineralisation of α -, γ -, and β -isomers of hexachlorocyclohexane by a soil bacterium under aerobic conditions". Journal of Agricultural and Food Chemistry 43: 833-837.

8. Subba-Rao, R. V. and Alexander, M., (1977). "Cometabolism of products of 1,1,1-trichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl) ethane (DDT) by Pseudomonas putida". Journal of Agricultural and Food Chemistry 25: 855-858.

9. Tu, C.M., (1976). "Utilisation and degradation of lindane by soil microorganisms". Archives of Microbiology 108: 259-263.

10. Yule, W.N., Chiba, M., & Morely, H.V., (1967). "Fate of insecticides residues. Decomposition of lindane in soil". Journal of Agricultural and Food Chemistry 15: 1000-1004.

11. Zhu, Y., Liu, H., Zhiqun X, Cheng H, Xu.X., (2005). "Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) on soils from outskirts of Beijing", China. Chemosphere 60:770-778.

12. Wu, W.Z., Xu, Y., Schramm, K.W., Kettrup, A., (1997). "Study of sorption, biodegradation and isomerisation of HCH in simulated sediment/water system". Chemosphere 35: 1887-1894;

13. IARC, 1974. International agency for research on cancer monographs on the evaluation of carcinogenic risk, WHO vol. 5.

14. Manz, M., Wezel, K.-D., Dietze, U., Schürmann, (2001). "Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany". The science of Total Environment 277: 187-198.

15. Li, Y.F., Bidleman, T.F., Barrie, L.A., McConnell, L.L., (1998a). "Global hexachlorocyclohexane use trends and their impact on the arctic atmospheric environment. Geophysical". Research Letters 25: 3525-3533.

16. Barber, J.L., Sweetman, A.J., Wijk, D.V., Jones, K.C., (2005). "Hexachlorobenzene in the global environment: emissions, levels, distribution, trends and processes". Science of the Total Environment, 349: 1-44.

17. Kaloyanova, Fina P. and El Batavi, Mostafa A., 1991. Human Toxicology of Pesticides. CRC Press, Boca Raton, 77-86.

18. Philips, T., Seech, A.G., Lee, H., Trevors, J.T., 2005. "Biodegradation of hexachlorocyclohexane (HCH) by microorganisms". Biodegradation 16: 363-392.

19. Foght, J., April, T., Biggar, K., Aislabie, J., 2001. "Bioremediation of DDT-Contaminated Soils: A review". Bioremediation Journal 5(3): 225-246.

20. Aislabie, J.M., Richards, N.K., Boul, H.L., 1997. "Microbial degradation of DDT and its residues-a review". New Zealand Journal of Agricultural Research 40: 269-282.

21. Raport Național, 2003, Starea mediului înconjurător în Republica Moldova. p.55-57.

22. Tărăța, A., 1998, "Distribuirea substanțelor organohalogenate și a metalelor grele prioritare în solurile Republicii Moldova", Teza de doctor în științe biologice.

23. Raport regional, 2002, GEF-UNEP, p. 26.

24. Ramade, F., 1995, Eléments d'écologie appliquée, p. 193-223.

25. Miroux, I., 1985. "Devenir des pesticides dans l'environnement aspect écotoxicologique". Thèse, Université de Lille II.

26. Li, Y.F., Zhulidov, A.V., Robarts, R.D., Korotova, L.G., (2004). Hexachlorocyclohexane use in the Former Soviet Union. Archives of environmental contamination and toxicology 48:10-15.

27. www.epa.gov/OUST/pubs/tum_ch5.pdf - Chapter V Landfarming.

28. Sursa Hidrometeo, Republica Moldova, 2005.

29. Ursu, A.F., Sinchevich, Z.A., 1988, "Ohrana pochr".

30. Ministerul Agriculturii, Centrul de cercetare al Institutului de Pedologie și Agrochimie „N. Dimo”, 1984, "Ohrana pochr", tom 1.

31. Line, M.A., Garland, C.D., Crowley, M., 1996, Evaluation of landfarm remediation of hydrocarbon-contaminated soil at the Inveresk railway, Launceston, Australia. Waste Management vol. 16, No. 7, 565-570.

