

Accumulation de produits organiques persistants dans les chaînes trophiques

D. Lambelet*, L. Juc**

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

**Université Lyon 1, France

Pour tout contact : d_lambelet@hotmail.com / ljuc@univ-lyon1.fr

Résumé

Des produits organiques persistants (POP) comme le HCB, le DDT et ses métabolites et le HCH et ses isomères ont été mis en évidence et caractérisés dans des échantillons de céréales, de crèmes et d'œufs prélevés en République de Moldavie. Nous avons étudié des céréales cultivées sur des sols agricoles à proximité des entrepôts de stockage de POP. Les résultats obtenus dans les échantillons de céréales montrent une contamination par le DDT et le HCH avec une prépondérance de DDE, α -HCH et β -HCH. Les échantillons de crèmes et d'œufs contiennent des concentrations de pesticides organochlorés assez élevées. De légers dépassements de la norme ont été constatés pour le DDT-total dans 9 % d'échantillons de crèmes. Nous avons constaté des dépassements des normes pour le β -HCH dans 40 % d'échantillons d'œufs et dans 36 % d'échantillons pour le DDT-total. Les études effectuées ont montré que certains pesticides organiques de synthèse sont très rémanents et qu'ils continuent à s'accumuler dans différents composants de l'environnement après l'interdiction de leur usage. Les phénomènes de transfert et de concentration des polluants rémanents dans les chaînes trophiques constituent un facteur de risque important.

Mots clés : produits organiques persistants (POP), chaînes trophiques

Introduction

Les pesticides organochlorés (POC) peuvent se propager dans l'environnement et contaminer différentes matrices. Dans un article précédant, nous avons montré l'importance de ce phénomène en Moldavie (D. Lambelet, D. Juc, 2009). La détermination des POP dans divers milieux, tels les aliments, est présentée après les années 1960 (Duggan et al., 1966, Nash and Woolson, 1967, WHO, 1972, Cornelius, 1970 [2,4]). La pollution peut être liée à la production, au stockage des produits chimiques concernés, à leur application et au processus de transport naturel des polluants. L'étude du devenir des POP est très importante, car cela permet d'effectuer des estimations de risques à long terme liés à l'accumulation de ces polluants dans l'environnement pour ce qui concerne la qualité des produits alimentaires. Le sol reste un milieu très important pour le transfert de pesticides dans les chaînes alimentaires.

Ainsi, des résidus de POP sont trouvés dans les racines des espèces végétales qui font partie du régime alimentaire quotidien (Lichtenstein, 1959, De Vos et al., 1984, Lazaro et al., 1996, Lazaro et al., 1997, Adeyeye et Osibanjo, 1999, Falco et al., 2004, Barriada-Pereira et al., 2005, Battu et al., 2005, Zohair et al., 2006, Darnerud et al., 2006, Bai et al., 2006). Les céréales sont des produits végétaux qui servent à la préparation de différents produits destinés à la consommation du bétail et de l'homme. Des études effectuées dans plusieurs pays ont montré que les POP sont présents à l'état de traces dans les céréales (le blé, le maïs, le tournesol), car celles-ci ont une grande teneur en matière grasse. Les POP peuvent migrer plus loin dans d'autres systèmes et s'accumuler à la fin de la chaîne : fruits-homme ; légumes-homme, céréales-homme, végétaux-bétail-lait/viande-homme, sédiments-poissons-homme, végétaux-volaille-œufs-homme etc., (Bro-Rasmussen, 1996, Mackay et Fraser, 2000, Kan et Meijer, 2007). Plus la chaîne est longue, plus l'accumulation est forte. Une fois l'insecticide appliqué sur une plante ou sur le sol, il va vite se transporter dans ces systèmes et l'acheminement sera favorisé par la matière grasse contenue dans les différentes matrices. Le DDT avec ses métabolites, le HCH et le HCB sont détectés dans les aliments dans tous les pays du monde et c'est d'ailleurs probablement la principale voie d'exposition de la population.

La lipophilie des insecticides chlorés favorise la bioaccumulation dans les chaînes trophiques, ce qui a entraîné une forte contamination des chaînes alimentaires de l'homme. Les produits chimiques qui ont pénétré dans les végétaux seront transportés et vont arriver dans l'organisme des animaux (volaille, bétail etc.), ensuite les produits toxiques vont passer très vite dans les œufs et dans le lait (figure 1). Puisque le lait et les produits d'origine animale sont les plus susceptibles d'accumuler les insecticides, l'homme est particulièrement exposé, car il se trouve au bout d'un grand nombre de chaînes.

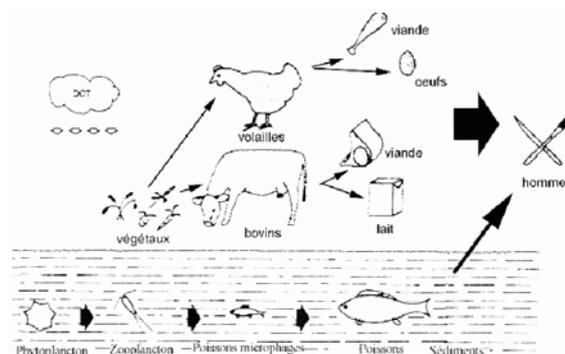


Figure 1 : Modèle de transfert de pesticides

Les différentes recherches sur produits alimentaires (lait, fromage, beurre, œufs, viande), ont montré que le p,p'-DDE, le β -HCH et le lindane sont les résidus les plus fréquemment mesurés et à des taux plus importants que les autres insecticides (Kan, 1978, Losada et al., 1996, Mallatu et al., 1997, Waliszewski et al., 1997, Martinez et al., 1997, Furusawa and Morita, 2001, John et al., 2001, Battu et al., 2004, Battu et al., 2005).

Matériel et méthodes

Prélèvements de céréales

Des espèces comme du maïs, du tournesol, du blé, ont été collectées dans les zones Chiperceni, Biesti, Pohrebeni, Cucuruzeni, Larga Noua, Gratiesti et Sadova. Quatre ou cinq échantillons de chaque variété ont été prélevés sur les sols agricoles que nous avons analysés. Seules les parties consommables ont été collectées. Des produits alimentaires d'origine animale (crème et œufs) ont été étudiés dans les zones Cucuruzeni, Pohrebeni, Gratiesti, Larga Noua et Sadova. Ils ont été transportés dans des valises frigorifiques et gardés au froid (-16 °C) dans le laboratoire jusqu'au moment de l'analyse.

Prétraitement

Les œufs ont été lyophilisés pour éliminer l'eau.

Extraction

Pour extraire les POP des produits agricoles et des œufs, nous avons appliqué l'extraction liquide-solide. Dans un extracteur de type BUCHI, nous avons placé nos cartouches avec l'échantillon prétraité. L'extraction a été réalisée avec de l'éther de pétrole. L'extraction liquide/liquide (diéthylether/éther de pétrole) a été employée pour extraire les POP des crèmes. Le principe est la séparation des deux phases : POC + matière grasse (MG) de la phase aqueuse. Ensuite, l'extrait est concentré par évaporation des solvants.

Purification

En ce qui concerne les échantillons d'œufs, de poissons et de produits agricoles, nous avons récupéré les extraits de POP avec la matière grasse (MG) et nous les avons purifiés. Une première purification a été réalisée par chromatographie par perméation de gel (CPG). Une deuxième purification sur colonne de silice a été réalisée afin de démontrer l'absence de la MG.

Analyse instrumentale

Les résidus de POP dans les produits alimentaires gras sont séparés et quantifiés par la chromatographie en phase gazeuse, avec un détecteur à capture d'électrons (CG/ECD), suivie par une analyse finale en spectrométrie de masse. Nous avons recherché le DDT et ses métabolites (DDD et DDE), l'hexachlorobenzène (HCB), hexachlorocyclohexane (HCH) et ses isomères (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH).

A chaque séquence analytique, un étalonnage a été effectué, les calculs des concentrations étant réalisés par un étalonnage externe. Les concentrations exactes des polluants ont été calculées en fonction de la droite de l'étalonnage de la séquence. La concentration obtenue en pg/ μ l est ramenée ensuite à des μ g/kg de matière grasse (MG) et de produit brut (PB) en fonction du pourcentage de la matière grasse dans l'échantillon.

Appareillage

Nous avons utilisés deux appareils : le premier étant Agilent n° 6890N équipé d'un détecteur à capture d'électrons (ECD) avec une colonne HP5ms (longueur 30 m, diamètre intérieur 0,25 mm, film 0,25 μ m). Le volume d'injection est de 1 μ l. Le deuxième appareil (le couplage GC-MS) était de marque Agilent n° 6890N avec détection par spectrométrie de masse. L'appareil est outillé avec une colonne HP5ms (longueur 30 m, diamètre intérieur 0,25 mm, film 0,25 μ m).

Molécules recherchées

Dans notre étude nous avons recherché 28 molécules : alachlore, aldrine, α -chlordane, χ -chlordane, o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, dicofole, dieldrine, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, endosulfane sulfate, α -endosulfane, β -endosulfane, heptachlore, heptachlore epoxide, isodrine, methoxychlore, nitrophenol, nonachlore trans, oxychlordane, HCB. Dans tous les échantillons, les molécules le plus souvent trouvées ont été : o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, HCB. Seules ces molécules sont présentées dans les résultats.

Résultats

Produits agricoles

Nous avons réalisé des analyses dans 12 échantillons de produits agricoles cultivés sur les champs agricoles situés à proximité de dépôts de stockage de produits chimiques. Parmi ces échantillons, nous avons 67 % d'échantillons de produits qui contiennent de la matière grasse (maïs, tournesol, blé) et 33 % d'échantillons qui ne contiennent pas de matière grasse (oignons, tomates et raisins). Les POP ont été déterminés seulement dans les produits agricoles contenant de la matière grasse soit dans 28 % d'échantillons étudiés. Le DDT-total et HCH-total ont été trouvés dans 50 % d'échantillons (tableau 1). Nous avons relevé le o,p'-DDT, δ -HCH et le HCB dans 16,7 % d'échantillons analysés (tableau 1). Le p,p'-DDT, o,p'-DDD et le α -HCH ont été constatés dans 25 % d'échantillons de produits agricoles. Le p,p'-DDE, le α -HCH et β -HCH ont été trouvés dans la moitié des échantillons (50 %). Nous avons identifié une abondance de pesticides dans les produits des sites Biesti, Pohrebeni et Gratiesti (figure 2).

Les concentrations d'o,p'DDT et du p,p'DDT varient entre 0,08 µg.kg⁻¹ PB et 0,99 µg.kg⁻¹ PB et 0,13 µg.kg⁻¹ PB et 1,04 µg.kg⁻¹ PB respectivement (tableau 1). L'o,p'DDT et le p,p'DDT atteignent des concentrations élevées dans les échantillons de maïs de Chiperceni et Pohrebeni (environ 1,0 µg.kg⁻¹). Des valeurs assez élevées de p,p'DDE ont été révélées dans les céréales de Chiperceni, Biesti, Larga Noua et Gratiesti (figure 2). Les teneurs de HCH-total sont plus élevées que celles de DDT-total. Nous avons trouvé une moyenne de α-HCH de 7,11 mg.kg⁻¹ (tableau 2). Dans la figure 3, nous avons représenté la variation des concentrations du HCH-total dans les produits agricoles. Nous avons trouvé que les céréales de Biesti, Pohrebeni et Cucuruzeni contiennent les plus grandes concentrations d'α-HCH. Des concentrations de γ-HCH d'environ 4 µg.kg⁻¹ ont été déterminées dans le tournesol de Cucuruzeni. Le HCB a été déterminé seulement dans le maïs de Pohrebeni et Chiperceni (tableau 2).

Figure 2 : Variation des concentrations de DDT-total dans les produits agricoles

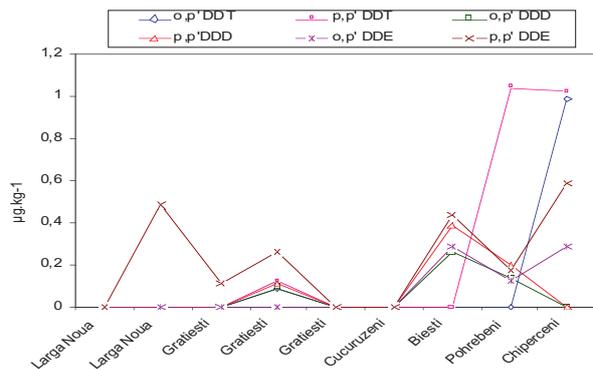
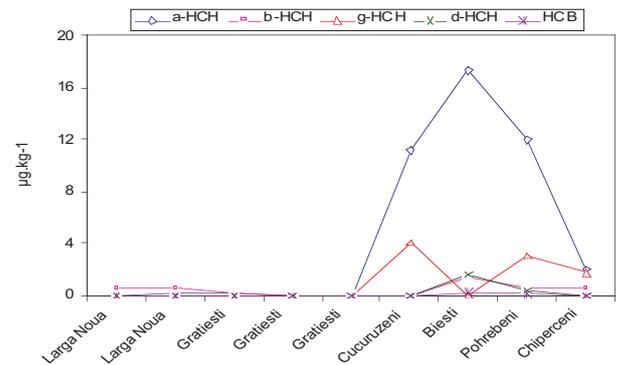


Figure 3 : Variation des concentrations de HCH-total dans les produits agricoles



Produits alimentaires

Oeufs

Des POP (DDT-total, HCH-total et HCB) ont été détectés dans la totalité des échantillons. Le DDT-total a été relevé dans 100 % d'échantillons d'œufs. Le p,p'DDE a été aussi constaté dans la totalité des échantillons (100 %). Les métabolites o,p'DDD et p,p'DDD ont été trouvés dans 33,30 % d'échantillons d'œufs et 66,70 % respectivement (tableau 1). Le HCH-total a été relevé dans 92 % d'échantillons étudiés (tableau 2). L'isomère bêta a été le plus fréquent isomère de HCH dans les échantillons d'œufs (87,50 %). Le HCB a été déterminé dans 83,3 % d'échantillons. Nous avons trouvé pour le DDT-total une moyenne de 40,02 ± 24,25 µg.kg⁻¹ PB et pour le HCH-total, une moyenne de 26,59 ± 30,32 µg.kg⁻¹ PB. Dans la figure 4, nous avons représenté la variation des concentrations de DDT-total dans les œufs de toutes les familles.

Tableau 1 : Détermination du DDT et de ses métabolites dans les chaînes trophiques (µg.kg⁻¹ PB)

Molécules		o,p' DDT	p,p' DDT	o,p' DDD	p,p' DDD	o,p' DDE	p,p' DDE	DDT-total
Min-max	PA	0,080-0,990	0,129-1,040	0,092-0,260	0,113-0,380	0,120-0,290	0,110-0,590	0,110-2,890
M ± σ		0,535	0,727	0,164	0,231	0,233	0,342	1,198
Min-max	OF	0,13-9,00	0,57-236,00	0,11-0,42	0,28-23,00	-	6,09-839,62	9,28-948,36
M ± σ		0,34 ± 0,13	5,10 ± 2,34	0,27 ± 0,092	6,86 ± 10,810	-	27,05 ± 22,94	40,02 ± 24,25
Min-max	CR	-	-	-	0,180-0,450	-	8,140-37,800	-
M ± σ		-	-	-	0,375 ± 0,095	-	25,550 ± 7,106	3,988 ± 10,797

Tableau 2 : Détermination du HCH, de ses isomères et de HCB dans les chaînes trophiques (µg.kg⁻¹ PB)

Molécules		α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	HCH-total	HCB
Min-max	PA	0,070-17,360	0,460-1,400	1,680-4,05	0,440-1,580	0,460-20,340	0,080-0,145
M ± σ		7,112	0,625	2,930	1,010	8,176	0,145
Min-max	OF	0,17-3,82	1,02-144,00	0,22-1,00	0,34-1,86	1,00-51,69	0,11-0,41
M ± σ		0,82 ± 0,82	14,22 ± 17,18	0,63 ± 0,34	0,96*	26,59 ± 30,32	0,28 ± 0,11
Min-max	CR	0,100-0,740	0,490-19,910	-	-	-	0,100-1,000
M ± σ		0,570 ± 0,210	3,973 ± 4,072	-	-	29,5912 ± 4,712	0,610 ± 0,246

Le graphique nous démontre une contamination importante de l'échantillon n° 8 avec p,p'DDE (839,62 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB) suivie d'une teneur de p,p'DDE de 452,00 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB dans l'échantillon n° 18. Nous avons déterminé des grandes concentrations de p,p'DDT (236,00 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB) dans l'échantillon d'œuf n° 18.

Dans la figure 5, nous avons représenté la variation de concentrations de HCH-total et de l'HCB. Le graphique met en évidence la concentration très élevée de β -HCH (144,00 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB), dans l'échantillon d'œuf n° 18.

Les échantillons n° 11-15 présentent des taux importants de HCH-total. Cette figure relève des concentrations élevées d' α -HCH dans les échantillons de Gratiesti avec une valeur maximale de 3,820 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB dans l'échantillon d'œuf n° 14. L'échantillon d'œuf n° 20 en provenance de Sadova contenait les plus importants taux de β -HCH qui dépassent 102,00 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB. Les concentrations de HCB varient entre 0,10 et 1,000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB, avec un maximum déterminé dans l'échantillon d'œuf n° 7 (1,12 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB).

Figure 4 : Variation du DDT-total dans les œufs

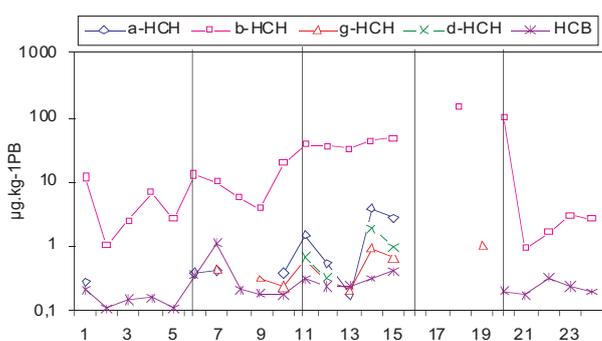
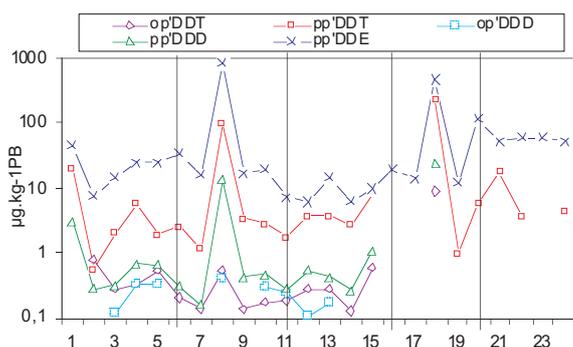


Figure 5 : Variation du HCH-total dans les œufs



1-5 : œufs de Cucuruzeni ; 6-10 : œufs de Pohrebni ; 11-15 : œufs de Gratiesti ; 16-19 : œufs de Larga Noua ; 20-24 : œufs de Sadova

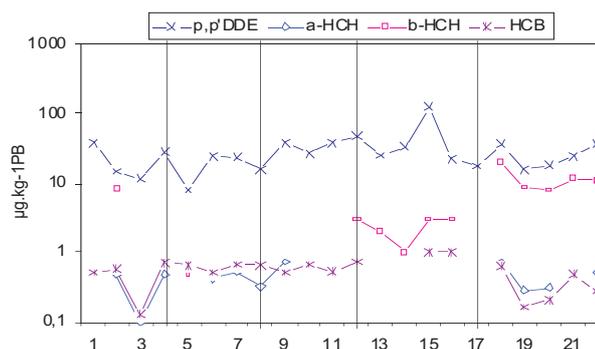
Crèmes

Les POP tels que DDT-total, HCH-total et HCB ont été détectés dans 28,50 % d'échantillons étudiés réalisés (tableau 1, 2). Nous avons identifié le p,p'DDT seulement dans 4,5 % d'échantillons de crèmes.

Le métabolite p,p'DDE a été trouvé dans la totalité des échantillons de crèmes. Le p,p'DDD a été détecté dans 13,6 % soit dans trois échantillons de crèmes. Le HCH-total a été relevé dans 81,8 % d'échantillons. Nous avons constaté que les isomères de HCH (α - et β -) étaient présents dans 50 % d'échantillons de crèmes. L'isomère gamma n'a pas été identifié dans cette étude, en revanche le HCB a été relevé dans un grand nombre de crèmes soit dans 86,4 % d'échantillons. Nous avons constaté que les plus grandes teneurs correspondent au DDT-total qui est constitué seulement du composé p,p'DDE, sauf quelques exceptions (tableau 1). La concentration moyenne de p,p'DDE est de 37,03 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB. Les valeurs de p,p'DDE varient entre 8,14 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB et 37,80 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB. La concentration moyenne de DDT-total sur la totalité des échantillons de crèmes est de $26,53 \pm 10,80$ $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB (tableau 1). La concentration moyenne de HCH-total dans les crèmes était de $6,58 \pm 4,71$ $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB (tableau 2).

Dans la figure 6, nous avons présenté les variations des concentrations des POP dans les crèmes des cinq sites étudiés. Nous avons constaté que le taux le plus élevé de p,p'DDE est déterminé dans l'échantillon de crème n° 3 de Larga Noua (124,00 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB) et de β -HCH, dans l'échantillon de crème n° 1 de Sadova (19,91 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB). Nous avons trouvé des résidus de p,p'DDD dans les crèmes de Pohrebni (0,18 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB) et de Sadova (0,45 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB et 0,18 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB). Dans l'échantillon de crème n° 5 de Sadova, nous avons déterminé des résidus de p,p'DDT d'environ 0,73 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB. En ce que concernent les valeurs de α -HCH et de HCB, elles sont $\leq 1,00$ $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PB. Nous avons constaté que les crèmes du site de Gratiesti contiennent les concentrations plus élevées en p,p'DDE.

Figure 6 : Variation de concentrations des POC dans les crèmes



1-4 : crèmes de Cucuruzeni ; 5-8 : crèmes de Pohrebni ; 9-12 : crèmes Gratiesti ; 13-17 : crèmes de Larga Noua ; 18-22 : crèmes de Sadova

Discussion

On peut constater que les concentrations des POP dépassent les limites maximales de résidus pour l' α -HCH (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) dans 25 % des échantillons. Dans le maïs de Biesti, le α -HCH excède de 1,7 fois les normes et dans le maïs Pohrebeni, de 1,2 fois. Dans le tournesol de Cucuruzeni, nous avons estimé que la concentration d' α -HCH dépasse très légèrement la norme. Les concentrations des POP obtenues dans les céréales sont plus élevées par rapport aux autres études. Par exemple, dans les études de Lazaro et al. 1996, le DDT-total et le lindane n'ont pas été trouvés, mais le HCB a été constaté à des concentrations qui varient entre 0,20 et 0,30 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Falco et al. 2004 ont trouvé que le HCB varie entre 0,002 et 0,026 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, une valeur beaucoup moins importante que celle que nous avons déterminée. Contrairement à nos études, Lazaro et al. 1996 et Falco et al. 2004 ont montré la présence de DDT dans certains légumes et fruits. Les valeurs que nous avons obtenues sont plus élevées que celles trouvées dans les produits céréaliers et les légumes en Espagne (Lazaro et al., 1997) et en Suède (Darnerud et al., 2006). Nos valeurs sont comparables à celles déterminées dans les céréales en Chine où le lindane a été constaté à un taux d'environ 1,1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Bai et al., 2006), et proches des concentrations de lindane (0,001-0,002 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) trouvées dans la période 1976-1978 en Allemagne (De Vos et al., 1984). Les concentrations de HCB que nous avons déterminées sont moins élevées que celles trouvées en Allemagne (0,0005-0,0009 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), (De Vos et al., 1984). La valeur de DDT-total est d'environ 4,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ dans les céréales et les légumes étudiés par Bai et al. (2006), une concentration plus élevée que celle relevée dans notre étude.

Nous avons évalué des dépassements des LMR dans 9 % d'échantillons de crèmes. L'excès a été constaté pour le DDT dans la crème n° 4 de Larga Noua où la valeur dépasse la norme 3,1 fois et dans la crème n° 4 de Gratiesti, dont la valeur trouvée excède la norme 1,2 fois. Nos prélèvements ont été réalisés de manière aléatoire, et il est possible que des teneurs aussi élevées existent dans d'autres crèmes. Les résidus des POP peuvent varier d'une famille à une autre, et elles peuvent varier selon les conditions de vie des animaux, le régime d'alimentation, l'exposition aux POP. En ce qui concerne les teneurs de POP dans les crèmes, nous avons trouvé une seule étude comparable (Stratulat et al., 2007). Les auteurs ont obtenu des résidus de HCH-total qui varient entre 0,600 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB et 4,000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB, valeurs proches des nôtres. En ce qui concerne le DDT-total, les concentrations déterminées dans nos études sont plus élevées par rapport à celles déterminées par Stratulat et al. (2007). Nous avons essayé de comparer nos résultats avec les teneurs en POP dans les laits, en transformant nos valeurs $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Produit Brut en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Matière Grasse.

Nous avons trouvé que le DDT-total dans nos crèmes est proche de valeurs trouvées dans les laits de certaines régions de Mexico où le DDT-total varie entre 0,068 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ et 0,224 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Waliszewski, et al., 1997) et au Penjab, (Inde), où le niveau de contamination avec du DDT-total varie entre 0,030 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ et 0,210 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Cheema et al., 2004). Le taux de DDT-total dans nos crèmes est plus élevé par rapport aux teneurs trouvées dans les laits de Grèce (Mallatou et al., 1997) et moins élevé par rapport aux concentrations déterminées dans les laits de différents pays d'Europe dans les années 1980, (DDT = 3,06 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Stijve, 1984). Les teneurs de HCH-total que nous avons déterminées sont moins importantes que celles trouvées par Waliszewski, et al. (1997) et Battu et al. (2004) et plus élevées que celles relevées par Mallatou et al. (1997). Nous avons identifié que les quantités de HCH-total dans nos crèmes sont semblables à celles trouvées dans les laits de certains pays européens pendant les années 1980 (HCH=1,48 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Stijve, 1984) et très proches de celles déterminées dans les laits de différentes régions de Roumanie pendant les années 1996-1997 (Covaci et al., 1999). Les résultats obtenus montrent que dans 36 % d'échantillons d'œufs analysés, des dépassements des LMR pour le DDT-total (LMR = 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB) sont constatés. Nous avons trouvé que les concentrations de DDT excèdent les LMR de 1,2 à 2,34 fois dans les échantillons de Sadova, 1,38 fois dans un échantillon d'œuf de Cucuruzeni, 19 fois dans un échantillon d'œuf de Pohrebeni, et 15 fois dans un échantillon d'œuf de Larga Noua. Nous avons constaté des dépassements des LMR pour le β -HCH (10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB) dans 40 % d'échantillons. Nous avons trouvé que tous les œufs de Gratiesti excèdent les normes de 3 à 4,8 fois. Un léger dépassement a été constaté dans l'œuf n° 1 de Cucuruzeni (1,1 fois). Les plus importants dépassements ont été relevés dans l'échantillon n° 3 de Larga Noua (14,4 fois) et dans l'œuf n° 1 de Sadova (10 fois). Les concentrations des POP contenues dans les œufs montrent des niveaux de contamination beaucoup plus élevés que dans les œufs de Suède (Darnerud et al., 2006) et d'Espagne (Lazaro et al., 1996, Falco et al., 2004), où ils sont de l'ordre de quelques $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Les taux de pesticides sont par contre proches des valeurs déterminées dans les années 1978-1980 dans certains pays (Kan, 1978, De Vos et al., 1984). Dans le régime alimentaire des Pays-Bas dans la période 1976-1978, les chercheurs ont déterminé dans les œufs des taux de DDT-total et HCB qui variaient entre 0,010 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ et 0,018 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ et 0,002 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ et 0,005 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivement, le β -HCH a été déterminé à 0,004 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (De Vos et al., 1984). D'après les résultats obtenus, nous estimons qu'il s'agit d'une très ancienne contamination par les POP, vu que nous avons trouvé des teneurs de p,p'DDE qui est le métabolite le plus persistant de DDT et le γ -HCH qui est l'isomère de HCH-technique le plus résistant dans les milieux environnementaux.

Les concentrations accumulées dans les crèmes sont très importantes à suivre, car ces produits font partie du régime alimentaire quotidien de l'homme. Les résidus des POP contenus dans ce type de produits peuvent facilement pénétrer dans l'organisme humain et s'accumuler au long du temps. Les résultats obtenus indiquent également que dans les familles stipulées dans notre étude, les pesticides sont utilisés à des fins sanitaires ou sont appliqués sur les cultures agricoles. Les polluants peuvent être retrouvés dans l'organisme des animaux par l'ingestion des produits agricoles contaminés d'un côté, ou par le contact cutané après un traitement anti-parasitaire d'un autre côté. Nous estimons que des résultats similaires peuvent être déterminés dans d'autres familles si des échantillonnages supplémentaires sont effectués.

Conclusion

L'étude présentée ici a montré l'importance des transferts de contamination de la chaîne alimentaire par les produits organiques persistants, provenant principalement de l'utilisation ancienne et actuelle de pesticides. La vigilance vis-à-vis de la contamination de l'environnement par ces produits très rémanents doit rester très grande dans les pays « grands employeurs » de pesticides comme la Moldavie. Les populations des villages utilisent encore des pesticides organochlorés. Des campagnes de sensibilisation sont nécessaires. Par ailleurs, il faut éliminer les sources primaires de contamination que sont les anciens dépôts de stockage pour diminuer les risques et engager la remédiation des sites pollués (traitement des déchets de bâtiments détruits et dépollutions des sols autour des anciens dépôts).

Bibliographie

Adeyeye, A. and Osibanjo, O., (1999). Residues of organochlorine pesticides in fruits, vegetables and tubers from Nigerian markets. *The science of the total environment* 231: 227-233.

Bai, Y., Zhou, L., Li, J., (2006). Organochlorine pesticide (HCH and DDT) residues in dietary products from Shaanxi Province, People's Republic of China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 76: 422-428.

Battu, R.S., Singh, B., Kang, B.K., (2004). Contamination of liquid milk and butter with pesticide residues in the Ludhiana district of Punjab state, India. *Ecotoxicology and environmental safety* 59(3): 324-331.

Battu, R.S., Singh, B., Kang, B.K., Joia, B.S., (2005). Risk assessment through dietary intake of total diet contaminated with pesticide residues in Punjab, India, 1999-2002. *Ecotoxicology and environmental safety* 62(1): 132-139.

Bro-Rasmussen, (1996). Contamination by persistent chemicals in food chain and human health. *The science of the total environment* 188 (S1): 45-60.

Burke, E.R., Holden, A.J., Shaw, I.C., (2003). A method to determine residue levels of persistent organochlorine pesticides in human milk from Indonesian women. *Chemosphere* 50: 529-535.

Cheema, H.K., Kang, B.K., Singh, B., (2004). Monitoring of DDT residues in bovine milk in Punjab, India. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 73: 832-837.

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.

Conelius, P.E. (1970). Pesticides residues in total diet samples (IV). *Pesticide monitoring* 2 : 140-149.

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

Darnerud, P.O., Atuma, S., Aune, M., Bjerselius, R., Glynn, A., Peterson Grawé, K., Becker, W., (2006). Dietary intake estimations of organohalogen contaminants (dioxins, PCB, PBDE and chlorinated pesticides, e.g. DDT) based on Swedish market data. *Food and chemical toxicology* 44: 1597-1606.

De Vos, R.H., Van Dokkum, W., Olthof, P.D.A., Quirijns, J.K., Muys, T., (1984). Pesticides and other chemical residues in Dutch total diet samples (June 1976-June 1978). *Food chemical toxicology* 22(1): 11-21.

Duggan, R., E., Barry, H., C., Johnson, L., Y., (1966). Pesticides residues in total diet samples. *Science*, 157, 1006.

Falco, G., Bocio, A., Llobet, J.M., Domingo, J.L., Casas, C., Teixido, A., (2004). Dietary intake of hexachlorobenzene in Catalonia, Spain. *The science of the total environment* 322: 63-70.

Furusawa, N. and Morita, Y., (2001). Residual profile of DDT in egg yolks of laying hens. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 44: 297-300.

John, P.J., Bakore, N., Bhatnagar, P., (2001). Assessment of organochlorine pesticide residue levels in dairy milk and buffalo milk from Jaipur City, Rajasthan, India. *Environmental International* 26: 231-236.

Kan, C.A., (1978). Accumulation of organochlorine pesticides in poultry: a review. *Journal of agriculture food and chemistry*, 26 (5): 1051-1055.

Kan, C.A., (1978). Accumulation of organochlorine pesticides in poultry: a review. *Journal of agriculture food and chemistry*, 26 (5): 1051-1055.

Kan, C.A., (2007). The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed. *Animal feed science and technology* 133: 84-108.

Lambelet D., Juc L., Migration de pesticides organochlorés dans les sols. *Déchets, Sciences et Techniques*, n° 55, 2009.

Lazaro, R., Herrera, A., Arino, A., Conchello, M.P., Bayarri, S., (1996). Organochlorine pesticide residues in total diet samples from Aragon (Spain). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44: 2742-2747.

Lazaro, R., Herrera, A., Bayarri, S., Conchello, P., Arino, A., (1997). Intake of DDT residues from selected meals of the Aragonese (NE Spain) Diet. *Pesticide Science* 50: 145-147.

Lichtenstein, E.P., (1959). Adsorption of some chlorinated hydrocarbon insecticides from soils into various crops. *Journal of agriculture, food and chemistry* 7: 430-433.

Losada, A., Fernandez, N., Diez, M.J., Teran, M.T., Garcia, J.J., Sierra, M., (1996). Organochlorine pesticide residues in bovine milk from Leon (Spain). *The science of the total environment* 181: 133-135.

Mackay, D., Fraser, A., (2000). Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. *Environmental pollution* 110: 375-391.

Mallatou, H., Pappas, C.P., Kondyli, E., Albanis, T.A., (1997). Pesticide residues in milk and cheeses from Greece. *The science of the total environment* 196: 111-117.

Mallatou, H., Pappas, C.P., Kondyli, E., Albanis, T.A., (1997). Pesticide residues in milk and cheeses from Greece. *The science of the total environment* 196: 111-117.

Martinez, M.P., Angulo, R., Pozo, R., Jodral, M., (1997). Organochlorine pesticides in pasteurized milk and associated health risks. *Food and chemical toxicology* 35: 621-624.

Nash, R.G., Woolson, E.A., (1967). Persistence of chlorinated hydrocarbon insecticides in soils. *Science* 157: 924-927.

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.

Stratulat, T., Volneanschi, A., Socoliuc, P., Sircu, R., Covric, A., (2007). The assessment of dairy products level of contamination with organochlorine pesticides. Abstract non publié.

Waliszewski, S.M., Pardio, V.T., Waliszewski, K.N., Chantiri, J.N., Aguirre, A.A., Infanzon, R.M., Rivera, J., (1997). Organochlorine pesticide residues in cow's milk and butter in Mexico. *The science of the total environment* 208: 127-132.

World Health Organisation (WHO), (1972). Evaluation of some pesticides residues in food. *WHO pesticides residues series* 207.

Zohair, A., Salim, A.-B., Soyibo, A.A., Beck, A.J., (2006). Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables. *Chemosphere* 63 (4): 541-553.