



**HAL**  
open science

**“ ETUDE DES RISQUES LIES A L’UTILISATION  
DES PESTICIDES ORGANOCHLORES ET IMPACT  
SUR L’ENVIRONNEMENT ET LA SANTE  
HUMAINE ”**

Liliana Juc

► **To cite this version:**

Liliana Juc. “ ETUDE DES RISQUES LIES A L’UTILISATION DES PESTICIDES ORGANOCHLORES ET IMPACT SUR L’ENVIRONNEMENT ET LA SANTE HUMAINE ”. Sciences de la Terre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00330431

**HAL Id: tel-00330431**

**<https://theses.hal.science/tel-00330431>**

Submitted on 14 Oct 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **THESE**

présentée devant

**L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1**

pour l'obtention

du **DIPLOME DE DOCTORAT en CO-TUTELLE**

(arrêté du 6 janvier 2005)

présentée et soutenue publiquement le 22 novembre 2007

par

## **Juc Liliana**

**« ETUDE DES RISQUES LIES A L'UTILISATION DES  
PESTICIDES ORGANOCHLORES ET IMPACT SUR  
L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE HUMAINE »**

Directeur de thèse : Madame BOUVET Yvette, Professeur, Université Claude Bernard  
LYON1

Co-Directeur de thèse : Monsieur UNGUREANU Dumitru, Professeur, Université Technique  
de MOLDAVIE

**JURY :**

Monsieur CHAMBON Paul, Professeur, Université Claude Bernard LYON 1

Monsieur CHOVELON Jean-Marc, Professeur, Université Claude Bernard LYON 1

Monsieur MONOD Gilles, Directeur de Recherche, Institut National de la Recherche  
Agronomique - RENNES

Monsieur PLESCA Valentin, Maître de Conférences, Université d'Etat de MOLDAVIE

Monsieur RIVIERE Jean-Louis, Directeur de Recherche Honoraire de l'Institut National de la  
Recherche Agronomique - PARIS

Monsieur STRATULAT Tatiana, Chercheur, Ministère de la Santé de MOLDAVIE

Adresse :

INSTITUT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT ET ECODEVELOPPEMENT (IG2E)  
Bat. Astree, rue Gaston Berger, 43 bd. du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

## **Président de l'Université**

**M. le Professeur L. COLLET**

Vice-Président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J.F. MORNEX

Vice-Président du Conseil d'Administration

M. le Professeur J. LIETO

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. SIMON

Secrétaire Général

M. G. GAY

## **SECTEUR SANTE**

### ***Composantes***

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

UFR de Médecine Lyon-Nord

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

UFR de Médecine Lyon-Sud

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

UFR d'Odontologie

Directeur : M. O. ROBIN

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## **SECTEUR SCIENCES**

### ***Composantes***

UFR de Physique

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

UFR de Biologie

Directeur : M. le Professeur H. PINON

UFR de Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

UFR de Génie Electrique et des Procédés

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

UFR Sciences de la Terre

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

UFR de Mathématiques

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

UFR d'Informatique

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

UFR de Chimie Biochimie

Directeur : M. le Professeur H. PARROT

UFR STAPS

Directeur : M. COLLIGNON

Observatoire de Lyon

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

IUT A

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

IUT B

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS



## AVANT PROPOS

Je voudrais adresser mes remerciements à Madame Yvette Bouvet, Professeur Emérite à l'Université Claude Bernard Lyon1 (UCBL1) qui m'a encadré en thèse et m'a aidé dans la réalisation de ce projet.

Je suis très reconnaissante à mon deuxième Directeur, Monsieur Dumitru Ungureanu, Professeur à l'Université Technique de Moldavie (UTM) pour son soutien scientifique durant ces années.

Je tiens à exprimer mes plus grands remerciements à Monsieur Chambon, Professeur à UCBL1 et Directeur du Laboratoire de Santé, Environnement et Hygiène de Lyon (LSEHL) pour l'accueil dans les équipes de recherches où a été réalisée la plus grande partie de travail.

Je souhaiterais remercier Docteur Bahia Nouri, responsable de l'équipe « traces organiques » de LSEHL, Docteur Daniel Fraisse, Docteur Stéphanie Defour, responsables de l'équipe « dioxines » de LSEHL et tous leurs collaborateurs.

Je voudrais adresser mes paroles de remerciement à Monsieur Gilles Monod, Directeur de Recherche à l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) de Rennes pour son aide et ses conseils précieux tout au long de ce travail.

Je tiens à révéler mes plus vifs remerciements à Madame Tatiana Stratulat, Docteur ès Science, Chercheur au « laboratoire de toxicologie » auprès de Centre Epidémiologique du Ministère de la Santé de Moldavie pour son grand apport et son énorme soutien dans la réalisation de mon travail.

J'adresse ma gratitude et reconnaissance à Monsieur Jean Louis Rivière Professeur Honoraire à l'INRA de Paris qui a accepté d'évaluer la qualité de mon travail.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Valentin Plesca, Professeur à l'Université d'Etat de Moldavie et Manager du Projet « GEF/WB les Polluants Organiques Persistants, leur management et élimination » qui m'a proposé le sujet de thèse et qui a apporté son analyse objectif à la fin de travail.

Je tiens également à remercier Monsieur Jean Marc Chovelon Professeur à l'UCBL1 d'avoir accepté de participer dans le jury.

J'exprime mes plus grands remerciements à ma mère et à ma sœur pour leur grand soutien morale et leurs conseils.

Je dois adresser ma gratitude et mes remerciements à mon beau-père Vasile Deleu, Docteur en Biologie, Chef d'équipe à l'Institut de Technique Agricole de Chisinau « MecAgro », qui m'a aidé à la réalisation de toutes les campagnes analytiques en Moldavie.

Je remercie également l'Agence Universitaire de la Francophonie pour la bourse accordée durant ces trois années.

J'adresse ma gratitude à Madame Michèle Chartier, membre du Groupement des Retraités Educateurs sans Frontières (GREF) qui a eu la volonté de faire la correction du texte.

De plus, je remercie toute l'équipe de l'IG2E pour leur accueil durant ces années de thèse, tous mes amis et en particulier Emil pour leur soutien et encouragement.



# SOMMAIRE

Abréviations.....	6
Introduction .....	7

## I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur les pesticides organochlorés (POC) .....	9
I.1.1. Historique et propriétés physico-chimiques des POC .....	9
I.1.2. Production et utilisation globale des POC .....	14
I.1.3. Production et utilisation des POC en Ex-U.R.S.S. ....	16
I.1.4. Utilisation et application des pesticides en République de Moldova .....	17
I.1.5. Stockage des pesticides .....	22
I.1.6. Restrictions .....	23
I.2. Les risques pour l'environnement.....	25
I.2.1. Dispersion et devenir des POC dans l'environnement.....	25
I.2.1.1. Dispersion dans l'air, l'eau, les sédiments et les poissons .....	25
I.2.1.2. Migration et dégradation des POC dans les sols .....	30
I.2.1.2.1. Paramètres qui influencent la migration .....	31
I.2.1.2.2. Dégradation et transformation des POC.....	34
I.2.2. Accumulation des POC dans les chaînes alimentaires.....	36
I.2.2.1. Accumulation dans les produits végétaux .....	36
I.2.2.2. Accumulation dans les produits d'origine animale.....	37
I.2.3. Mode d'action et toxicité des POC sur la santé humaine .....	42

## II. MATERIEL ET METHODES

II.1. Caractéristiques des sites étudiés.....	47
II.1.1. Département Glodeni, village Cuhnesti.....	47
II.1.2 Département Cahul, village Larga Noua .....	49
II.1.3. Département Orhei : .....	50
II.1.3.1. Dépôt de produits chimiques du village Chiperceni .....	50
II.1.3.2. Dépôt de produits chimiques du village Biesti .....	51

II.1.3.3. Dépôt de produits chimiques du village Pohrebeni .....	52
II.1.3.4. Dépôt de produits chimiques du village Cucuruzeni .....	52
II.1.3.5. Département Calarasi, village Sadova.....	53
II.1.4. Département Straseni, village Gratiesti .....	53
II.1.5. Municipce Chisinau, village Vatra, lac Ghidighici .....	54
II.2. Prélèvements et préparation des échantillons .....	55
II.2.1. Prélèvements des sols .....	56
II.2.2. Prélèvements des sédiments.....	57
II.2.3. Prélèvements des produits agricoles.....	57
II.2.4. Prélèvements des poissons .....	58
II.2.5. Prélèvements des produits alimentaires gras .....	58
II.2.6. Prélèvements des produits alimentaires non-gras .....	58
II.3. Prétraitement des échantillons .....	59
II.4. Extraction .....	59
II.4.1. Sols et sédiments .....	61
II.4.2. Céréales, œufs, poissons .....	61
II.4.3. Crèmes .....	62
II.5. Purification .....	64
II.5.1. Purification par CPG .....	64
II.5.2. Purification sur colonne de silice.....	65
II.6. Analyse instrumentale .....	66
II.6.1. Chromatographie gazeuse couplée à un Détecteur avec capture d'Electrons (GC/ECD).....	67
II.6.2. Chromatographie gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (GC/MS) .....	68

### III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Indentification des POC dans les sols .....	69
III.1.1. Identification des POC dans les sols en provenance de la source .....	69
III.1.2. Migration des POC dans les sols agricoles .....	74
III.1.3. Degré de métabolisation des POC.....	79
III.1.4. Migration des POC dans la profondeur de sols .....	82

III.2. Estimation simplifiée du risque de la pollution du site Gratiesti, (selon l'Annexe 14 de BRGM, 2000) .....	84
III.3. Accumulation des POC dans les sédiments et les poissons .....	97
III.4. Accumulation des POC dans les produits d'origine végétale et animale .....	107
III.4.1. Accumulation des POC dans les produits agricoles et maraîchers .....	107
III.4.2. Accumulation des POC dans les produits alimentaires gras : crèmes .....	114
III.4.3. Accumulation des POC dans les produits alimentaires gras : œufs .....	121
III.5. Evaluation du risque pour la santé humaine .....	130
IV. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	135
V. ANNEXES .....	145
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	162
VII. LISTE DES TABLEAUX, FIGURES ET ANNEXES.....	180



## ABREVIATIONS

AEP - Alimentation en eau potable  
AJT - Apport Journalier Théorique  
ASE - Extraction Accéléré par Solvants  
ATDSR – Agency for toxic substances and disease registry  
BRGM - Bureau de Recherches Géologiques et Minières  
PG - chromatographie par Perméation du Gel  
DDT - Dicholodiphényltrichloroéthane  
DJA - Dose Journalière Admissible  
DL<sub>50</sub> - Dose Létale 50%  
ECD - Détecteur à capture d'électron  
EPA – Environmental Protection Agency  
FAO- Food and Agriculture Organisation  
GC - Chromatographie en Phase Gazeuse  
GC/MS - Chromatographie gazeuse/Masse Spectromètre  
ha - hectare  
HCB - Hexachlorobenzène  
HCH - Hexachlorocyclohexane  
ISO -Organisation Internationale de Standards  
LMR - Limites Maximales de Résidus  
LSEHL - Laboratoire de Santé, Environnement et Hygiène de Lyon  
MG - Matière grasse  
MS - Spectrométrie de masse  
OMS - Organisation Mondiale de la Santé  
P - pesticides  
p.c. - poids corporel  
PB - Produits Brut  
POC - Pesticides Organochlorés  
POP – Produits Organique Persistants  
s.a. – substance active  
t – tonnes  
ZNS – zone non saturée



# **INTRODUCTION**



La République de Moldavie est un pays agricole dont la principale richesse est constituée par ses sols. Le pays a une surface de 33 800 km<sup>2</sup> et une population de 4 500 000 habitants. Environ 2 533 800 000 ha (74,9%) de terrains sont exploités en agriculture. Les champs labourés constituent 1 million 842,6 mille ha (54,5%), les plantations multi annuelles – 300,8 mille ha (8,9%), dont : vergers -137,5 mille ha (4,1%), vignes – 152,8 mille ha (4,5%), pâturage 379,7 mille ha (11,2%), fenaison – 2,4 mille ha (0,1%). Les principales sources de pollution en Moldavie sont liées aux activités agricoles (pesticides, nitrates, nitrites). (Ursu, 1988).

La République de Moldavie a connu une importante utilisation de pesticides pendant les années 1960-1990 (Li et al., 2004). Deux puissants pesticides chlorés ont eu une grande incidence : le DDT (Dichlorodiphényltrichloroéthane) et le HCH (Hexachlorocyclohexane). Ils ont été beaucoup utilisés pour combattre différents insectes nuisibles aux plantes agricoles et à des fins de santé publique.

Après une longue application, beaucoup d'insectes sont devenus résistants aux insecticides organiques. Ceci a conduit à augmenter la quantité de pesticides à utiliser afin que l'efficacité de cette application soit optimale (Ramade, 1995, Regnault-Roger, 2005). Au début des années 60 beaucoup de recherches ont montré que les pesticides organochlorés ont des effets négatifs sur différents organismes vivants, qu'ils sont très persistants dans l'environnement, notamment dans les sols, et ont la possibilité de se bioaccumuler dans les chaînes trophiques (Duggan et al., 1966, Nash and Woolson, 1967).

La République de Moldavie ne produisait pas de pesticides, ce qui obligeait l'Etat à les importer de Russie (à l'époque U.R.S.S.). Tous les produits chimiques pour usage agricole étaient stockés dans des locaux spéciaux aménagés, construits dans les localités rurales. Après la dissolution de l'U.R.S.S., l'économie de la République de Moldavie a connu de grandes difficultés, les dépôts de stockages n'étant pas une priorité. Les entrepôts ont été abandonnés et se sont délabrés par manque d'entretien. Il existe aussi d'anciens dépôts qui ne sont plus considérés comme des sources de pollution, car ils sont fermés ou démolis, et donc l'état des sols sur de tels sites est totalement ignoré.

Par des fuites des anciennes citernes, des sacs déchirés, les pesticides périmés, stockés dans de mauvaises conditions constituent une menace pour la santé des êtres humains, du bétail et de l'environnement. Des quantités importantes passent dans les sols, migrent et se retrouvent ou

risquent de se retrouver dans les produits alimentaires agricoles et surtout dans les produits alimentaires d'origine animale (Hura et al., 1999, Wang et al., 2005).

Le problème des pesticides organochlorés (POC) est apparu en République de Moldavie à la fin des années soixante. La prise de conscience de cette pollution a entraîné, dix ans plus tard, l'interdiction de la quasi-totalité des emplois agricoles des pesticides organochlorés. Cependant ces mesures n'ont pas stoppé l'augmentation de la consommation de pesticides, et donc le problème a continué de s'aggraver sans être suivi ni contrôlé. Le 19 février 2004, la République de Moldavie a ratifié la Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP). Le DDT et le HCB font partie de la stratégie d'élimination et réduction des POP. Des états des lieux des entrepôts et des inventaires de pesticides sont effectués par le Ministère de l'Environnement dans tout le pays.

Ce sujet nous a paru important à traiter, car, à ce jour, il n'existe pas de diagnostic pertinent fait sur les sites qui subissent des problèmes de pollution. Dans ce travail nous avons eu comme but d'étudier l'état de plusieurs sites, d'évaluer les risques de contamination de sols, la migration des polluants sur le bassin versant et en profondeur du sol et l'accumulation dans différents produits alimentaires d'origine végétale et animale.

La réalisation de ce projet a nécessité des travaux assez complexes :

- Le choix et l'étude des sites ;
- La mise au point des méthodes de prélèvements des sols, sédiments et poissons, produits agricoles et maraîchers et produits alimentaires gras (crèmes et œufs) ;
- La conservation et le transport des échantillons en France ;
- La mise au point du protocole expérimental : prétraitement des échantillons, extraction, purification et analyse instrumentale ;
- L'analyse des données obtenues ;
- L'évaluation des risques pour la santé humaine en calculant l'Apport Quotidien de Pesticides (AQP) ;

Les résultats que nous avons obtenus dans les sols près des entrepôts nous ont permis de proposer une solution pour dépolluer des sols par le procédé « landfarming ».

# **I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**



## I.1.Généralités sur les Pesticides Organochlorés (POC)

### I.1.1. Historique et propriétés physico-chimiques des POC

Les Pesticides Organochlorés (POC) sont des composés organiques, obtenus par la chloration de différents hydrocarbures insaturés. Les POC se caractérisent par une faible solubilité dans l'eau, mais une solubilité élevée dans les solvants organiques, très résistants à la dégradation biologique, chimique et photolytique. Les pesticides sont utilisés pour améliorer la productivité et/ou pour faire baisser les coûts de production de différents acteurs économiques dans le monde entier.

#### Le DDT

Le dichlodiphényltrichloroéthane (DDT) a été synthétisé pour la première fois en Allemagne en 1873 par Othmar Zeidler (Zeidler, 1873). En 1939, dans les laboratoires de la société Geigy à Bâle, Paul Müller a découvert les propriétés d'insecticide du DDT (Smith, 1991, IARC, 1974). La première large application du DDT a été pendant la Seconde Guerre Mondiale en 1943 dans la région de Naples (Italie), pour lutter contre le pou de corps (*Pediculus humanus*), le vecteur du typhus épidémique (OMS, 1962). Le DDT a été appliqué pour combattre les maladies comme la malaria, le paludisme. L'utilité du DDT a été si remarquable que pendant la première décennie d'utilisation il a sauvé cinq millions de vies selon Magill (1995) et a prévenue l'apparition de cent millions de sérieuses maladies.

Après cette première utilisation, le DDT a été beaucoup appliqué sur différentes cultures agricoles : 334 cultures différentes et contre 240 espèces de ravageurs (McEwen et Stephenson, 1979, Matsumura, 1975). Le DDT est encore utilisé dans certains pays pour lutter contre les moustiques qui sont les vecteurs de paludisme.

Le nom « DDT » a été approuvé par ISO (Organisation Internationale de Standards) pour le produit technique dans le quel p,p-DDT est le composé prédominant (IARC, 1974).

Le DDT a plusieurs noms commerciaux (liste partielle) : Arkotine, Bosan Supra, Citox, Clofenotane, Dedelo, Dykol (Moldavie), Detox, Deoval, Dodat, Dicophane (Moldavie), Estonate, Gesarol, Gyron, Neocid, Zerdane, Zeidane (France).

Le numéro d'enregistrement du DDT au CAS (Chemical Abstract Service) est MX 8017343 et les numéros CAS de dérivés du DDT sont présentés dans l'annexe 4. Après la synthèse le DDT-technique est composé d'un mélange de ces isomères et différents résidus.

Dans le tableau 1 nous pouvons voir la composition du DDT-technique selon différents auteurs. Nous pouvons constater que le composant le plus important dans le DDT-technique est le p,p'DDT. Le p,p'DDD est aussi un composant du DDT-technique trouvé à de très petits taux.

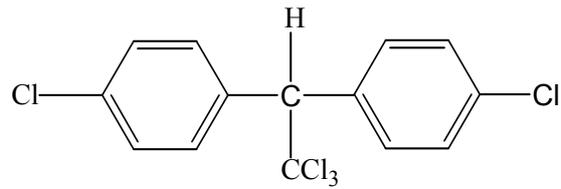
Le DDD (dichlorodiphenyldichloroéthane) est le produit de dégradation anaérobie du DDT (figure 1). Le DDD-technique a été aussi commercialisé en tant qu'insecticide. Le DDE (dichlorodiphenyldichlorethylène) peut être obtenu après la biodégradation aérobie du DDT (figure 1).

**Tableau 1 : Composition du DDT-technique (%)**

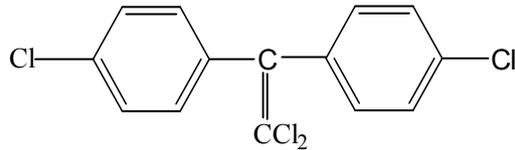
p,p'DDT	o,p'DDT	p,p'DDD	Résidus	Références
77	15	-	>6,5	FAO (1960)
65-80	15-21	>4	-	IARC (1974)
75	15	5	>5	Yang et al. (2005)
77,10	14,90	4	-	Zhu et al. (2005)
85	15	-	-	ATSDR (2002)

Le DDT-technique se présente sous forme de cristaux ou poudre blanche inodores et légèrement aromatique. La masse moléculaire du DDT est de  $354,50 \text{ g.mol}^{-1}$  (annexe 1).

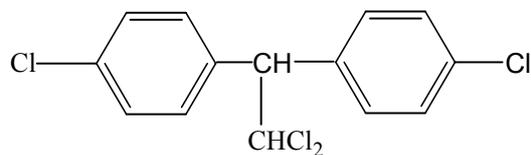
Le DDT-technique est très peu soluble dans l'eau ( $1,20-5,50 \times 10^{-3} \text{ mg.l}^{-1}$ ), mais il est soluble dans la plupart des solvants organiques. La semi-volatilité du DDT ( $1,90 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$ ), du DDD ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}$ ) et du DDE ( $9,9 \times 10^{-4}$ ) favorise sa dispersion dans l'atmosphère et le transport à longues distances.



DDT (Isomères mélangés)



p,p' DDE



p,p' DDD

**Figure 1 : DDT et ses métabolites**

Le DDT et ses métabolites sont très persistants dans l'environnement en raison de leur coefficient de partage élevé ( $\log K_{ow} = 4,89-9,91$ ). Cette persistance confère au DDT toutes les propriétés nécessaires pour se bioconcentrer dans les organismes. Boul (1994) indique que le métabolite p,p'DDD est probablement moins persistant que le p,p'DDT et le p,p'DDE.

### Le HCH

Le hexachlorocyclohexane (HCH) a été synthétisé pour la première fois en 1825 par Michael Faraday par photochlorination du benzène (Metcalf, 1955, Faraday, 1825). En 1887 les isomères alpha et bêta furent décrits par Meunier.

L'hexachlorocyclohexane (HCH) est connu aussi sous les noms de benzènehexachloride (BCH) et 1,2,3,4,5,6- hexachlorocyclohexane. Le HCB a plusieurs noms commerciaux (liste partielle) : Gammexane, Compound-666, Dolmix, Gexane, Hexyclan, Hexylan, Kotol, TBH, Tri-6, Hexachloran (République de Moldavie), Hexablan. Le numéro d'enregistrement au CAS est 608-73-1 (IARC, 1974). Les numéros CAS des isomères du HCH sont présentés dans l'annexe 1.

Le résultat de la synthèse donne un mélange de 8 isomères :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  et  $\theta$ . Le produit obtenu est le HCH-technique qui a dans sa composition 4 isomères plus stables :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  (figure 2). Dans le tableau 2 nous pouvons voir la composition du HCH-technique selon différentes sources.

**Tableau 2 : Distribution de différents isomères dans la composition du HCH-technique (%)**

$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	Références
67	10	15	8	-	Zhu et al. (2005)
65-70	7-10	14-15	7	1-2	Manz et al. (2001)
55-80	5-14	8-15	2-16	-	Lee et al. (2001)
55-80	-	-	-	1-2	UNEP (1995)
55-80	5-14	8-15	2-16	1-5	Hayes (1992)
65-70	7-10	14-15	6-10	-	Von Eicher (1983)
60-70	5-12	10-15	6-10	3-4	Kutz et al. (1991)
55-80	5-14	8-15	2-16	3-5	Metcalf (1955)
65-70	5-6	13-15	6	-	ECDIN (1998)
55-70	6-8	10-18	3-4	-	Hardie (1964)

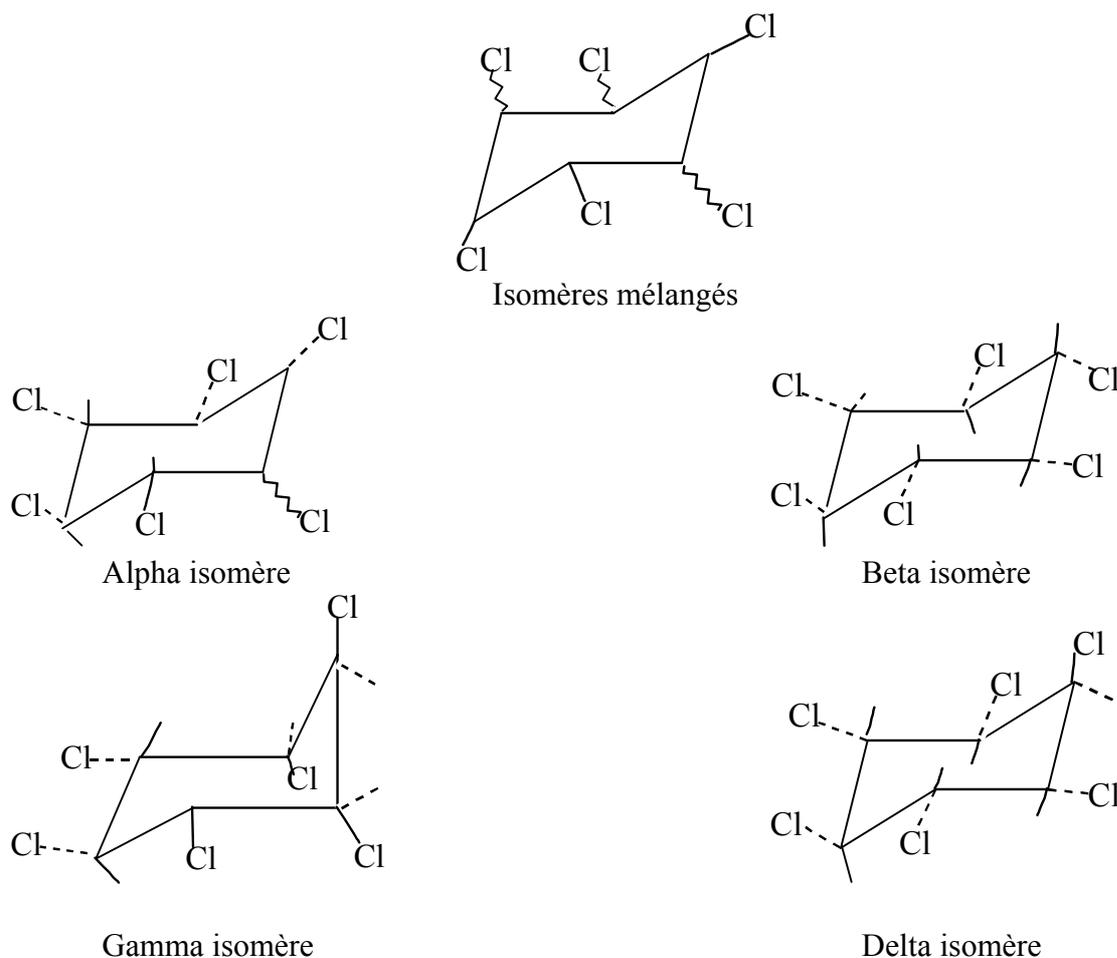
Les isomères gamma et delta ont été isolés au début du XX-ème siècle par Van der Linden, d'où le nom commercial « lindane » de l'isomère gamma (Fabre et al., 2005). Les propriétés insecticides du lindane ont été établies en 1940 par Duperé (Denis-Lempereur, 1989).

Lindane<sup>R</sup> désigne le produit pur à 99,5% en gamma-HCH, les 0,5% restant sont constitués d'autres isomères du HCH, en quantités variables selon le procédé utilisé. En effet,  $\gamma$ -HCH est le seul isomère qui a une grande activité insecticide (Kutz, 1991). Malgré cette découverte, le lindane ne remplace pas immédiatement le HCH-technique. Le HCH-technique a été utilisé comme insecticide à partir des années 1940. Le Lindane (isomère  $\gamma$ -HCH) peut être obtenu à partir du HCH-technique ou par le traitement du benzène avec du méthanol ou acide acétique suivi d'une recristallisation fractionnelle et le  $\gamma$ -HCH se concentre jusqu'à 90,9% (Fabre et al., 2005). Toutefois, tout le lindane commercial produit contient des résidus des isomères du HCH.

Le lindane est modérément soluble dans l'eau ( $7,3 \text{ mg.l}^{-1}$ ), mais très soluble dans différents solvants organiques ( $289 \text{ g.l}^{-1}$  dans le benzène,  $435 \text{ g.l}^{-1}$  dans l'acétone). Le  $\alpha$ -HCH est légèrement moins soluble dans l'eau que le lindane, le  $\beta$ -HCH étant, quant à lui, très peu soluble dans l'eau ( $0,24 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Les vapeurs du lindane sont incolores et dégagent une odeur de moisi. L'isomère alpha dégage une odeur similaire à celle du phosgène. Sur les autres isomères il n'y a pas de données.

La pression de vapeur très saturante (annexe 1) de lindane et de l'isomère alpha les classifie comme composés volatiles. L'isomère beta a une pression de vapeur plus faible ( $2,8 \times 10^{-7}$ ), il n'est donc pas volatil.

Le coefficient de partage octanol/eau qui est environ 3,8 nous indique le grand pouvoir des isomères du HCH à s'accumuler dans les lipides des organismes.

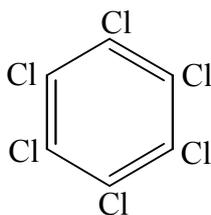


**Figure 2: Isomères du HCH**

## Le HCB

L'hexachlorobenzène (HCB) a été utilisé pour la première fois en 1933 comme fongicide pour le traitement des semences contre la carie du blé, orge, avoine, seigle (Baley, 1998, Barber, 2005). Le HCB est aussi un sous-produit de la fabrication de produits chimiques industriels comme le trichloréthylène, tetrachloréthylène, le perchloroéthylène et le pentachlorobenzène (Westberg et Selden 1994). Il est également présent en impureté dans plusieurs formulations de pesticides actuellement utilisés.

Il a plusieurs noms commerciaux : Amatacin, Granox, Sanocide, Anticarie. Le numéro d'enregistrement du HCB au CAS est : 118-74-1 (IARC, 1974). La masse moléculaire de l'hexachlorobenzène est de  $284,74 \text{ g.mol}^{-1}$  et sa forme est représentée dans la figure 3. Il est présent à titre d'impureté dans plusieurs formulations de pesticides, notamment le pentachlorophénol et le dichlorane, et probablement dans d'autres. Le HCB est aussi un sous-produit de la fabrication de produits antiparasitaires. Le HCB est un produit cristallin avec une odeur spécifique et très désagréable.



**Figure 3 : Le HCB**

Il est pratiquement insoluble dans l'eau mais très soluble dans différentes solutions organiques comme le benzol, alcool (annexe 1). Le HCB est assez volatile et donc susceptible de se distribuer dans l'atmosphère. Ce produit est résistant à la lumière et à la dégradation et son coefficient de partage est élevé ( $\log K_{ow} = 3,03-6,42$ ), ce qui lui permet d'être bio concentré dans les graisses des organismes vivants.

### I.1.2. Production et utilisation globale du DDT, HCH et HCB

La production commerciale du HCH-technique et du DDT a commencé en 1943 (Walker, 1999). Le coût très bas de la production a permis une large utilisation du DDT et du HCH. La production et l'utilisation totale du DDT et de différents isomères du HCH est difficile à déterminer et à estimer (tableau 3). Au début des années 1960, environ 400 000 t de DDT sont utilisées annuellement dans le monde, dont 70-80% en agriculture (Turusov et al., 2002).

Voldner et Li. (1995) ont estimé que l'utilisation globale du HCH-technique entre 1948 et 1993 était de 550 000 t, du lindane de 720 000 t et du DDT de 1 500 000 t.

L'utilisation globale du HCH-technique pendant la période 1980-1990 a été estimée à 40 000 tonnes et du lindane à 29 000 tonnes (Li et al., 1996). Plus récemment, l'estimation de la consommation globale du HCH-technique était de 6 000 000t (Li et al., 1998a). La consommation mondiale du DDT depuis 1940 est estimée à plus de 4 milliards de tonnes dont 80% en agriculture (Ware, 1991). D'autres calculs encore plus récents de (Li et al., 1999), montrent que l'utilisation globale du HCH entre 1948 et 1997 a atteint 10 millions de tonnes.

La production commerciale d'hexachlorobenzène (HCB) a commencé en 1930 et a cessé dans la plupart des pays en 1970. Le HCB est un produit obtenu non seulement dans la fabrication de pesticides, mais il est aussi un produit accidentel issu de l'élaboration de certaines formulations chimiques, métaux, procès de combustion, incinération de déchets, production du ciment (Bailey, 2001).

Les premières estimations sur la production globale du HCB datent des années 1970 (Courtney, 1979). Cet auteur estime que la quantité totale du HCB varie entre 1 000 et 2 000 t de HCB. Entre 1978 et 1981 la production globale du HCB était estimée à 10 000 t par an dans le monde et à 8 000 t en Europe (Rippen et Frank, 1986). Axenfeld et al. (1992) ont estimé les émissions de HCB en Europe pendant la période 1982-1985 (U.R.S.S. inclus) à 51 135 kg.an<sup>-1</sup>, dont 33 964 kg ont été attribués à l'utilisation de pesticides.

**Tableau 3 : Utilisation globale des pesticides organochlorés**

Pesticides	Utilisation (tonnes)	Période	Référence
DDT	1 500 000	1948-1993	Voldner et Li. 1995
HCH- technique	550 000	1948-1993	Voldner et Li. 1995
Lindane	720 000	1948-1993	Voldner et Li. 1995
HCH-technique	40 000	1980	Li et al. 1996
HCH-technique	29 000	1990	Li et al. 1996
α-HCH	28 000	1980	Li et al. 1996
α-HCH	2 0400	1990	Li et al. 1996
γ-HCH	11 900	1980	Li et al. 1996
γ-HCH	8 400	1990	Li et al. 1996

Total Interpolé			
DDT	2 600 000	1950-1993	Voldner et Li. 1995
DDT	990 000	1970-1993	Voldner et Li. 1995

### I.1.3. Production et utilisation du DDT, HCH et HCB en ex-U.R.S.S.

Le HCH et le DDT sont deux pesticides abondamment fabriqués et utilisés pendant les années 1940-1970 en ex Union Soviétique. La production en masse du DDT a commencé en 1946 à Moscou et Vurnury (Russie et République Chuvash) (Fedorov, 1999). D'autres usines se sont vite ouvertes dans le pays entier afin de continuer à augmenter la production du DDT et HCH. Pendant les années 1950-1970 le DDT a été utilisé en grandes quantités dépassant 20 000 t par an, selon Fedorov (1999) et 10 000 t par an selon la FAO (1954-1960). Les études de Voldner et Li. (1995) montrent que l'utilisation du DDT pendant la période 1950-1971 était de 100 000 t, alors que Li et MacDonald (2005) montrent que l'utilisation du DDT en ex-U.R.S.S. pendant la période 1952-1972 était de 320 000 t.

Selon les recommandations des Organisations Internationales et du Ministère de la Santé de l'U.R.S.S., en 1970 l'utilisation du DDT a été interdite. Malgré cette décision, la production et l'utilisation du DDT ont continué (Fedorov, 1999). La production du DDT en 1970 est estimée à 12 000 t par an et dix ans plus tard, d'environ 1300 t (Li et al., 2006). D'après Kagan (1981), la production et l'utilisation du DDT en agriculture ont pris fin en U.R.S.S. en 1981, mais il est resté utilisable dans le domaine de la santé publique (destruction des insectes comme les moustiques, plasmodium, puces, poux) jusqu'en 1989 (Turusov et al., 2002).

Le HCH comme le DDT ont été produits et utilisés très largement en U.R.S.S. pendant les années 1940-1950. L'utilisation la plus intense se situe entre 1950 et 1980. Li et al. (2004) indiquent que l'utilisation du lindane en 1965 était estimée à 130 000 t et du HCH-technique à 2 700 000 t, alors qu'en 1980, elle était de 1 100 t et celle du HCH-technique de 53 600 t.

Il y a eu d'autres études et quantifications de l'utilisation globale et continentale du HCH (Voldner et Li 1995, Li et al., 1996, 1998, Li, 1999a, Breivik et al., 1999). Selon Li (1999), l'utilisation du HCH-technique en Union Soviétique en 1980 était d'environ 11 000 t et de 17 000 t en 1985. Les études de Li et al. (2004) montrent les valeurs de 53 000 t du HCH-total

en 1980 et 40 800 t en 1985. Il est difficile à dire quelles valeurs sont correctes, mais, vu le grand nombre d'usines productrices de HCH-total construites dans l'Union Soviétique et la longue période d'utilisation, les estimations effectuées par Li et al. (2004) semblent être les plus réelles. Il résulte de ces évaluations que le HCH-total utilisé en agriculture pendant la période 1950-1990 est estimé à 1 960 000 t et le lindane ( $\gamma$ -HCH) à 40 000 t (Li et al., 2004).

#### I.1.4. Utilisation et application des pesticides en République de Moldavie

La République de Moldavie possède des conditions naturelles très variées exprimées par une diversité de sols. On distingue des sols forestiers bruns (0,6%) et gris (10,0%), tchernozioms (70%) et des sols de pré (7,7%). Le pays est connu au niveau mondial par la présence des tchernozioms qui représentent 70% du territoire du pays (Ursu et al., 1984). Ce type de sol couvre plus de deux tiers de la surface du pays. Ces sols sont très riches en humus (2,5-6%), donc très favorables pour l'exploitation agricole.

Grâce à de très bonnes conditions climatiques et pédologiques, la Moldavie a été parmi les premières régions de l'Union Soviétique où les pesticides ont été appliqués afin de maximiser la production de biens agricoles qui étaient distribués en U.R.S.S. (Li et al., 2004, 2006, Fedorov, 1999). En quelques années, en Moldavie, des quantités énormes de DDT ont été apportées. La République de Moldavie et l'Ukraine ont été les premiers pays de l'U.R.S.S. où le DDT a été testé.

Des personnes n'ayant pas d'expérience dans le domaine de la chimie étaient nommées responsables de l'application des pesticides. L'utilisation de produits chimiques tels que les pesticides n'avait pas de suivi, les règles d'utilisation et d'application n'étaient pas respectées.

Les plus graves erreurs étaient faites dans les cas suivants :

- Application par voie aérienne (avion, hélicoptère) ; l'application se faisait pendant que les gens travaillaient sur les champs ;
- Sur les champs de légumes, vignes, vergers les quantités appliquées ne correspondaient pas aux Limites Maximales de Résidus (LMR) ;

- Les déchets des pesticides étaient jetés n'importe où ; dans des lieux occasionnels, sur les champs, dans les rivières, lacs etc. d'où une contamination importante de l'eau et des produits alimentaires ;
- L'emballage était récupéré de manière illégale par les travailleurs, fonctionnaires et était utilisé pour différents usages. Certaines personnes stockaient dans ces emballages des produits alimentaires pour les animaux, différentes boissons etc.

Selon Holmetschii, et al. (1977), la période de plus intense utilisation des pesticides se situe avant 1972. Li et al. (2004) montrent que le niveau d'utilisation le plus intense du lindane en République de Moldavie est constaté entre 1965 et 1980 (le tableau 4).

**Tableau 4 : Utilisation du  $\gamma$ -HCH (tonnes) en Moldavie**

1960	1965	1966	1970	1980	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1989	1990
72	305	200	169	124	31	27	54	66	60	73	47	13

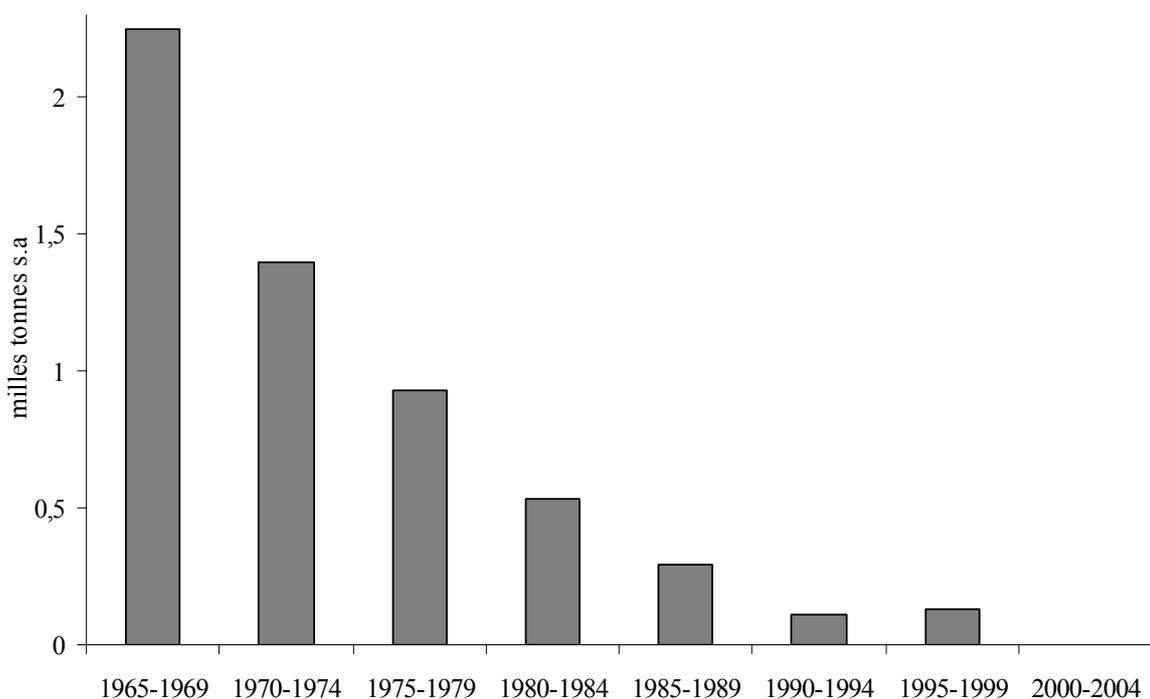
Les études effectuées par les chercheurs du Ministère de la Santé en 1972, ont montré que l'intensité d'utilisation de pesticides en Moldavie était 5 fois plus grande que la moyenne d'utilisation en U.R.S.S. et 17 fois plus grande que la moyenne en Asie, Afrique, Amérique Latine (tableau 5) (Discalenko, 1972). Stoleru (1990) indique que pendant les deux dernières décennies en Moldavie on a utilisé plus de 800 mille tonnes de pesticides, ce qui est une valeur très impressionnante, les plus grandes quantités se situant dans les années 1980 et 1986 soit environ 48-52 mille tonnes de pesticides par an. L'auteur se réfère à la totalité de pesticides, les insecticides inclus.

**Tableau 5: Utilisation des pesticides au plan mondial, (kg.ha<sup>-1</sup>)**

Pays	1970	1973
Les pays d'Asie et Afrique	0,2	-
URSS	1,26	1,35
RSSM*	7,2	11,5
Etat Unis	3,5	-
Japon	22,0	-

\*RSSM- République Soviétique Socialiste de Moldavie

Dans l'annexe 2 nous pouvons voir quelles étaient les quantités de tous les pesticides apportées dans le pays et utilisées en agriculture entre 1965 et 2004. Nous pouvons constater que les plus grandes quantités ont été apportées entre 1970 et 1984, environ 25-34 mille tonnes de pesticides. Plus récemment, en 2004, l'utilisation de pesticides a été estimée à 1,92 mille tonnes. Dans la figure 4 nous montrons les quantités de pesticides organochlorés amenées et utilisées en Moldavie entre 1965-2005. Les déterminations effectuées par le Ministère de la Santé montrent que les quantités sont beaucoup plus petites par rapport à la totalité de pesticides, environ 3-5 %. L'usage maximal est noté entre 1965-1969, environ 2,25 mille tonnes, avec un abaissement après l'interdiction en 1970 (figure 4)



**Figure 4 : L'utilisation des POC en République de Moldavie**  
(Source : Centre de Médecine Préventive du Ministère de la Santé de Moldavie)

En ce qui concerne l'application de pesticides, Stoleru (1990) indique qu'en 1967 sur chaque hectare de terrain labouré environ 7 kg de pesticides étaient appliqués. Vronskih et al. (1978) nous indiquent aussi une valeur de 7,2 kg.ha<sup>-1</sup> pour l'année 1970 et de 11,5 kg.ha<sup>-1</sup> en 1973.

Pour analyser le niveau d'utilisation des pesticides Stoleru (1990) a étudié les données sur 15 années (1974-1988). Il donne une valeur annuelle 14,25 kg de substance active (s.a.) sur chaque hectare de terrain cultivé. En 1981 les quantités utilisées ont baissé jusqu'à 8,1 kg.an<sup>-1</sup>.

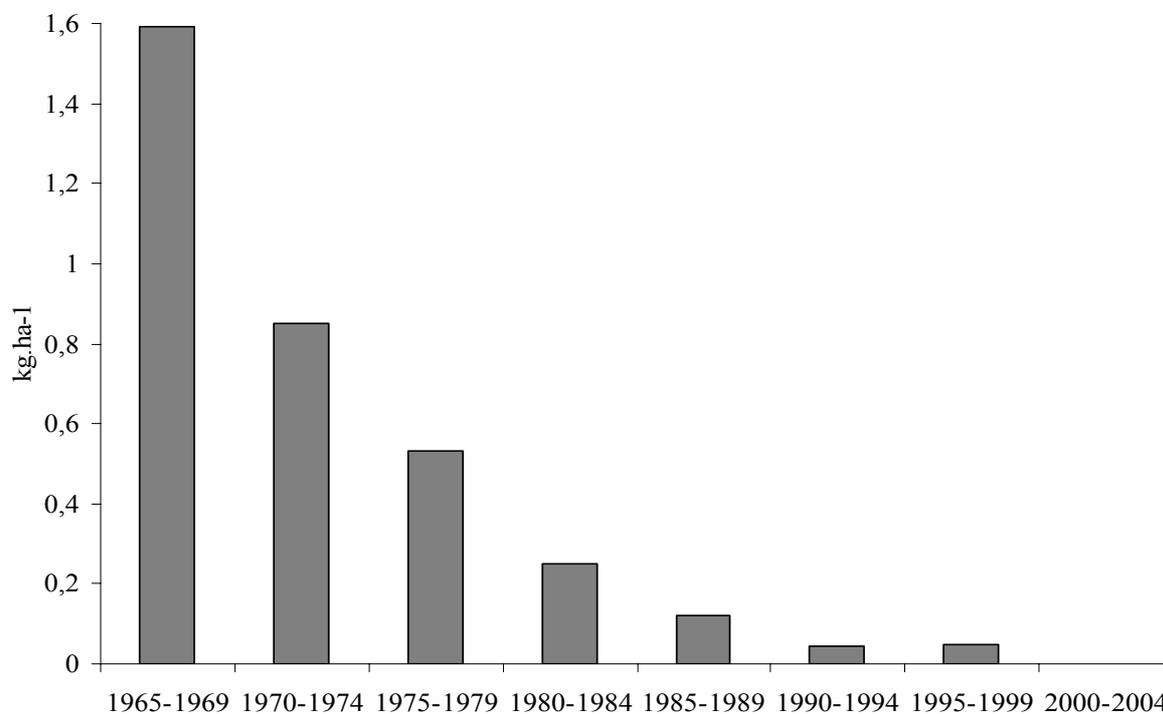
Dans le rapport du Ministère de la Santé de 1976 (Discalenko, 1976) nous avons trouvé des données sur l'application de pesticides dans tout le pays représentées sous forme d'une carte (annexe 3). Nous pouvons constater que l'application de pesticides était intense au centre et au sud du pays.

Les chercheurs du Ministère de la Santé (2005), donnent leurs estimations concernant les quantités de pesticides appliquées sur le territoire de la République entre 1965 et 2004 (annexe 4). Nous avons constaté qu'entre 1975 et 1985 la République de Moldavie a connu une très intense application de pesticides. Environ 15,20 kg de produits étaient employés par hectare de terrain agricole (annexe 3). Nous pouvons constater que l'utilisation de pesticides a baissé beaucoup après 1986. Une valeur de 10,69 kg.ha<sup>-1</sup> est enregistrée pour la période 1985-1989.

La figure 5 présente l'évaluation de l'application des POC de 1965 à 2004. Les quantités les plus importantes ont été appliquées entre 1965 et 1969 (1,59 kg.ha<sup>-1</sup>) période suivie d'une utilisation en décroissance exponentielle. Après l'interdiction des organochlorés en 1970, les doses appliquées des POC ont chuté beaucoup (0,85 kg.ha<sup>-1</sup>). Selon Stasiev et al. (2005) l'application des organochlorés a été divisée par 15 après le déclin économique de 1991. Stoleru (1990) indique que la quantité des POC employée est tombée de 0,21 kg.ha<sup>-1</sup> à 0,03 kg.ha<sup>-1</sup> en 1991. D'après les données illustrées dans la figure 6 nous pouvons remarquer qu'après 1990 l'emploi des organochlorés était 35 fois inférieur par rapport aux années 1965-1969. Les estimations effectuées en 2004 montrent que très peu des POC étaient employés et la valeur approximative a été évaluée à 0,001 kg.ha<sup>-1</sup>.

Dans le rapport du Ministère de la Santé de 1976 (Discalenko, 1976) nous n'avons pas pu trouver de données sur l'application des POC dans différentes régions du pays. Les auteurs du rapport notent que les régions qui ont connu la plus intense application des POC sont Vulcanesti (2,54 kg.ha<sup>-1</sup>), Riscani (1,21 kg.ha<sup>-1</sup>) et Straseni (0,95 kg.ha<sup>-1</sup>). Ces trois régions sont les plus riches en tchernozioms sur la totalité du territoire du pays. En effet, les régions les plus fertiles et qui possèdent des surfaces importantes pour l'exploitation agricoles sont celles du centre et du sud de la Moldavie.

En ce qui concerne l'utilisation du HCB nous avons eu du mal à trouver des données, car ce produit n'a jamais été commercialisé en substance pure. Il était préparé dans des mélanges avec le Heptachlor-HCB (70 :30) et le Lindane-HCB (70 :30) et utilisé en tant que fongicide.



**Figure 5 : Application des POC en République de Moldavie**  
(Source : Centre de Médecine Préventive du Ministère de la Santé de Moldavie)

### I.1.5. Stockage des pesticides

Tous les produits chimiques apportés en Moldavie étaient stockés dans des entrepôts spécialement aménagés qui correspondaient aux normes sanitaires. Les entrepôts étaient constitués et gérés dans le cadre de l'organisation des associations agricoles appelées « kolkhozes ». Environ 1000 entrepôts de stockages de pesticides ont ainsi été construits dans les localités rurales avant les années 1980.

De grandes quantités de produits périmés et interdits ont été stockés dans ces lieux après 1989. Plus tard, les entrepôts ont été abandonnés suite aux réformes qui ont eu lieu après la dissolution de l'U.R.S.S. en 1991. Ces lieux se sont délabrés par manque d'entretien sous l'influence des intempéries et les produits stockés sont restés sans aucune surveillance. Un grand nombre de bâtiments de stockage a été complètement détruit et une grande partie de produits emmagasinés a disparu. Les autres dépôts contiennent toujours des quantités importantes de produits chimiques.

Les pesticides périmés et stockés dans de mauvaises conditions 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. 2006). A l'heure actuelle, dans le pays, il existe seulement 300 dépôts de stockage en bonnes conditions (Stasiev et al., 2005). D'après l'auteur, dans ces locaux, se trouvent 1712 tonnes de pesticides inutilisables et périmés.

Le 19 février 2004 la République de Moldavie a ratifié la convention de Stockholm concernant les Produits Organiques Persistants (POP). Cette convention prévoit l'élaboration d'un Plan National d'Implémentation de la Convention de Stockholm. Dans ce contexte le 20 octobre 2004, le Gouvernement de la République de Moldavie a approuvé le Plan National de la Convention concernant la réduction et l'élimination de POP. A partir de 30 juin 2004 la Moldavie bénéficie d'un financement de la part du Fond Global de l'Environnement par l'intermédiaire de la Banque Mondiale. L'objectif principal est d'élaborer le Document de Projet concernant le Management Durable de stocks de POP en République de Moldavie.

L'équipe du projet travaille sur de nombreux sites du pays. Dans le cadre de ce projet, un inventaire de produits abandonnés a été effectué. Cela a permis de lancer une grande action d'élimination des produits organiques persistants. Plusieurs dépôts de stockage ont déjà été débarrassés de stocks inutilisables de produits périmés.

Vu l'état de certains dépôts de stockage, une grande partie des produits chimiques a été trouvée sans étiquettes, périmés, mélangés avec d'autres produits. Ceci a empêché d'effectuer un inventaire par types de pesticides. Les valeurs portées dans le tableau 6 représentent la totalité des produits chimiques trouvés dans les anciens entrepôts de quelques départements de Moldavie (tableau 4).

**Tableau 6 : Inventaire des pesticides** (Centre de Médecine Préventive du Ministère de la Santé de Moldavie, 2006)

Département	kg
Cahul	48053
Criuleni	44195
Glodeni	31465
Ialoveni	75240
Orhei	34050
Straseni	42515
Calarasi	93880

### I.1.6. Restrictions

En 1970 beaucoup de pays ont décidé d'interdire l'utilisation du HCH-technique et d'autres pesticides organochlorés vu leur rémanence et leur toxicité (Duggan et al., 1966, Nash et Woolson, 1967). Les Etats Unis et le Canada ont interdit l'usage de ces produits et mélanges respectivement en 1971 et 1978 (Barrie et al., 1992). Malgré l'interdiction, la Chine, l'Inde et l'Union Soviétique sont restées les plus grands producteurs et utilisateurs de ces produits jusqu'aux années 80-90 (Walker, 1999). La Chine abandonna le HCH et le lindane en 1983 et l'Union Soviétique en 1990 (Li et al., 1999), mais ces pays ont permis d'utiliser les stocks existants. Toutefois, AMAP, (1998) et UNEP, (1995) mentionnent que le HCH-technique et ses isomères n'ont pas été abandonnés et qu'ils sont toujours utilisés en Russie. Dutta et

Schafer (2003) montrent dans leur rapport que le lindane est encore produit en Inde et en Roumanie.

En ce qui concerne le HCB, Barber et al. (2005), nous indiquent qu'il a été abandonné dans beaucoup de pays européens et aux Etats Unis en 1980, mais il a été utilisé encore long temps après. D'après ATSDR (2002) le HCB est toujours utilisé en Russie dans certaines formulations.

En septembre 2006, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a recommandé l'utilisation du DDT pour contrôler la malaria. Cet insecticide est plus puissant que les autres nouvelles formulations. Pour appliquer cette décision il faut bien surveiller les effets négatifs sur la santé humaine, et aussi il faut s'assurer que le DDT ne contamine pas les cultures agricoles.

## I.2. Les risques pour l'environnement

### I.2.1. Dispersion et devenir des POC dans l'environnement

Les pesticides organochlorés peuvent se propager dans l'environnement contaminant différentes matrices (figure 6). 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 POC 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.

#### *I.2.1.1. Dispersion dans l'air, l'eau, les sédiments et les poissons (figure 6)*

La présence des POC dans l'air est due aux émissions des entreprises chimiques de production de pesticides (Bailey, 2001, Barber et al., 2005), traitement des cultures agricoles et des plantations d'arbres (Chevreuil et al., 1996). Les plus grandes concentrations de pesticides passent dans l'atmosphère après les épandages aériens (Vronskii, 1973, Vronskii, et al., 1979). Si le DDT et le lindane sont appliqués en aérosols, les résidus de ces polluants se distribuent jusqu'à une distance de 5 km du lieu d'emploi, les eaux de surface et les sols étant ainsi contaminés directement (figure 6). Après le lavage de sols par les précipitations, les pesticides migrent dans les rivières (Ramade, 1995).

Les études ont montré que les pesticides organochlorés peuvent se transférer dans les systèmes aquatiques à travers l'interface air-eau. Ces micro-polluants polluent tout d'abord les eaux continentales par transfert à partir des sources (champs cultivés, canaux de drainages) ils sont ensuite acheminés vers les océans. Il semble que l'océan soit le site majeur de stockage des micropolluants et en particulier du HCH (Jantunen et Bidleman, 1998). Les POC peuvent ensuite se redistribuer par vaporisation. Celle-ci dépend de la variation de la température atmosphérique, de la fréquence de labourage des champs et du vent. Dès la pénétration dans l'air, les POC peuvent se dégrader, se redistribuer, se transporter et retourner sous forme de précipitations sur le sol ou dans les eaux de surface (figure 6).

Le  $\alpha$ -HCH est l'isomère du HCH le plus souvent trouvé dans l'air ambiant et le lindane dans l'eau (Walker, 1999). Le HCB se volatilise de la surface du sol dans la troposphère, il est ensuite transporté sur de grandes distances à cause de sa persistance. Il peut se conserver et se transloquer physiquement dans l'atmosphère pendant un an sans modifier sa composition chimique. Le HCB peut être présent dans l'air en deux phases, gazeuse et particulaire. Les études ont montré que la phase gazeuse prédomine (95-100%) (Bidleman et Leone, 1989, Lane et al., 1992). Une fois précipité dans l'eau, le HCB est adsorbé dans les sédiments.

Des traces de POC sont trouvées dans l'air troposphérique, les précipitations et les eaux de surface en France (Teil et al., 2004, Scheyer et al., 2005), au Canada (Yao et al., 2006), en Asie (Lammel et al., 2007), en Antarctique (Barrie et al., 1992), en Russie (Zhliudov et al., 2000) et en République de Moldavie (Garaba et al., 2005). Les concentrations du DDT détectées dans l'air en Europe varient entre 0,004-0,116 ng.m<sup>-3</sup> (UNEP, 2003). En été 2003 en Moldavie on a détecté des concentrations de DDT d'environ 0,04 ng.m<sup>-3</sup> (Garaba et al., 2005). Des concentrations élevées de POC ont été trouvées dans les eaux de la région arctique (>55 ng.l<sup>-1</sup> de HCH). Le lindane a été trouvé à 0,40  $\mu\text{g.l}^{-1}$  dans l'eau potable d'Istanbul (Aydin et al., 1999).

Des concentrations élevées de POC ont été déterminées dans les rivières du Danube et du Prut en Roumanie (Bradatan et al., 1997, Vasilescu, 1997, UNEP, 2003). Des résidus de lindane ont été détectés dans l'affluent Olt, à des taux de 0,15  $\mu\text{g.l}^{-1}$  et dans l'affluent Arges à 0,25  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (UNEP, 2003). Les recherches de Vasilescu ont montré que les concentrations de POC varient entre 0,001-4,40  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Bradatan et al. (1997) ont constaté que depuis quelques années les concentrations de DDT ont baissé et celles de HCH ont augmenté, ce qui confirme que le HCH-technique est toujours utilisé dans la région. Le DDT et le HCH ont été également constatés dans les eaux potables et les rivières de l'Ukraine (Tsviliovskii et al., 2004). Les chercheurs ont déterminé que les concentrations dans l'eau potable varient entre 0,05 et 0,30  $\mu\text{g.dm}^{-3}$  pour le  $\gamma$ -HCH et entre 0,50 et 1,60  $\mu\text{g.dm}^{-3}$  pour le DDT. Dans les eaux de rivière et de lac, les taux relevés étaient très proches de ceux trouvés dans l'eau potable. Des traces de POC ont été également dépistées dans l'eau de pluie en Ukraine (Demchenko et al., 2004). Les résultats obtenus montrent des valeurs de 0,19  $\mu\text{g.dm}^{-3}$  pour le DDT-total, 0,16  $\mu\text{g.dm}^{-3}$  pour le HCH et 0,05  $\mu\text{g.dm}^{-3}$  pour le HCB, des valeurs proches de celles déterminées dans d'autres études en Ukraine.

Des concentrations élevées de DDT ont été trouvées dans les sédiments des rivières indiennes (Guzzella et al., 2005). Les valeurs varient entre 63 et 260  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Des concentrations importantes ont été trouvées dans les régions asiatiques et de l'ex-U.R.S.S. Les valeurs de DDT déterminées dans les sédiments du lac Ural variaient entre 0,02 et 64,5  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (UNEP, 2003). Des valeurs considérables de POC ont été constatées dans les sédiments des rivières Pearl et Haihe de Chine (1,88-18,76  $\text{ng.g}^{-1}$  de HCH et 0,32-80,18  $\text{ng.g}^{-1}$  de DDT) et dans les sédiments près de la cote (0,1-44  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ), (Wang et al., 2003, Yang et al., 2005). Les POC ont été également trouvés dans les sédiments en Corée.

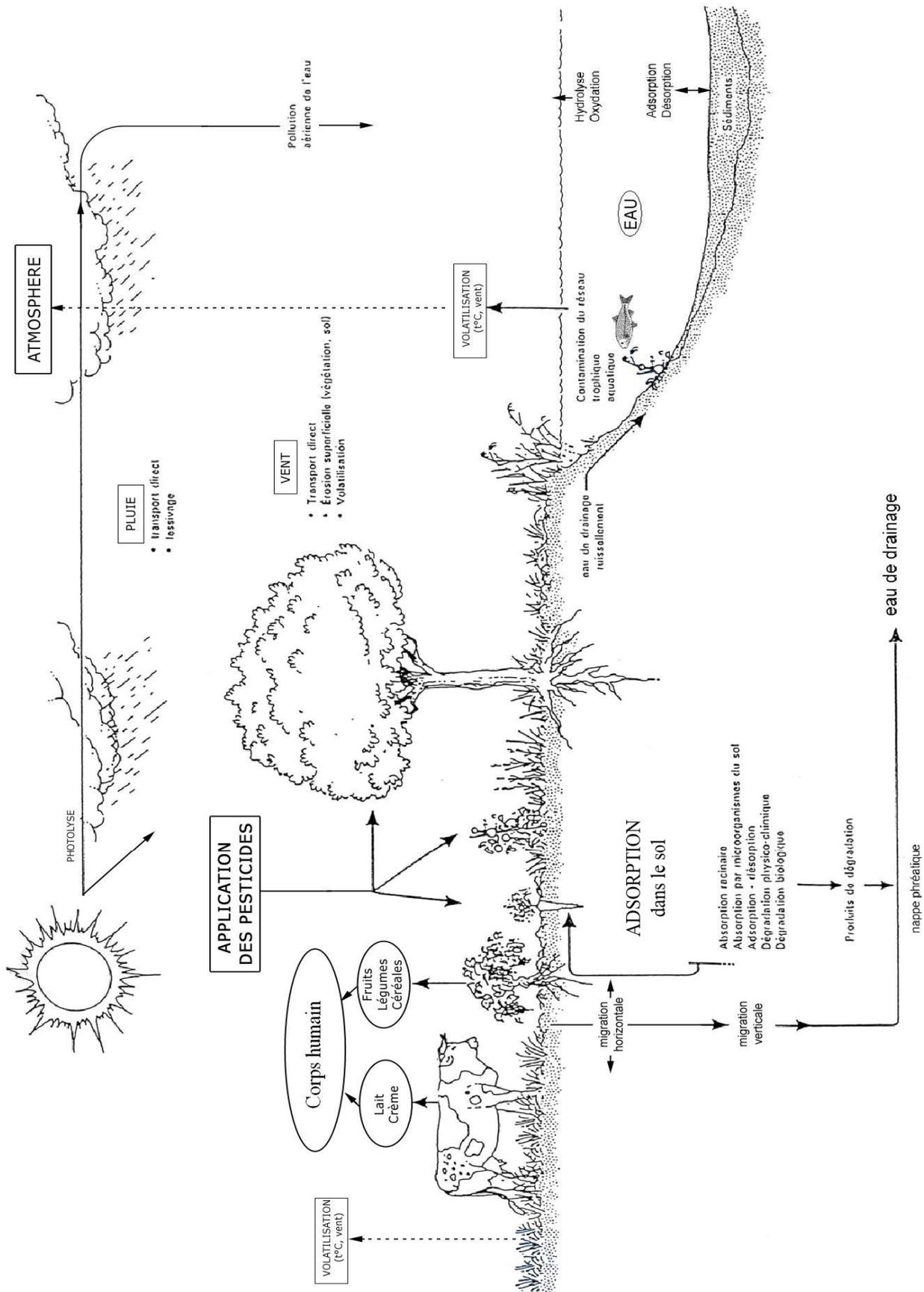
Le DDT a été trouvé à des taux entre 12,6-41,9  $\text{ng.g}^{-1}$ . Les autres pesticides chlorés comme le HCH et le HCB étaient des concentrations moins de 1  $\text{ng.g}^{-1}$  (Khim et al., 2001).

Des résidus de pesticides chlorés ont été aussi détectés dans les sédiments du delta du Danube (Covaci et al., 2006). Les valeurs du HCH variaient entre 0,9 et 9,0  $\text{ng.g}^{-1}$ , avec une prédominance du  $\gamma$ -HCH. Le DDT-total a été observé à des concentrations plus élevées, entre 0,7 et 33  $\text{ng.g}^{-1}$ . En ce qui concerne le HCB, il a été détecté à de basses concentrations (<0,1-5,4  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) dans les sédiments en Alaska, Canada, Finlande et Russie (AMAP, 2000).

La rétention des POC dans l'eau et les sédiments donne lieu à une contamination à long terme des milieux aquatiques et notamment des espèces animales et végétales qui vivent dans les eaux (Binelli and Provini, 2003, Binelli et al., 2004, Yehouenou et al., 2006). Les POC peuvent être bioaccumulés dans les organismes aquatiques directement à partir de l'eau, les sédiments et les nutriments aquatiques contaminés (Mackay and Fraser, 2000). La bioaccumulation à partir de l'eau est liée au processus de respiration (l'eau qui passe à travers les branchies) et à partir des sédiments à l'ingestion de différentes particules en suspension dans l'eau (particules contaminées) et de plantes aquatiques contaminées (adsorption des POC dans les plantes consommées par les poissons).

Puisque les chlorés sont lipophiles ils s'accumulent dans les organes des poissons et dans la chair qui peut être ensuite toxique pour la consommation humaine et peut engendrer des risques pour la santé humaine (Perugini et al., 2004, Ferreira et al., 2004, Cheung et al., 2007). Les recherches montrent que l'impact de pesticides sur les poissons peut être plus important si la source de pollution se trouve à proximité de l'eau.





**Figure 6 : Migration de pesticides dans l'environnement**



Les études effectuées en 1983 par les chercheurs de l'UNEP ont montré que le DDT introduit dans l'eau a complètement disparu après 24 heures et a été retrouvé plus tard dans les sédiments et les plantes aquatiques. Après plusieurs jours le DDT et ses métabolites (DDD et DDE) ont été trouvés dans les poissons à de très fortes concentrations. Le DDD et le DDE sont plus souvent trouvés dans les poissons à cause de leur demi-vie plus longue (environ 7 ans) par rapport à la demi-vie du DDT (environ 8 mois), (Binelli and Provini, 2003).

L'hexachlorobenzène est un pesticide qui a aussi un grand pouvoir de bioaccumulation. Le HCB s'accumule dans les chaînes alimentaires aquatiques et en principe ne se dégrade pas.

Les résidus de pesticides chlorés ont été trouvés dans les poissons de la rivière Ouémé (République du Bénin), les teneurs variant entre 0 et 1664 ng.g<sup>-1</sup> (Pazou et al., 2006). Des taux plus importants ont été constatés dans les espèces aquatiques du lac Maggiore (Italie). Le niveau du DDT-total était de 3119,6 ng.g<sup>-1</sup> (Binelli and Provini, 2003). Dans la chair des poissons de la rivière Douro (Péninsule ibérique) le DDE était présent dans 69% des échantillons analysés. Les concentrations les plus élevées pour le DDT était de 301,1 ng.g<sup>-1</sup> (Ferreira et al., 2004). Bradatan et al. (1997) ont constaté que les poissons de plusieurs lacs de Roumanie contenaient des traces de POC (environ 4 µg.kg<sup>-1</sup> dans les carpes et 6 µg.kg<sup>-1</sup> dans les truites) L'auteur montre que les concentrations des chlorés varient en fonction de la teneur en matière grasse du poisson, celle-ci variant avec l'âge du poisson et le type d'alimentation.

Des concentrations élevées ont été détectées dans les poissons de la région de Calicut (Inde) et rivière Qiantang (Chine). Les valeurs du DDT-total variaient entre 0,05 et 8 ng.g<sup>-1</sup> en Inde (Sankar et al., 2006) et entre 2,65 et 132,5 ng.g<sup>-1</sup> en Chine (Zhou et al., 2007). Zhou et al. (2007) affirment qu'il y a une corrélation significative entre les concentrations du DDT-total et le pourcentage des lipides (%) dans les poissons. Par contre, entre les concentrations du HCH-total et le contenu en matière grasse, la corrélation était très basse. Des niveaux de contamination avec du lindane (0-4,94 µg.kg<sup>-1</sup>) ont été établis aussi dans les poissons de la Tamise (Angleterre).

### 1.2.1.2. Migration et dégradation des POC dans les sols

Les POC peuvent arriver sur la surface du sol par différentes voies :

1. Après le traitement aérien des cultures avec des solutions, des suspensions ou des poudres (le cas du DDT) ;
2. Introduction dans le sol avec les semences traitées (traitement avec du HCB) ;
3. Incorporation directe dans le sol par l'utilisation des machines spéciales ;

Une fois arrivés dans le sol, plusieurs processus peuvent intervenir (figure 7) :

- ✓ la volatilisation dans l'atmosphère ;
- ✓ l'adsorption et fixation dans la matrice solide ;
- ✓ le transport : migration dans la profondeur du sol, migration horizontale, en bassin versant, écoulement vers la nappe phréatique ;
- ✓ la biodégradation, photo-dégradation : transformation en produits secondaires et décomposition chimique ;

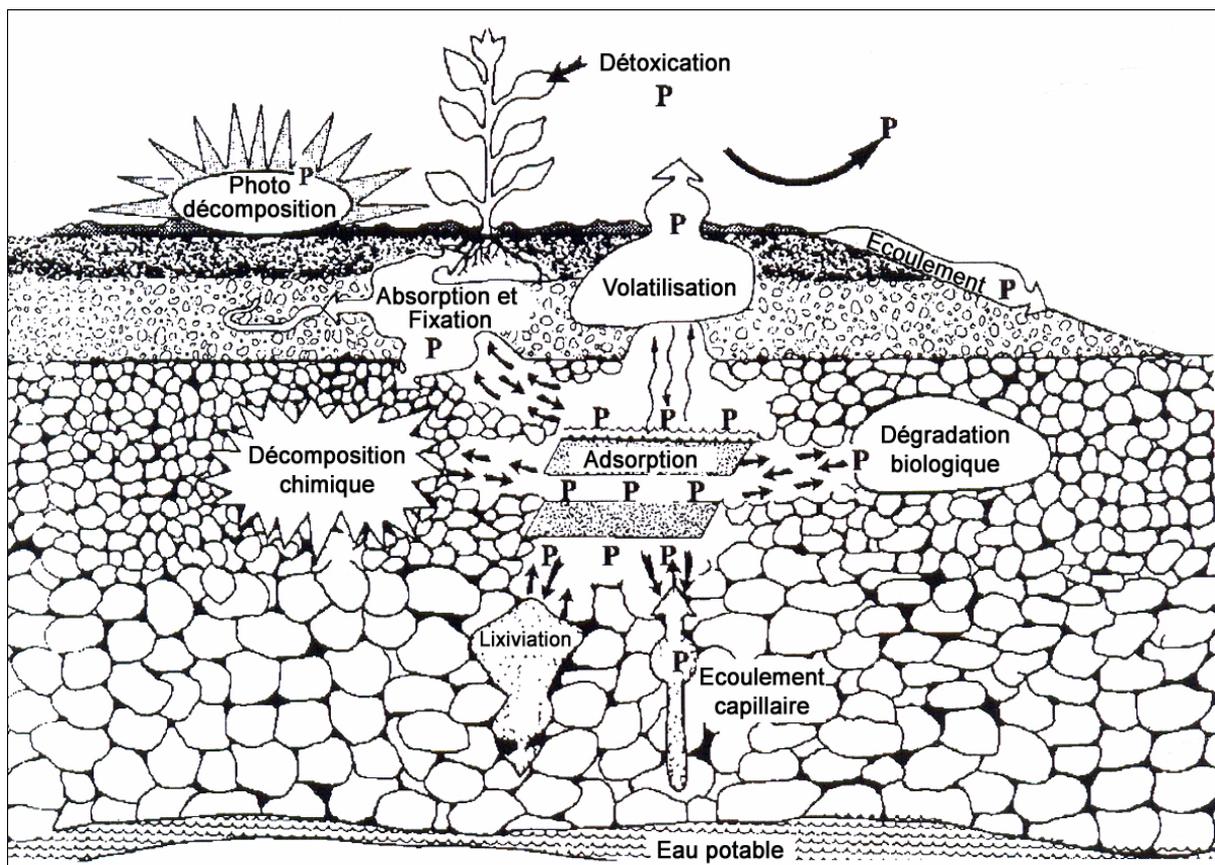


Figure 7 : Devenir dans le sol (P-pesticide)

L'adsorption, la distribution, la migration et la persistance des résidus des POC dans les sols a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux (Nash and Woolson, 1967, Goring and Hamaker, 1972, Khan, 1972, Vronskii, 1973, Guenzi, 1974, Spencer et al., 1974, Szeto et Price, 1991 Calvet et al., 1980, Hitch et Day, 1992, Boul, 1994, Boul et al. 1994, Agarwal et al., 1994, Covaci et al., 2001, Manz et al., 2001, Spark and Swift, 2002, Shi et al., 2005, Li et al., 2006, Ngabe et Bidleman, 2006, Wang et al., 2006).

#### ***1.2.1.2.1. Paramètres qui influencent la migration***

Plusieurs paramètres peuvent influencer la migration, la persistance et la dégradation des POC dans les sols: la température (photodégradation), le pH du sol, l'humidité du sol, le taux de carbone organique, la lumière, le régime hydrique, la composition granulométrique, la profondeur des labours des sols, le relief du terrain, l'abondance de la flore et la faune etc (Hitch and Day, 1992, Boul, 1994, Cousins et al., 1999, Garaba, 2003).

#### ***La température***

Le p,p'-DDT est déhydrochloriné en p,p'-DDE à sa température d'ébullition (108,5°C). Les sols n'atteignent évidemment pas des degrés si élevés, mais il est certain qu'en période chaude d'été, ou dans des zones tropicales, la dechlorination du DDT aura lieu (Guenzi and Beard, 1976). Philips et al. (2005) ont montré que le lindane se dégrade à la température de 37-38°C.

#### ***Le pH***

Il existe quelques travaux dans lesquels il est montré que le pH affecte la dégradation du DDT dans les sols. Le pH situé autour de la neutralité (6 et 8) favorise la biodégradation (Andrea et al., 1994a, Philips et al., 2005).

#### ***La matière organique***

Le sol est un milieu très favorable pour le stockage de longue durée de différentes molécules. Après pénétration dans le sol, les polluants se trouvent en contact avec les particules colloïdales d'humus et d'argile. La matière organique joue un grand rôle dans la fixation de molécules, leur persistance, leur mobilité et dégradation dans le sol. Boul (1995) a montré que le DDT a une grande affinité avec la matière organique du sol. Plus les sols sont riches en matière organique, plus la conservation des pesticides est favorisée (Lichtenstein and Schulz, 1959, Khan, 1972, Holmetskii et al., 1977, Dimond and Owen, 1996, Spark et Swift, 2002). Au contact d'un solvant, la matière organique peut gonfler et ainsi permet aux molécules de

pénétrer (Duchaufour, 1988, Garaba, 2003). D'un autre côté, l'augmentation de la matière organique apporte du carbone organique pour l'activité des microorganismes qui ensuite participent à la dégradation des pesticides (Wu et al., 1997). En conséquence le contenu du carbone organique peut avoir un impact sur les résidus des POC dans les sols (Spark and Swift, 2002, Gong et al., 2004).

L'humus qui contient un grand pourcentage de matière organique possède des propriétés structurales (grande surface spécifique) et physico-chimiques (présence des charges) qui favorisent l'adsorption. Il présente une surface spécifique très importante ( $500-800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) (Calvet et al., 1980). Les sols riches en humus favorisent la longue et bonne conservation de pesticides.

L'utilisation intense du DDT en République de Moldavie pendant les années 1972, la forte résistance à la dégradation, les propriétés physico-chimiques des sols ont favorisé la conservation du DDT dans la couche superficielle du sol (Holmetskii et al., 1977). Le plus souvent le DDT est trouvé dans les sols de type tchernozioms qui contiennent beaucoup d'humus (90% de produit à 0-5 cm).

### ***Persistence***

Les propriétés de volatilité, de solubilité et la capacité d'adsorption, déterminent la dispersion des polluants à l'échelle globale. La nature persistante liée au coefficient de partage ( $\log K_{ow}$ ) des POC est caractérisée par la durée de dégradation dans les sols en particulier dans des zones avec des climats froids. La persistance de chaque isomère du HCH est en général attribuée à l'orientation des atomes de chlore dans la molécule. Par exemple le  $\beta$ -HCH est l'isomère le plus persistant (Sahu et al., 1990).

### ***Le type de sol***

Le type de sol joue un rôle important dans la conservation des pesticides. Les sols sableux adsorbent beaucoup moins les molécules, ceci permettant une bonne migration, transport et dégradation des POC (Tarita, 1998). La demi-vie des POC atteint parfois à plus d'une décennie (tableau 7) (Ursu, 1988, Chen, et al., 2005). Plusieurs métabolites des POC sont aussi très stables et très toxiques.

**Tableau 7 : Rémanence des Pesticides Organochlorés**

Pesticide	Dose appliquée (kg.ha <sup>-1</sup> )	Temps nécessaire pour obtenir 95% de disparition (années)
DDT	1-2,5	4-30
HCH	1-2,5	3-10
HCB	1-2,5	2,7-22,90

### Migration dans les sols

La propagation des POC se fait au début sur la surface du sol, puis les molécules de polluants peuvent être entraînées dans le sol par les machines de labour ou les outils d'introduction des semences traitées (Garaba, 2003).

Lors des *labours* 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. Ce type de migration peut avoir lieu aussi sur les sites ouverts de stockage de pesticides. Un rôle important dans cette diffusion revient à la pente du terrain qui favorise le déplacement des POC par l'eau de pluie.

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 tchernozioms moldaves. La quantité d'eau de pluie reste dans la couche superficielle du sol avec les polluants dissous ou non dissous. Pendant l'été, à cause des grandes températures, l'eau chargée des molécules de POC remonte à la surface du sol par la capillarité du sol, et s'évapore (Garaba, 2003).

Certaines études effectuées ont montré que les POC sont très présents dans la couche superficielle du sol (0-10 cm), beaucoup moins dans la couche suivante (10-20 cm) et presque absents dans les couches plus profondes (Discalenco, 1972, Garaba, 2003). Des recherches sur la migration du DDT dans le sol ont été effectuées en 1985 par les chercheurs ukrainiens. Ils ont montré dans les sols qui ont été traités avec du DDT, qu'après 1,5 mois une partie du produit a été lavé par la pluie et une autre partie s'est infiltrée dans le sol jusqu'à 20 cm. 9 mois après le traitement, le DDT a été dépisté à 50 cm de profondeur (Dobrovolskii et al., 1985). Discalenco (1972) a trouvé que le DDT peut migrer dans le sol jusqu'à 80 cm.

Une autre expérience a montré qu'après avoir introduit du DDT dans le sol, quatre ans plus tard on a observé la répartition suivante (Miroux, 1985) :

0 à 15 cm	87%
15 à 20 cm	9,5%
20-25 cm	3,5%

Libershtein (1973) a effectué en République de Moldavie des recherches qui lui ont permis de montrer l'absence de migration importante des POC dans les tchernozioms moldaves en raison du grand pourcentage d'humus contenu dans ce type de sol, ce qui retient les molécules des polluants.

D'autres études réalisées sur des différents types de sols affirment que les produits persistants peuvent migrer jusqu'à la nappe phréatique (Aydin and Yudun, 1999, Diaconu et al., 2003) et peuvent diffuser plus loin dans l'eau de rivières (Jantunen and Bidleman, 1998, Aydin and Yudun, 1999, Younes and Galal-Gorchev, 2000, Khim et al., 2001, Kishimba et al., 2004, Mansour, 2004, Tieyu et al., 2005).

#### ***1.2.1.2. Dégradation et transformation des POC***

Les POC arrivés sur la surface du sol sont soumis à l'action de différents facteurs qui conditionnent l'activité insecticide sur les plantes et aussi la formation de résidus. Les facteurs biotiques comme les bactéries, les champignons, les actinomycètes, les algues, les protozoaires, les acariens, les annélides etc. participent à la décomposition de certains pesticides.

Les facteurs tels que la température, l'humidité, l'acidité, le pH sont aussi très importants. Les systèmes racinaires des plantes qui poussent sur les sols traités et absorbent une partie des composés et participent à leur isomérisation jouent un rôle non négligeable dans la dégradation des POC.

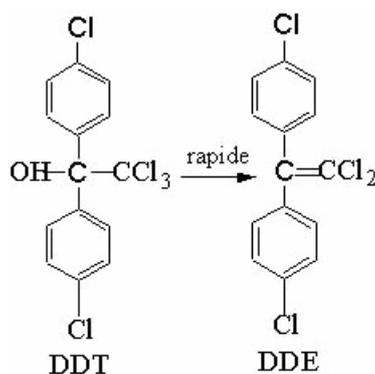
#### **Le DDT**

Les voies d'obtention des métabolites du DDT peuvent être : DDT→DDE→DDD, ou obtention directe du DDD (Corona-Cruz et al., 1999). Le DDT peut se transformer en conditions aérobies et anaérobies (annexe 5). La dégradation aérobie est longue, le produit de

dégradation étant le DDE (figure 8). Le DDE est obtenu aussi après la réaction de déhydrochlorination et la photolyse en présence de la lumière (Boul, 1994, Foght, 2001).

La dégradation anaérobie du DDT forme très vite le DDD (ou TDE). Le DDD peut être obtenu par photodécomposition en période chaude et ensoleillée, par la déchlorination réductrice, l'activité microbienne et plutôt dans des conditions basiques (WHO, 1989). Ces deux métabolites sont beaucoup plus persistants dans l'environnement que le DDT (Foght, 2001).

La minéralisation du DDT, DDD et DDE dans les sols est atteinte très lentement. Des résidus de ces produits sont trouvés dans les sols après 20 ans depuis les dernières applications (Aislabe et al., 1997).



**Figure 8 : Dégradation du DDT**

### Le HCH

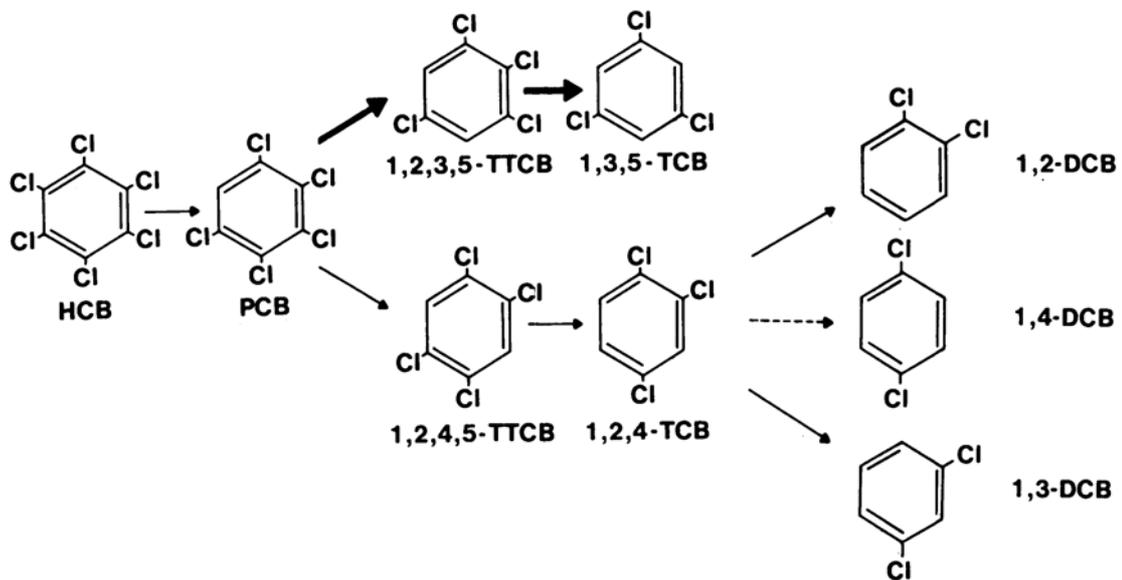
Dans la composition du HCH-technique entrent plusieurs isomères :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ . Des recherches de laboratoire ont montré que le  $\gamma$ -HCH ou le lindane peut se transformer en d'autres isomères dans les sols ou les sédiments à travers une dégradation biologique (Boul, 1994, Buser et Muller, 1995, Manz et al., 2001). Le  $\gamma$ -HCH peut isomériser en  $\beta$ -HCH via  $\alpha$ -HCH. Le  $\alpha$ -HCH peut être converti très vite dans l'environnement en  $\beta$ -HCH et aussi en  $\gamma$ -HCH et  $\delta$ -HCH (Wu et al., 1997, Walker et al., 1999).

Le  $\beta$ -HCH a une structure stable grâce à la position équatoriale de ses atomes de chlore et ceci fait que sa dégradation est très lente. Buser et Muller (1995) ont trouvé que seul un petit pourcentage de  $\gamma$ -HCH peut être transformé en  $\alpha$ -HCH ou  $\delta$ -HCH et le taux de conversion est très petit.

### Le HCB

Le HCB peut se dégrader en condition aérobie ( $t_{1/2} = 2,7 - 5,7$  ans) et anaérobie ( $t_{1/2} = 10,6 - 22,9$  ans). Les expérimentations de Fatherpure et al. (1988) ont montré que le HCB peut être déchloruré en conditions anaérobiques via deux voies : une menant à la formation du 1,3,5-TCB (1,3,5-trichlorobenzène) très stable, et l'autre à l'obtention du DCB (dichlorobenzène), (figure 9). La voie de transformation du HCB est la suivante :

Hexachlorobenzène → pentachlorobenzène → 1,2,3,5-tetrachlorobenzène → 1,3,5-trichlorobenzène → dichlorobenzène (Fatherpure et al., 1988).



**Figure 9 : Déchlorination du HCB**

### 1.2.2. Accumulation des POC dans les chaînes alimentaires

Les pesticides organochlorés avec leurs métabolites ont été détectés dans les aliments partout dans le monde. La détermination des POC 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]).

### ***1.2.2.1. Produits végétaux***

Le sol reste un milieu très important pour le transfert de pesticides dans les chaînes alimentaires. Ainsi, des résidus de POC sont trouvés dans les racines des espèces végétales comme les carottes, les pommes de terres, les betteraves, dans des fruits et légumes et autres produits qui font partie du régime alimentaire quotidien (Lichtenstein, 1959, Scheunert, et al., 1983, 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).

Zohair et al. (2006) ont trouvé des résidus de HCB dans les carottes. Les concentrations de HCB étaient très basses, de l'ordre de 0,001-0,0037  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  et celle du DDT de 3,6-100  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . La carotte est une variété qui bio-accumule fortement le lindane, le DDT et le HCB à partir du sol. Cette accumulation peut être due à de fortes concentrations des POC dans le sol, à l'importance des racines dans l'accumulation des polluants organiques ou à la forte teneur en carotène (substance lipophile) qui retient les POC dans les carottes (Miglioranza et al., 1999). Le lindane a été dépisté également dans des fruits à des taux qui varient entre 0,003-0,15  $\text{mg.kg}^{-1}$  (Cornelius, 1972) et 0,025  $\text{mg.kg}^{-1}$  (Dugan et al., 1966).

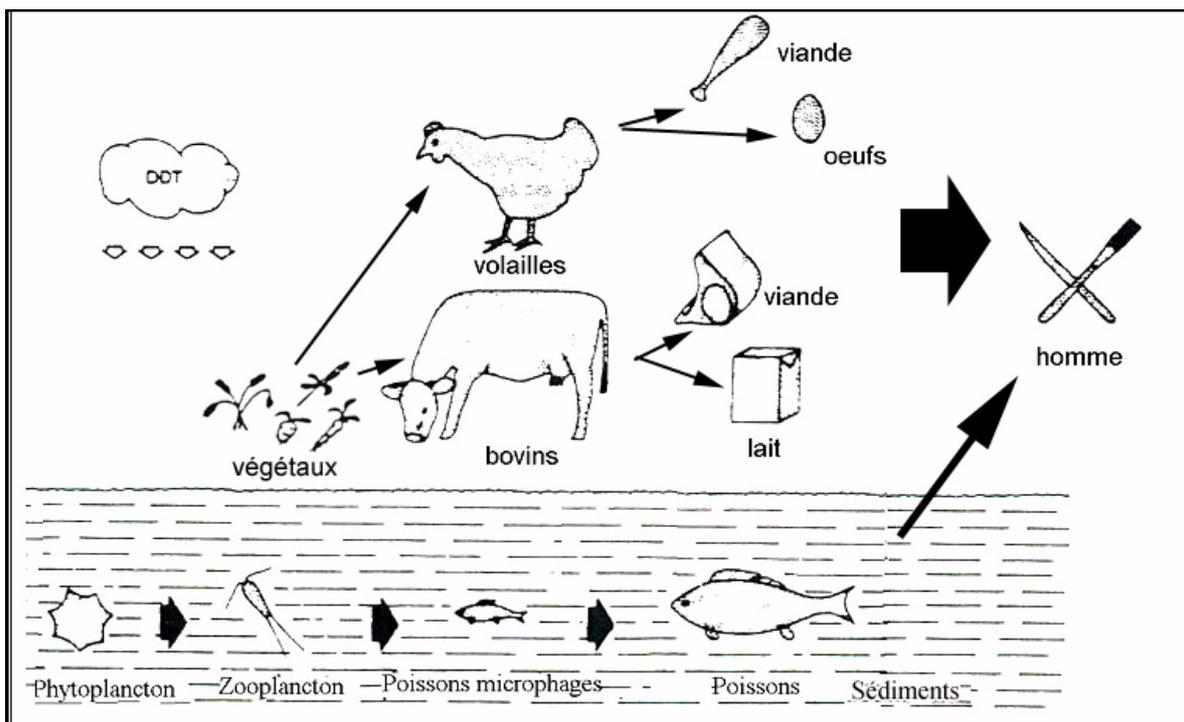
Après le traitement avec du lindane, des concentrations d'environ 0,48  $\text{mg.kg}^{-1}$  ont été trouvées dans les carottes (Discalenco, 1972). Le DDT-total a été observé à des concentrations encore plus grandes entre 0,25 et 1,00  $\text{mg.kg}^{-1}$ . Dans les pommes de terre et les tomates les POC n'ont pas été détectés. Dans le rapport de Garaba (2003) le contenu en DDT des légumes variait entre 0,0002 et 0,05  $\text{mg.kg}^{-1}$ , alors que, dans les racines de certaines plantes il était à des taux d'environ 0,90-3,20  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

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 POC sont présents à l'état de traces dans les céréales (le blé, le maïs, le tournesol), car ils ont une grande teneur en matière grasse. Les résidus de lindane détectés étaient de l'ordre de 0,27-0,29  $\text{mg.kg}^{-1}$  (De Vos et al., 1984, Falco et al., 2004, Darnerud et al., 2006, Bai et al., 2006).

### ***1.2.2.2. Produits d'origine animale***

Les POC 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-œuf-homme etc. (figure 10), (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.

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 oeufs et dans le lait (figure 10).



**Figure 10 : Modèle de transfert de pesticide**

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.

Les différentes recherches sur produits alimentaires (lait, fromages, beurres, les œufs, viande), ont montré que le p,p'-DDE, le  $\beta$ -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).

Des résidus d'insecticides étaient déterminés dans les laits à la consommation quotidienne dans différents pays après les années 1970. Stijve et al. (1984) ont montré des résultats très intéressants. Ils ont trouvé des concentrations assez élevées pour le DDT (jusqu'à 3,06 mg.kg<sup>-1</sup>) et pour le HCH (jusqu'à 1,48 mg.kg<sup>-1</sup>).

Plusieurs exemples peuvent illustrer la présence des chlorés dans les chaînes alimentaires. Le DDT et le HCH ont été déterminés dans les laits de la Roumanie (Hura and Leanca, 1997, Hura et al., 1999). Dans certaines régions, les concentrations variaient entre 0,0012-0,00204 mg.kg<sup>-1</sup> pour le DDT-total et entre 0,008-0,0065 mg.kg<sup>-1</sup> pour HCH-total. Dans d'autres régions le DDT-total a été constaté à des teneurs plus fortes (0,122 mg.kg<sup>-1</sup> le DDT et 0,081 le HCH mg.kg<sup>-1</sup>). Le beurre de la région de Galati était contaminé avec des résidus de DDT-total d'environ 0,256 mg.kg<sup>-1</sup>.

Des résidus de POC ont été révélés aussi dans les laits d'une région d'Espagne. Losada et al. (1996) présentent des valeurs à peu près similaires à celles de Hura et al. (1999). Ils ont trouvé que le DDT varie entre 0,0003-0,017 mg.kg<sup>-1</sup> et le HCH varie entre 0,0015-0,0039 mg.kg<sup>-1</sup> (Losada et al., 1996). Des concentrations de DDT et de HCH qui dépassent légèrement les LMR fixé par l'OMS, ont été trouvées par Waliszewski et al. (1997) et Battu et al. (2004) dans les laits. Les recherches de Mallatou et al. (1997) sur les résidus de POC dans les laits et les fromages ont déterminé des valeurs très étonnantes. Les plus grandes valeurs revenaient au p,p'-DDE (16,000-18,000 mg.kg<sup>-1</sup>) et au lindane (0,800-7,000 mg.kg<sup>-1</sup>).

Les chercheurs ont montré que les organochlorés peuvent passer facilement et rapidement dans les produits de la volaille comme l'œuf, (Kan and Tuinstra, 1976, Kan and Jonker-den Rooyen, 1978, Kan, 1978, Kan et Meijer, 2007). Dans ces recherches, ils ont ajouté des chlorés dans l'alimentation des volailles, afin de suivre leur transfert dans les œufs. Kan (2007) a montré que le  $\alpha$ -HCH s'accumule très lentement dans les œufs, la demi-vie étant de 1,5 semaine. Le lindane n'est pas très persistant dans les œufs et s'accumule très lentement.

Par contre le DDT, le DDE, le HCB et le  $\beta$ -HCH s'accumulent beaucoup dans l'oeuf, et leur demi-vie est de 7 semaines voire plus.

Des traces de POC sont trouvés dans les œufs de différents pays du monde, notamment des résidus des organochlorés dans les menus d'Espagne (Lazaro et al., 1996, Lazaro et al., 1997, Falco et al., 2004), de Suède (Darneurud et al., 2006), de Chine (Bai et al., 2006).

Au Royaume- Uni, 16 ans après l'interdiction du DDT, en 1984, des taux très élevés ont été dépistés dans des œufs provenant de certaines fermes ou les volailles vivaient en liberté (Regnault-Roger, 2005).

D'autres études effectuées en Californie en 1989 ont montré l'absence des pesticides dans plus de 15 000 échantillons qui provenaient de différentes cultures et denrées (Wilkinson, 1991). Ces résultats montrent que la région n'a pas été touchée par l'utilisation des chlorés.

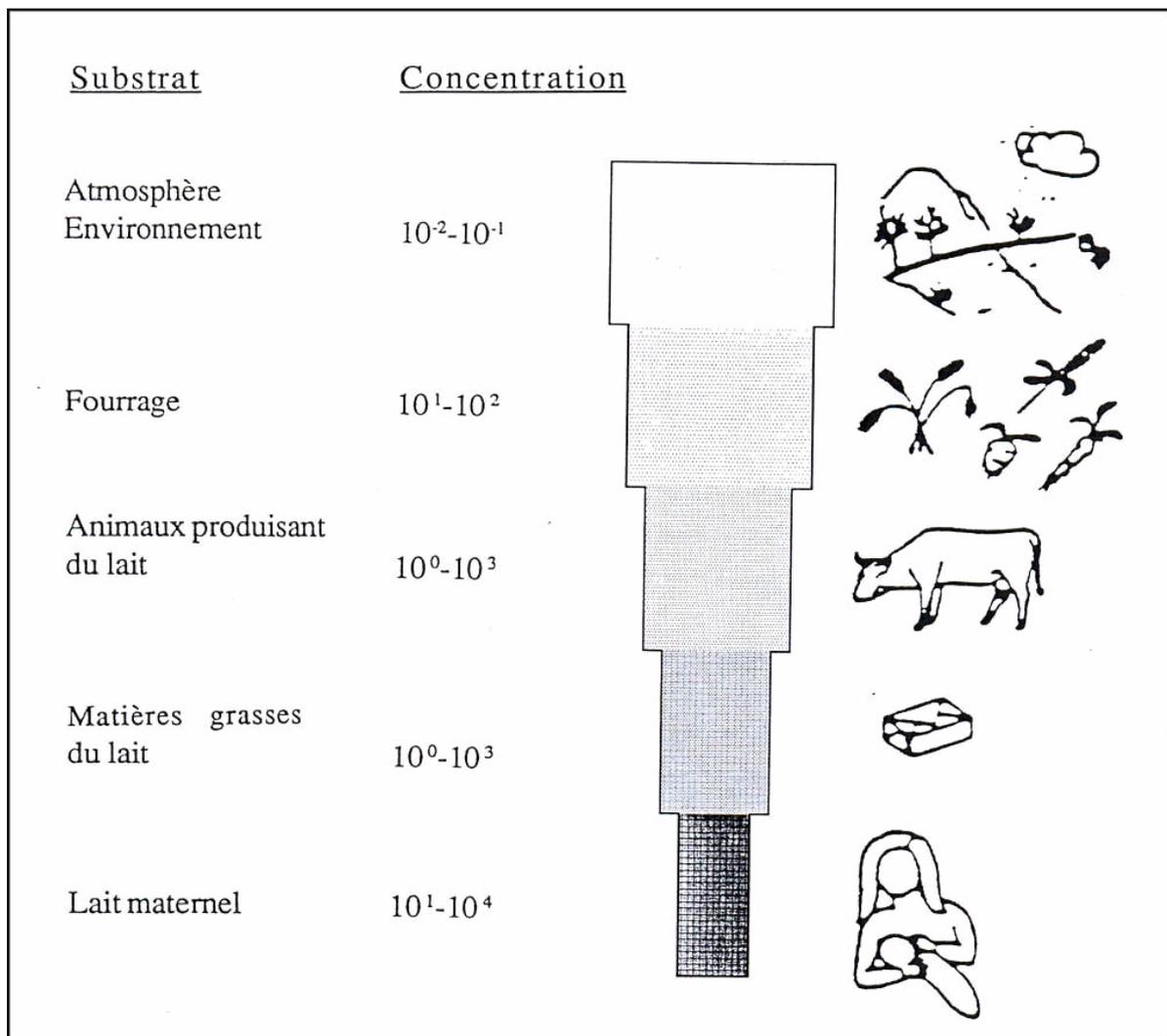
L'aliment disponible sur le marché des pays industrialisés ne contient pas généralement de polluants tels que les insecticides chlorés, mais lors des études ponctuelles effectuées sur un problème particulier, des résidus de POC ont été trouvés.

Le phénomène de transfert et de concentration des polluants rémanents dans les chaînes trophiques est une image maintenant classique des risques liés à la présence de ces résidus dans l'environnement. Par ce processus, chaque niveau trophique est le centre d'une accumulation de polluants au fur et à mesure qu'on remonte vers la pyramide écologique (la biomagnification). Simultanément, les risques toxicologiques augmentent aussi (figure 11).

A partir de la pollution atmosphérique, passant par le fourrage ou les végétaux, les animaux élaborent du lait servant à la consommation de l'homme, et pouvant se concentrer dans le lait de femme. Les POC peuvent beaucoup se concentrer, d'un facteur 10 000 à 1 000 000.

Plusieurs études ont montré que les chlorés s'accumulent dans le lait maternel mettant en danger les nourrissons (Schechter et al., 1990, Lederman, 1995, Schoula et al., 1996, Dumitrachi et Telniceanu, 1997, Lutter et al., 1998, Burke et al., 2003, Polder et al., 2003, Erdogrul et al., 2004, Wong, et al., 2005).

Les résultats les plus alarmants sont ceux relevés en Inde (Santillo et al., 1997, Banerjee et al., 1997). Le lait et les produits laitiers continuent à être pollués car le pays produit encore des POC. Des doses très élevées qui dépassent les normes de l’OMS de 13-14 fois ont été trouvées dans le lait maternel des femmes de certaines régions du pays.



**Figure 11 : Accumulation des POC dans les chaînes alimentaires**

Le DDT a été trouvé aussi dans le lait maternel de femmes de l’Ukraine à des taux de  $0,00019$ - $0,0014 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Demchenko et al., 1998, Gladen, et al., 1999). Dans les pays de l’ex Union Soviétique le problème de transfert de pesticides est assez connu. Même après des décennies depuis que les POC ne sont plus utilisés, ils sont encore trouvés dans différentes matrices.

Suite à la dégradation environnementale en Union Soviétique, la santé des populations est en danger. Des traces de POC sont trouvées dans le lait maternel de femmes en Kazakhstan (Lutter et al., 1998).

Les études effectuées par une équipe de recherche ont identifié des résidus de  $\beta$ -HCH, DDE et HCB à des taux en moyenne de 1670, 1500 et 78 ng.g<sup>-1</sup> respectivement. Polder et al. (2003) ont trouvé des résidus de POC dans le lait maternel dans certaines régions arctiques de Russie (Kargopol, Severodvinsk, Arhangelsk). Les plus grandes concentrations étaient celles du p'p-DDE et p'p-DDT (1192 et 194  $\mu$ g.kg<sup>-1</sup>).

### I.2.3. Mode d'action et toxicité des POC pour la santé humaine

Beaucoup d'études environnementales-épidémiologiques indiquent qu'il existe une corrélation entre la contamination chimique et les effets observés sur la santé humaine et animale (Hayes et Laws, 1991, Hayes, 1992). Les effets négatifs de pesticides sur la santé résultent d'une exposition de longue durée de consommateurs. Pour la première fois les effets secondaires ont été observés dans les années 1960 suite à l'application intensive de pesticides et l'exposition des populations à ce type de produits chimiques.

En principe tous les pesticides sont toxiques, mais leur degré de toxicité varie d'un produit à l'autre. Selon les sources bibliographiques, les avis sur la potentielle cancérogénicité des isomères du HCH et métabolites du DDT varient. Le DDT avec ses métabolites et le Lindane sont classés comme « probablement » cancérigènes pour l'homme (classe 2B), (IARC, 1974,). L'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (EPA) a également classé ces produits comme probablement cancérigènes ([www.epa.org](http://www.epa.org)).

Certaines études identifient une association positive entre l'exposition aux pesticides et la leucémie, le cancer du cerveau, le cancer de la prostate, le cancer du foie, le cancer pancréatique (Beard, 2006). D'autres recherches effectuées ont montré une croissance de la mortalité à cause du cancer du foie et du cancer utérin (Coco et al., 2000).

Quelques investigations épidémiologiques sur de groupes de volontaires ont confirmé l'association entre les concentrations du DDE dans les tissus adipeux et une croissance du

risque de cancer des poumons (Coco et al., 1997). Ces types d'affections peuvent être rencontrés chez les professionnels qui sont beaucoup exposés aux POC.

Certaines études montrent que les pesticides chlorés sont des perturbateurs endocriniens (Kaloyanova et El Batawi, 1991). Les POC ont des caractéristiques œstrogéniques et donc sont impliqués dans l'apparition de différentes tumeurs (Willett et al., 1998). Quelques études impliquent le  $\beta$ -HCH comme un « oestrogène environnemental ». Cet isomère très stable et persistant a été détecté dans le sang et les lipides des gens qui ont travaillé avec ces produits.

Il est connu que le p,p'DDE agit sur la quantité d'oestrogènes produite, trouble le mécanisme hormonal. Cette molécule est potentiellement toxique pour la faune. Elle obstrue l'activité enzymatique nécessaire à la production du carbonate de calcium chez l'oiseau femelle rendant la coquille de l'œuf plus mince (Vasseur et Cossu-Leguille, 2006).

D'autres recherches effectuées en Moldavie ont établi une corrélation entre les quantités de pesticides employés en agriculture, la diminution des défenses immunitaires et l'augmentation des maladies infectieuses chez l'enfant (Déoux, 1998). Des corrélations avec certaines maladies ont été faites mais toutes n'ont pas été confirmées (Krieger, 2001, Raport 2003).

Dans le tableau 8 nous pouvons voir d'autres effets négatifs possibles des pesticides. Par exemples le DDT peut affecter le système nerveux central (central et périphérique) provoquant une hyperexcitabilité, épilepsie, convulsions, ataxie (El Batawi et Kaloyanova, 1991). Ces effets ont été constatés chez les gens qui ont eu un contact direct avec les pesticides (les agriculteurs, les ouvriers dans les entreprises de production de pesticides).

Des problèmes dermatologiques ou allergiques ont été également signalés pour des personnes exposées aux HCH. Par ailleurs, l'application du lindane sous forme de lotion (10%) pour lutter contre les poux, a entraîné de sévères intoxications chez l'enfant.

**Tableau 8 : Effets des POC**

Effets	Molécule		
	DDT	HCB	HCH
Reproduction et développement	x	x	x

Système immunitaire	x	x	x
Glande Thyroïde (système hormonal)	x	x	x
Porphyrie		x	
Changement squelettiques	x		
Surrénale	x		x
Cancérogène		x	x

Dans certaines régions de l'ex URSS et notamment en République de Moldavie on a constaté des niveaux très hauts de DDT dans le sang humain. Les chercheurs ont fait la suggestion que la grande occurrence de malformations congénitales et l'augmentation des naissances néonatales sont liées aux concentrations de pesticides dépistées (Global Report, 2003).

L'accumulation des organochlorés dans les produits alimentaires, chez les animaux et l'homme est très importante. Des valeurs de toxicité ont été fixées en prenant en compte le degré de toxicité, la persistance et la bioaccumulation (tableau 9).

La toxicité aiguë et subaiguë est définie par la Dose Létale 50% (DL<sub>50</sub>) chez le rat. Elle représente la dose toxique qui conduit à la mort de 50% d'individus.

**Tableau 9: Toxicité aiguë des pesticides chlorés DL50 orale et dermale sur rat**

(OMS/WHO, 2002, [www.inchem.org](http://www.inchem.org) )

Pesticide	Orale DL <sub>50</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Dermale DL <sub>50</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )
DDT	113-800	250-3000
HCB	3500-10 000	
γ-HCH	88-225	900-1000
α-HCH	500-4670	900-1000
β-HCH	1500	-

Les pesticides peuvent dégrader la santé humaine également par l'intermédiaire des produits alimentaires consommés régulièrement. En 1976 une directive européenne (76/895/CEE) a fixé des teneurs maximales pour les résidus de pesticides contenus dans les légumes et les fruits ; elle a été modifiée en dernier par la directive 89/186/CEE.

Dans le tableau suivant nous avons présenté les Limites Maximales de Résidus (LMR) établies dans les directives 76/895/EEC, 86/362/EEC, 86/363/EEC, et 90/642/EEC du conseil concernant la fixation de teneur maximale de résidus de pesticides sur et dans les céréales, sur et dans les denrées alimentaires d'origine animale, les produits d'origine végétale y compris fruits et légumes

**Tableau 10 : Les Limites Maximales de Résidus, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Matrice	DDT	a-HCH	b-HCH	g-HCH	HCH (a et b)	HCB
Sols	0,1				0,1	0,1
Crèmes	0,04	0,004	0,003	0,001	0,07	0,01
Œufs	0,05	0,02	0,01	0,1	0,03	0,02
Fruit et légumes	0,05			0,01	0,01	0,01
Céréales	0,05			0,01	0,02	0,001
Poissons	0,2(0,03**)			0,10	0,03**	0,20

\*-la somme des métabolites de DDT : \*\*-LMR en République de Moldavie

## Conclusion

L'utilisation des pesticides pendant plusieurs décennies a produit des résultats marquants et a poussé la recherche à donner naissance à de nouveaux produits de synthèse. Ces composés ont été dès leur emploi un remède contre différents problèmes de protection des cultures et de santé publique. La production et l'emploi des pesticides atteignent des chiffres impressionnants dans les pays dont l'agriculture est économiquement prédominante (Australie, Chine, Etats-Unis, Inde, U.R.S.S.).

Mais vers les années 1960-1965 les chercheurs ont démontré que certains pesticides (surtout les insecticides chlorés) provoquaient des perturbations physiologiques et environnementales menaçant les organismes vivants. Les pesticides chlorés ont été détectés dans l'air, les eaux potables, les sols, plusieurs années après leur utilisation, en raison de leur forte rémanence. La lipophilie des insecticides chlorés a favorisé la bio-accumulation dans les chaînes trophiques, ce qui a entraîné une forte contamination des chaînes alimentaires de l'homme.

La population pourrait être soumise à un « risque » à cause des expositions environnementales (courtes ou à long terme), les groupes les plus vulnérables étant les femmes enceintes, les enfants et les nourrissons.

Les recherches sur la contamination de l'environnement avec des produits très rémanents doivent rester actuelles et bien suivies dans les pays « grands employeurs » de pesticides, afin d'éviter de mettre en danger la santé humaine.

## **II. MATERIEL ET METHODES**



## II. 1. Caractéristiques des sites étudiés

Pour étudier la migration des POC dans les sols et les sédiments et afin de déterminer si ces produits s'accumulent dans les chaînes trophiques, nous avons choisi plusieurs sites d'études : sept sites au centre, un site au nord et un site au sud du pays (figure 12). Notre choix résulte de critères suivants :

1. Même type de sols
2. Même type de polluants
3. Emplacement géographique et conditions climatiques différentes
4. Pratiques agricoles différentes

Nous avons ciblé principalement le centre de la République, car la bibliographie montrait que cette région présentait une agriculture beaucoup plus développée grâce aux bonnes conditions climatiques et aux sols de type tchernoziom. Le nord du pays a été présenté par comparaison avec les autres sites, cette région ayant des pratiques agricoles moins développées à cause du climat plus froid convenant moins bien à l'agriculture. Nous avons choisi quelques villages dans les zones où il existe des problèmes liés au mauvais entretien des dépôts de stockage de produits chimiques. Afin de vérifier si la dispersion des POC s'est produite seulement dans les villages où ont été bâtis les dépôts, nous avons étudié quelques sites témoins.

### II.1.1. Département de Glodeni, village de Cuhnesti

Au nord du pays nous avons choisi le département de Glodeni (figure 12). Ce département comprend 55 localités dont le village de Cuhnesti. La commune se trouve à 1,5 km du dépôt et la population de ce village est de 1835 habitants (annexe 6). Autour du dépôt se trouvent des terrains agricoles qui couvrent environ 71% du total des terres (annexe 7). Les sols de la région sont des tchernozioms typiques. Les eaux phréatiques se trouvent à une profondeur de 1 m. Le dépôt est situé sur une pente de 3-4°. Le dépôt et la station de préparation de solutions (figure 13 et 14) ont été construits en 1971 dans le cadre d'une association agricole du village pour la conservation de produits minéraux et pesticides.

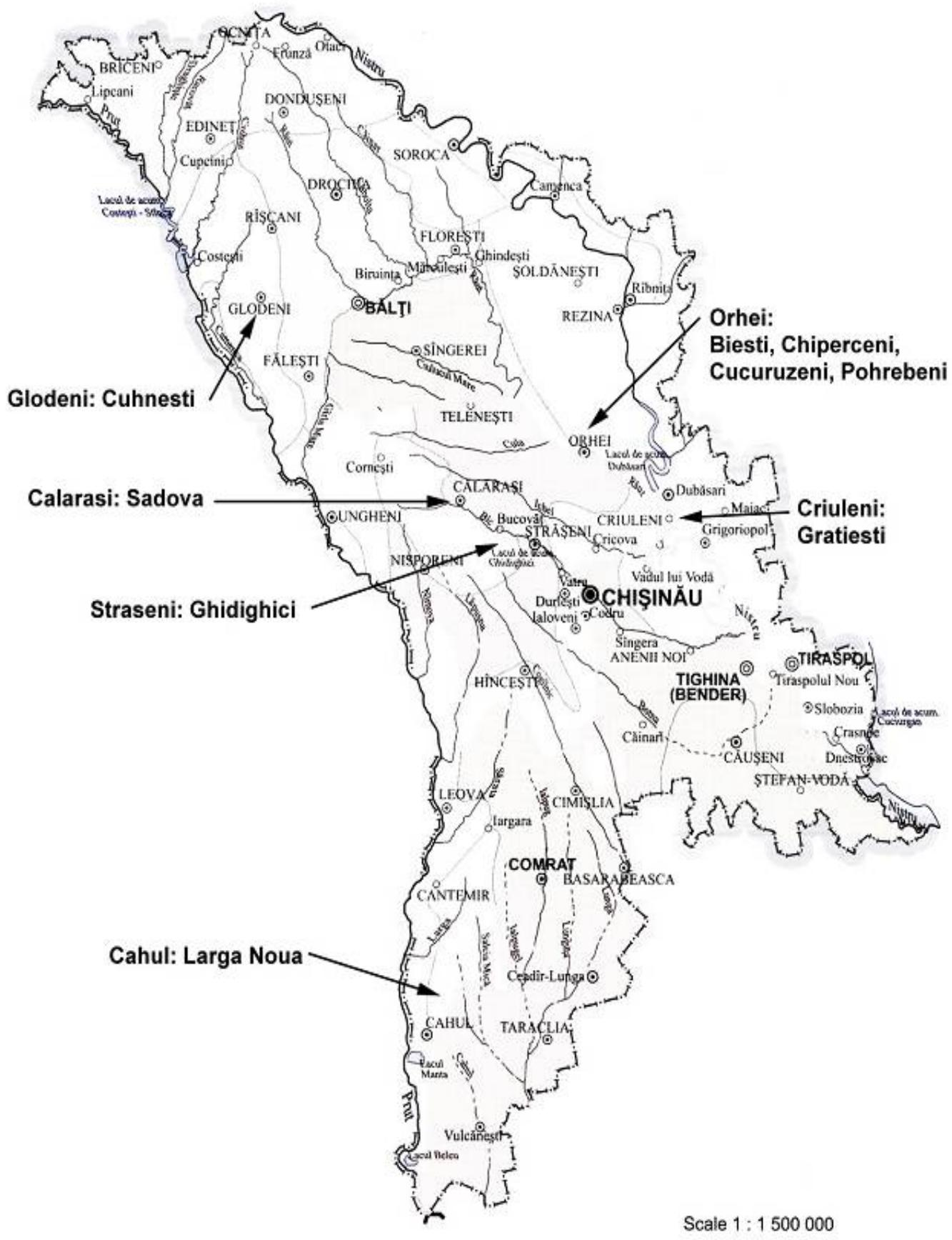


Figure 12: Carte de la République de Moldova

Depuis la mise en service il n'a pas été entretenu et, nous avons constaté que les murs du bâtiment sont fissurés et le toit endommagé. L'accès dans le bâtiment est interdit, mais nous avons eu un accès sur le territoire de l'association agricole. Au moment de l'étude (2005) dans ces lieux se trouvaient des pesticides périmés et non utilisables - environ 8490 kg (inventaire du programme du Ministère de l'Environnement). Une odeur puissante était perceptible autour du bâtiment et à une distance de plusieurs mètres de l'entrepôt. Autour du bâtiment il existe un bassin d'accumulation des eaux qui contient quelques traces de produits chimiques.



**Figure 13 : Dépôt du village de Cuhnesti**



**Figure 14 : Station de préparation**

### II.1.2. Département de Cahul, village de Larga Noua

Au sud du pays nous avons choisi la commune de Larga Noua qui fait partie des 51 localités du département de Cahul (figure 12). À l'ouest du village passe la rivière frontalière du Prut. La population de ce village est de 1542 habitants (annexe 6). Le dépôt se trouve à une centaine de mètres du village. Les terrains agricoles du village de Larga Noua couvrent environ 73% de l'ensemble du territoire (annexe 7). Les sols de la région sont aussi des tchernozioms. Le dépôt est situé sur une pente de 2-3°.

Lors de la visite nous avons constaté que le dépôt était fermé (figure 15) et présentait une bonne apparence. Un examen plus attentif a montré que les murs et le plafond du bâtiment sont partiellement détruits. Des quantités importantes de produits chimiques étaient répandues sur le sol (figure 16). L'odeur de produits chimiques était perceptible à plusieurs dizaines de mètres. A trois mètres du dépôt se déploient les champs agricoles. D'après le

Rapport National (2005), 13 450 kg de produits chimiques (pesticides inclus) ont été ré-emballés et évacués.



**Figure 15 : Dépôt du village de Larga Noua**



**Figure 16 : L'intérieur du dépôt**

### II.1.3. Département d'Orhei

Ce département est situé au centre du pays (figure 12) et comprend 75 localités urbaines et une ville. Pour la réalisation de nos études nous avons choisi les dépôts de stockage des villages suivants : Chiperceni, Cucuruzeni, Pohrebeni et Biesti. La population de ces villages est entre 1400 et 2200 habitants (annexe 6). Le total des terres arables de ces communes couvre environ 80% de l'ensemble des terres agricoles (annexe 7). La grande partie des sols du département d'Orhei sont des tchernozioms typiques et la profondeur à laquelle se trouvent les eaux phréatiques varie entre 0,5-2,0 m.

#### ***II.1.3.1. Dépôt de produits chimiques du village de Chiperceni***

Le dépôt est situé sur une pente nord de 3-5°, à une distance de 20 m du chemin qui mène au village. En aval du dépôt, en direction nord-est et à une distance de 100 m se situe une décharge non-autorisé. En aval du bâtiment se trouve un grand champ agricole. Le dépôt est partiellement détruit : les portes manquent, les fenêtres aussi, une partie du toit est détruite (figure 17). Une odeur de produits se sentait à côté du dépôt et alentour. Nous n'avons pas trouvé de pesticides à l'intérieur du bâtiment, mais nous avons constaté des traces de produits chimiques à l'extérieur de l'entrepôt. Dans notre étude le site reste un site « témoin », car nous avons supposé que la population du village qui se situe à environ 3 km de ce lieu n'est

pas soumise à un grand risque vu la disparition totale de pesticides et la future démolition du bâtiment.

### ***II.1.3.2. Dépôt de produits chimiques du village de Biesti***

Le dépôt est situé sur une pente de 6-7° dans la zone de protection de l'eau. Le dépôt est complètement détruit (figure 18). Nous avons trouvé seulement la fondation du bâtiment. Une légère odeur de produits chimiques était perceptible aux alentours. A côté du bâtiment a été construite la station de préparation de solutions chimiques (figure 19). Elle se situe à 5 m de la route nationale. En aval de la route se trouve un champ agricole et plus bas un lac (figure 20). Nous avons choisi ce site en raison de la situation du dépôt à côté de la source d'eau. Nous avons eu comme but d'étudier si les sols, les produits agricoles et en particulier les poissons du lac sont contaminés par les POC.



**Figure 17 : Dépôt du village de Chiperceni**



**Figure 18 : Dépôt de village de Biesti**



**Figure 19 : Station de préparation de Biesti**



**Figure 20 : Lac de Biesti**

#### ***II.1.3.3. Dépôt de produits chimiques du village de Pohrebeni***

Le dépôt est complètement détruit, il subsiste seulement des déchets de produits de construction. Il est situé au cœur du village, sur une pente de 3-5°. En aval du dépôt, à une distance de 200 m, se trouve une ligne protectrice d'arbres pour le village voisin. Par contre, le dépôt est situé à 15-20 m de la route principale du village et à 50 m sont construites des maisons. Les données du Rapport National (2005) montrent qu'environ 3250 kg de produits ont été évacués. Nous avons ciblé ce site par rapport à l'emplacement du dépôt au cœur de la commune rurale. Nous avons voulu étudier si la population était soumise au risque, par l'intermédiaire de produits agricoles et produits d'origine animale contaminés.

#### ***II.1.3.4. Dépôt de produits chimiques du village de Cucuruzeni***

Le dépôt est situé à côté de la route en direction du village de Cucuruzenii, sur une pente de 4-5°. En aval du dépôt se trouve une sécherie de tabac. Au sud se situe un élévateur. En direction du nord, après le chemin du village, s'étend un champ agricole. Le dépôt était fermé, le toit semblait intact, par contre les vitres des fenêtres étaient cassées (figure 21). L'inventaire effectué dans le cadre de la mise en œuvre de la Convention de Stockholm montre qu'environ 2750 kg de produits chimiques ont été évacués de ce site. Des odeurs puissantes se sentaient autour du dépôt. Nous avons observé des maisons d'habitation à quelques mètres de l'entrepôt (figure 22). Nous avons remarqué que les animaux des habitants se nourrissent à côté de l'entrepôt. Ce site nous a paru potentiellement dangereux pour les habitants du village.



**Figure 21 : Dépôt du village de Cucuruzeni**



**Figure 22 : Les maisons à côté du dépôt**

#### ***II.1.3.5. Département de Calarasi, village de Sadova***

Le département est situé à 49 km de la capitale (figure 12) et regroupe 44 localités dont une ville (Calarasi). Nous avons effectué des études dans le village de Sadova qui a une population de 2731 habitants. Les terrains agricoles du village couvrent seulement 42% du total des terres (annexe 7). Dans le village de Sadova comme, dans beaucoup d'autres communes, un entrepôt pour le stockage de produits chimiques a été construit en amont au milieu des champs agricoles (figures 23 et 24).



**Figure 23 : Dépôt et station de préparation du village de Sadova**



**Figure 24 : Les champs agricoles**

Pendant notre visite de terrain nous avons constaté que le bâtiment était fermé, ne présentait pas de traces de produits à l'extérieur et semblait être dans un bon état. Par contre, à côté du dépôt de stockage, nous avons trouvé la station de préparation de solutions dans un état désastreux (figure 23). Les terres à côté du dépôt appartiennent aux gens du village qui y travaillent (à 15 m environ) ce que nous avons pu constater lors de nos visites. D'après les informations acquises dans ce village, les pesticides n'ont pas été beaucoup employés. Nous avons sélectionné cette commune dans le but de déterminer si les produits chlorés ont quand même migré plus loin de l'entrepôt.

#### ***II.1.4. Département de Straseni, village de Gratiesti***

Le département de Straseni comprend 38 localités dont deux villes (Straseni et Bucovat). Pour la réalisation de nos études nous avons choisi le village de Gratiesti, situé à 18 km de la capitale (figure 12). La population du village est de 4700 habitants et chaque année le nombre augmente. Le village est situé sur une colline vallonnée. Au pied du village un petit lac sert à la pêche et il est un lieu d'agrément pour les riverains. Le dépôt de produits chimiques est

situé au sommet du village. Le bâtiment mis en exploitation en 1972 est maintenant fortement dégradé, sans fenêtres ni portes, ce qui permet un accès libre à l'intérieur (figures 25 et 26). Des résidus de pesticides ont été identifiés à l'intérieur du dépôt et vers la station de préparation de solutions. Le Rapport National 2005 mentionne qu'entre 1984-1986 50 tonnes de produits chimiques ont été évacuées de ce dépôt. Les champs agricoles s'étendent en aval du dépôt. Pendant nos visites de terrain nous avons senti l'odeur de produits chimiques qui se propage à une très longue distance.



**Figure 25 : Dépôt du village de Gratiesti**



**Figure 26 : Station de préparation**

#### ***II.1.5. Agglomération de Chisinau, village de Vatra, lac Ghidighici***

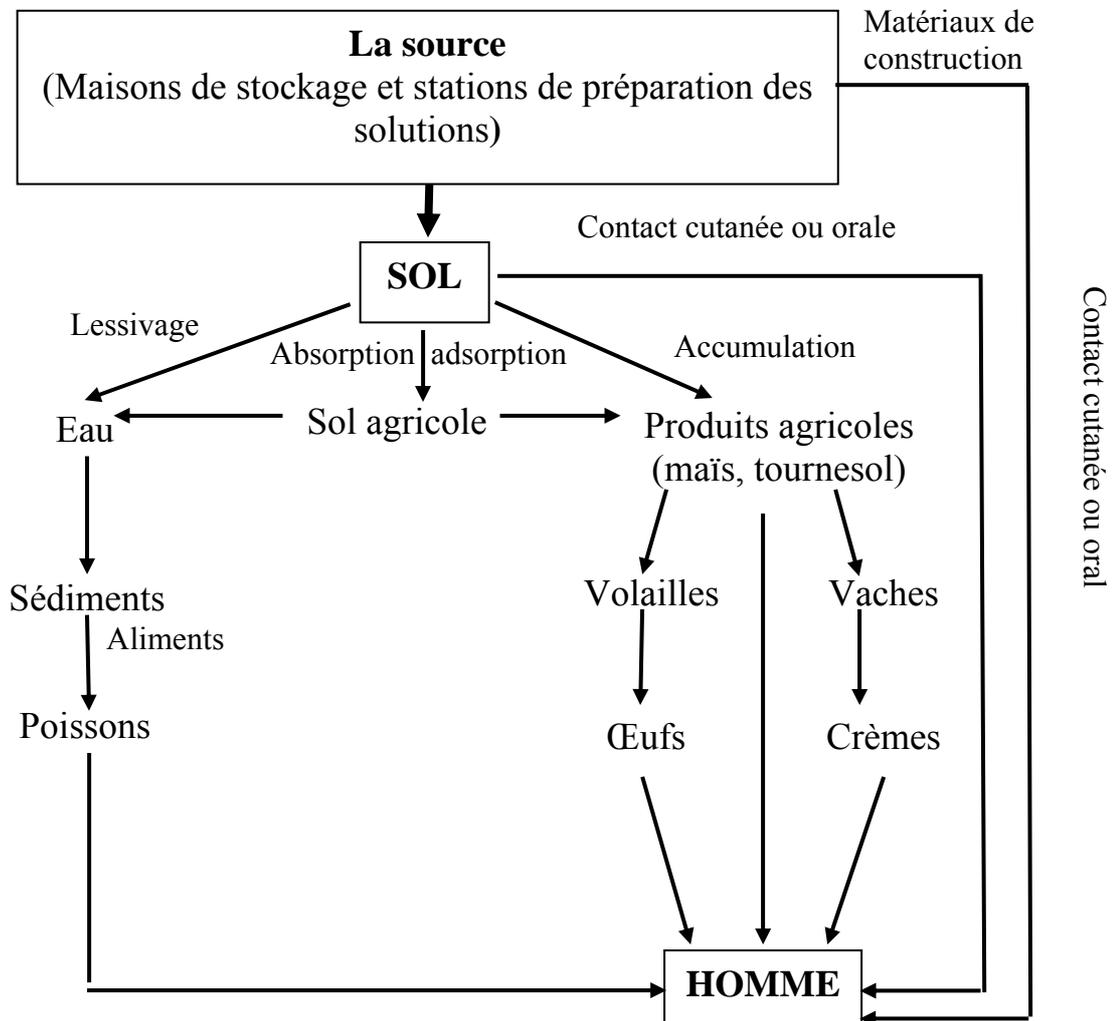
A environ 30 km de la capitale, Chisinau, un grand réservoir d'eau a été construit en 1957. Il couvre une surface de 850,2 ha et contient environ 52 millions m<sup>3</sup> d'eau. C'est un lieu d'agrément pour la population et aussi un lieu de pêche (figure 27). Le lac est rattaché au village de Vatra, de l'agglomération de Chisinau. Dans la zone du lac aucun dépôt de stockage n'a été construit. En choisissant ce site nous avons eu comme but d'étudier si ce lieu peut être contaminé par les POC bien qu'il n'y ait pas de source de pollution.



**Figure 27 : Vue du lac Ghidighici**

## II.2. Prélèvements et préparation des échantillons

Suite à nos visites de terrains nous avons conçu un schéma des voies possibles de migration des POC depuis la source (figure 28). Le premier milieu qui est affecté est le sol. Depuis un sol pollué les POC sont susceptibles de migrer vers les nappes phréatiques ou d'émerger dans les eaux de surface par le lessivage des sols pollués. Ces polluants peuvent être retrouvés plus tard dans les sédiments de lacs et de rivières. Il est possible que les POC s'accumulent après un certain temps dans la chair des poissons qui peuplent ces eaux. L'homme se trouve à la fin de cette chaîne et les poissons seront la source secondaire qui va participer au transfert des POC dans le corps humain.



**Figure 28: Les voies de migration des pesticides organochlorés**

Dans notre étude nous avons négligé le paramètre « eau » par deux raisons : 1. les POC d'après la bibliographie (chapitre I.2.1.) arrivent difficilement dans l'eau, car ils sont retenus

par la matière organique du sol ; 2. ils sont pratiquement insolubles dans l'eau (annexe 1) ; 3. il y a une difficulté de transport des échantillons (environ 500 ml par échantillon). Par contre nous avons étudié sur trois sites les sédiments et les poissons (carpes).

Les POC vont migrer en premier dans les sols qui sont à côté du dépôt et ensuite ils pourront se distribuer plus loin, dans les sols agricoles et les végétaux cultivés sur ces sols. Nous avons estimé que par l'intermédiaire de plusieurs mailles, les POC vont s'accumuler dans la maille « homme » qui est au bout de la chaîne. Par exemple si les végétaux servent de nourriture aux animaux, les résidus de POC peuvent être retrouvés ensuite dans les produits finis : les œufs de volaille, les produits comme le lait, la crème et la viande des bovins. Ces produits serviront plus tard de nourriture pour l'homme. Ceci peut entraîner des niveaux de contamination inacceptables dans le corps humain. Une chaîne plus courte a été aussi prise en considération ; « végétaux (légumes, fruits, céréales)-homme ».

Il est aussi possible que les POC arrivent dans le corps humain après une longue utilisation sanitaire de ces produits. Certaines personnes, qui ne sont pas informées du danger des pesticides, utilisent les matériaux de construction contaminés dans leur ménage. Les résidus des POC contenus dans les déchets de construction peuvent passer ensuite dans le régime alimentaire des animaux et s'accumuler dans leur organisme. Ces POC passeraient de l'organisme animal dans le lait, les œufs etc. qui sont consommés par l'homme. Ces produits sont des sources secondaires dans notre étude, mais leurs concentrations peuvent avoir un impact important sur la santé humaine. Après la visite de chaque site nous avons constitué un plan d'échantillonnage et nous avons réalisé les prélèvements décrits dans les paragraphes suivants.

### II.2.1. Prélèvement des sols

Nous avons prélevés des sols dans les zones suivantes : Cuhnesti, Chiperceni, Cucuruzeni, Pohrebeni, Biesti, Sadova, Gratiesti, Larga Noua. Le prélèvement des sols a été effectué en deux étapes. En premier nous avons prélevé des sols à côté des dépôts de stockage (0-10 m et 30-50 m) et nous les avons appelés « sols de la source ». En deuxième nous avons prélevé des sols agricoles situés à une distance de 150-200 m des dépôts de stockage et nous les appelons

dans le texte « sols agricoles ». Ces échantillons représentent des sols de la couche superficielle (0-10 cm).

Pour les prélèvements des sols nous sommes basés sur les normes :

1. NF ISO 10381-1 Qualité du sol – Echantillonnage : lignes directrices pour l'établissement des programmes d'échantillonnage
2. NF ISO 10381-2 Qualité du sol – Echantillonnage : lignes directrices pour les techniques d'échantillonnage

Nous avons effectué des prélèvements de sol en des points distincts (collecte du sol tous les 5 m sur une distance d'environ 30 m) en bassin versant de chaque dépôt. Plusieurs échantillons de sols ont été collectés et ensuite mélangés pour obtenir un échantillon composite. L'objectif est de constituer un échantillon intégré représentatif de la zone étudiée. Après une bonne homogénéisation environ 500 g de sol ont été transférés dans des sacs en polyéthylène (norme NF ISO 10381-1 à 2) et maintenus au froid (environ -16°C). Nous avons prélevé des sols sur tous les sites, sauf Ghidighici. Pour le site de Cuhnesti nous avons été empêchés de prélever à côté du dépôt par le bassin d'accumulation.

### II.2.2. Prélèvement des sédiments

Les sédiments ont été collectés à 3-5 m du bord des lacs des villages de Biesti, de Gratiesti et de Vatra, à différents points. A l'aide d'un outil spécial nous avons prélevé quelques cartouches de sédiments d'environ 15 cm. Nous avons obtenu, comme pour les sols, un échantillon composite qui a été conservé dans des sacs en polyéthylène au froid (environ -16°C).

### II.2.3. Prélèvement des produits agricoles

Des espèces comme du maïs, du tournesol, du blé, des tomates ont été collectées dans les localités de Chiperceni, Biesti, Pohrebeni, Cucuruzeni, Larga Noua, Gratiesti et Sadova. Quatre ou cinq échantillons de chaque variété ont été prélevés sur les sols agricoles. Seules les parties consommables (grains) ont été collectées. Les produits ont été conservés au froid jusqu'au moment de l'analyse.

#### II.2.4. Prélèvements des poissons

Les poissons proviennent des lacs d'où nous avons prélevé les sédiments (Biesti, Gratiesti et Ghidighici). Environ 4-5 poissons de chaque lac ont été collectés chez les pêcheurs. Nous avons prélevé des espèces de Carpe. Nous avons prélevé la chair et la peau de poisson (environ 150-200 g) et nous les avons congelés et gardés au froid (environ -16°C) jusqu'au moment de l'analyse. Chaque poisson a été traité séparément.

#### II.2.5. Prélèvements de produits alimentaires gras

Des produits alimentaires d'origine animale ont été étudiés dans les communes de Cucuruzeni, Pohrebeni, Gratiesti, Larga Noua et Sadova. Nous avons collecté des crèmes et des œufs (un échantillon de chaque produit par famille) dans cinq familles de chaque site étudié. Les crèmes ont été prélevées dans des bocaux en verre et conservées au réfrigérateur jusqu'au moment de l'analyse. Les œufs ont été également conservés au réfrigérateur.

#### II.2.6. Prélèvement de produits alimentaires non-gras

Nous avons collecté sur deux sites des légumes et fruits : oignons, tomates et raisin (Sadova et Gratiesti). Ces produits ont été conservés dans des bocaux en verre au réfrigérateur jusqu'au moment de l'analyse. Environ 300 g de chaque produit ont été collectés.

Tous les échantillons ont été apportés en France pour l'analyse dans les délais les plus courts. Ils ont été transportés dans des valises frigorifiques et puis gardés au congélateur (-16°C) dans le laboratoire jusqu'au moment de l'analyse.

La méthode idéale de dosage des résidus de pesticides devrait permettre à partir d'une seule extraction, de quantifier toutes les traces susceptibles d'être présentes dans l'échantillon. Un schéma général d'analyse de pesticides est présenté dans la figure 29. Les étapes principales pour préparer un échantillon pour l'analyse sont:

- Le prétraitement de l'échantillon
- L'extraction des pesticides
- La purification

Tous nos échantillons ont été analysés au sein de 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 les références suivantes :

1. NF ISO10382 Qualité des sols : « Dosage des pesticides organochlorés et des biphényles polychlorés »
2. NF 1528 Aliment gras : « Dosage des pesticides organochlorés et des biphényles polychlorés » ; partie 1-4
3. NF 12393 Aliment non-gras : Méthodes multirésidus de détermination par chromatographie en phase gazeuse de résidus de pesticides ; partie 1-4
4. Food and Drug Administration, (FDA). « Pesticides Analytical Manual », Volume I, Methods which detect multiple residues, U.S. Department of Health and Human Services: Washington, DC, 1999

### II.3. Prétraitement des échantillons

Les étapes de base pour le traitement des échantillons sont les suivantes :

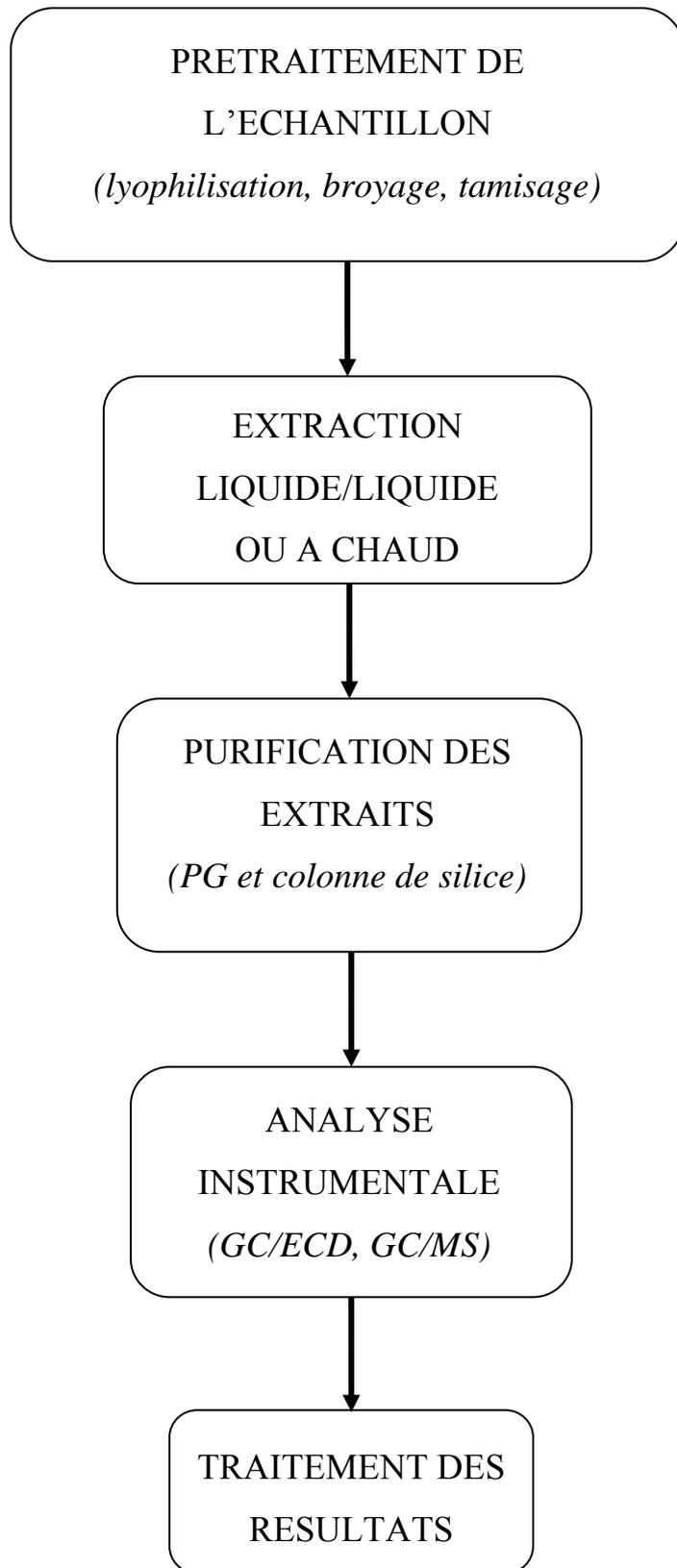
- **séchage** par lyophilisation des sols, des sédiments, des céréales, des œufs, des poissons
- **broyage** : des sols, des céréales et des œufs (après le séchage) dans un mixer
- **tamissage** : des sols (à 250 $\mu$ m)

### II.4. Extraction

L'étape suivante après la préparation des échantillons est l'extraction. C'est une étape très importante dans l'analyse des résidus. L'extraction est réalisée à l'aide des solvants organiques tels que le méthanol (Concalves, et Alpendurada, 2005), l'acétone (Manz et al., 2001), l'hexane (Lang et al., 2005), l'acétonitrile (Conte et al., 1997, Furusawa and Morita, 2001), l'éther de pétrole et dichlorométhane (Lazaro et al., 1996, Ngabe et Bidleman, 2006).

#### **Solvants**

Nous avons utilisé différents solvants pendant les expérimentations: Cyclohexane, Acétone, Ether de Pétrole – SDS, Ethyl acetate, Diethyl ether - Riedel-de-Haën, Methanol – Normapur, Hexane, Toluène – Promochem.



**Figure 29: Protocole expérimental pour l'analyse des POC**

### II.4.1. Sols et sédiments

Pour extraire les POC des sols et des sédiments nous avons appliqué l'extraction solide-liquide ou l'Extraction Accélérée par Solvants (ASE). ASE est une technique assez récente employée après les années 1995 (Ferrary, 2003, Tao et al., 2004, Wang et al., 2006). La méthode est similaire au principe de l'extraction Soxhlet, l'extraction par ultrasons et par agitation mécanique, seulement elle met en œuvre des températures et des pressions élevées (Andreu and Pico, 2004, Goncha-Grana et al., 2006).

L'extraction à chaud (120°C) et sous pression (1500 psi) a été réalisée grâce à un extracteur de type ASE<sup>R</sup>-200 (Dionex, Vienne, Autriche) avec un mélange dichlorométhane/acétone (50 :50). L'ASE présente plusieurs avantages : grande efficacité de l'extraction, réduction du temps d'extraction (environ 20 min), diminution des volumes des solvants organiques, possibilité d'extraction d'environ 24 échantillons dans un seul cycle (Conte et al, 1997, Gan et al., 1999, Schwesig et al., 1999, Vandenburg et al., 1999, Ferrary, 2003, Chen et al., 2003, Gfrerer et al., 2004).

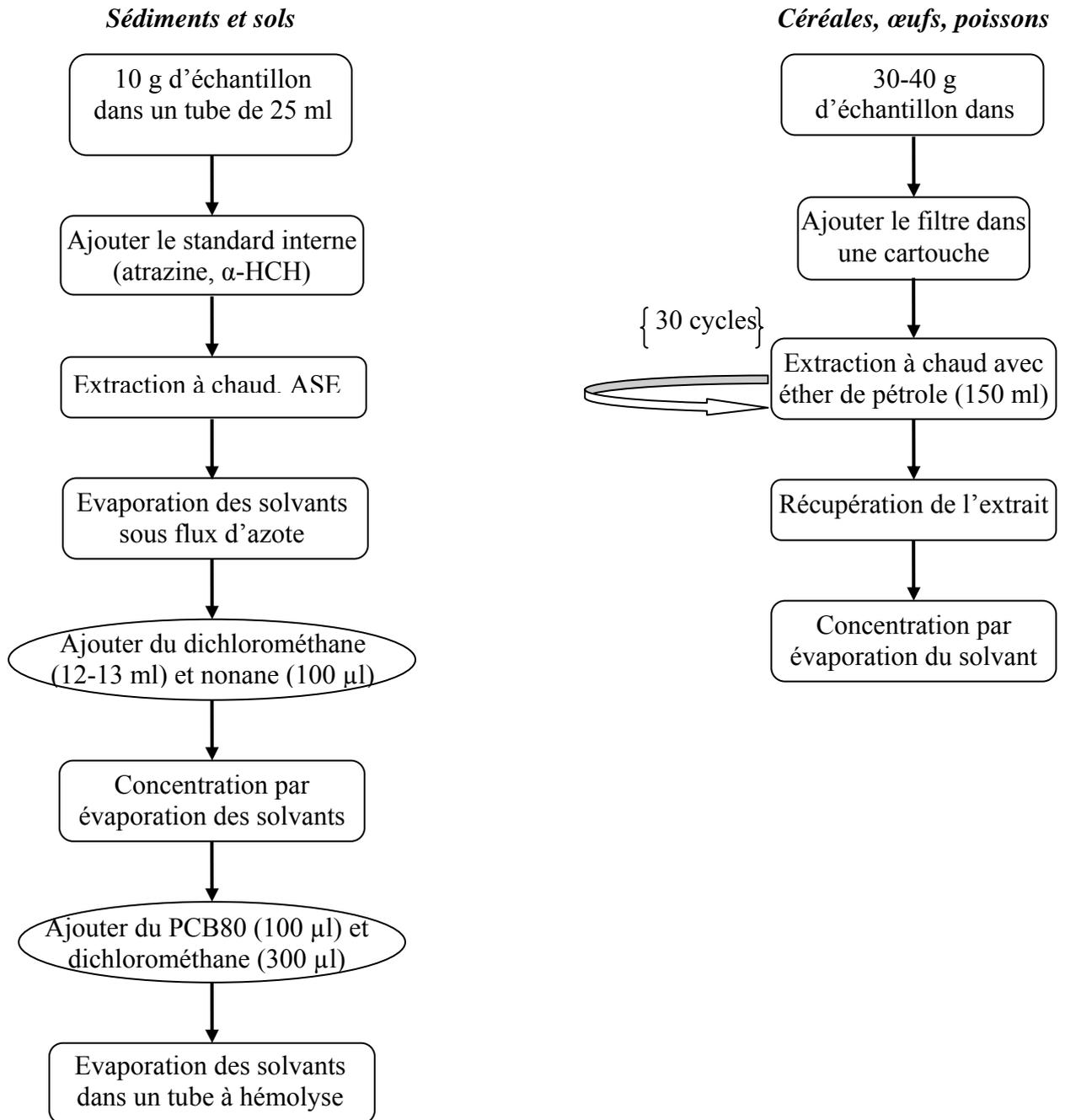
Nous avons utilisé pour l'extraction environ 10 g de sol ou sédiments prétraités qui sont introduits dans un tube de 25 ml. Dans l'échantillon a été ajouté un étalon interne (figure 30). A chaque cycle d'extraction un échantillon « blanc » est passé pour vérifier l'efficacité de l'extraction.

### II.4.2. Céréales, œufs, poissons

L'extraction liquide-solide de ces matrices est effectuée à l'aide d'un extracteur de type BÜCHI. L'extraction à l'aide de cet outil est similaire à l'extraction à chaud Soxhlet. Cette méthode d'extraction est décrite dans Pesticide Analytical Manual (FDA, 1999).

L'extraction dans l'appareil BÜCHI fonctionne de la façon suivante : environ 30-40 g d'échantillon (œuf, céréales ou poissons prétraités) sont placés dans une cartouche. L'échantillon est ensuite introduit dans la chambre d'extraction de l'appareil où il est lavé par le solvant. Ce type d'appareil donne de bons rendements d'extraction à hautes températures

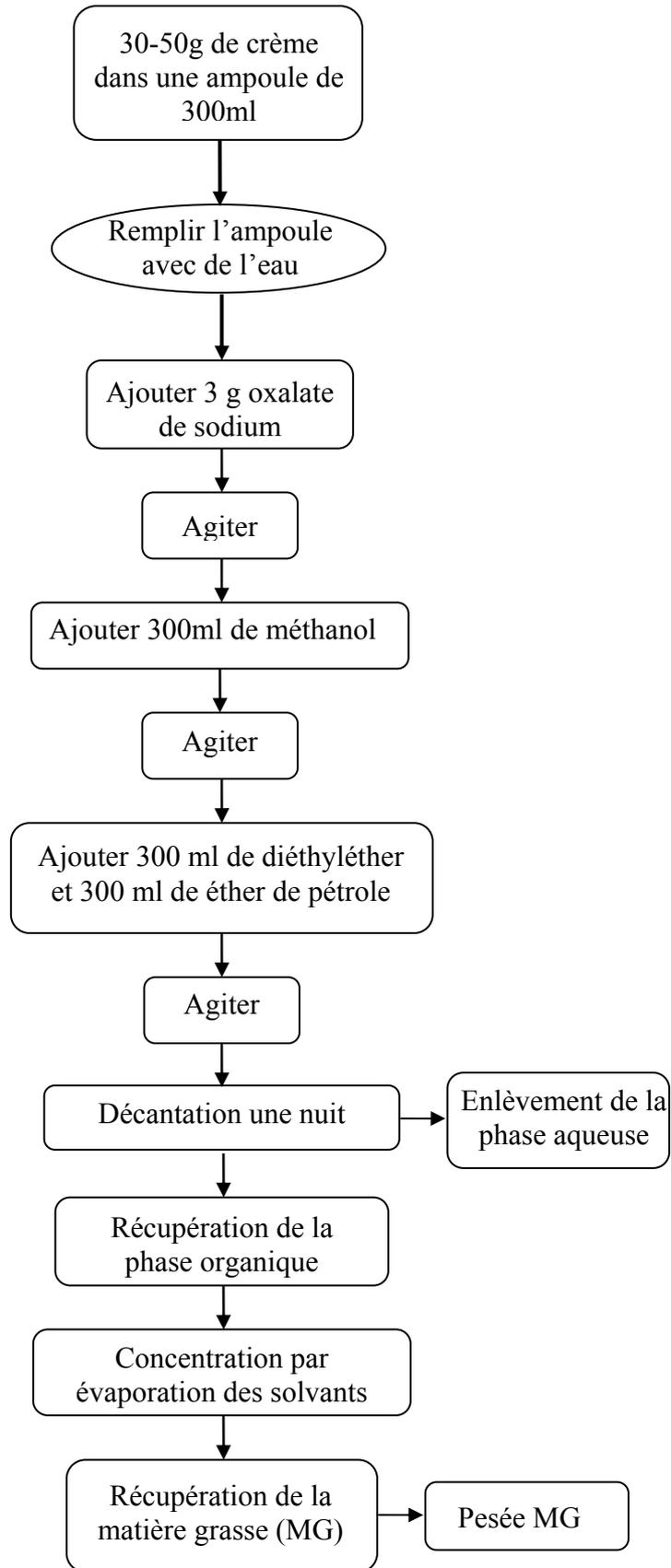
en économisant le solvant. Plusieurs cycles sont appliqués afin de s'assurer que tous les POC sont extraits (figure 30). L'extrait récupéré est préconcentré dans un évaporateur rotatif.



**Figure 30 : Extraction liquide-solide**

#### II.4.3. Crèmes

Nous avons appliqué l'extraction liquide-liquide dans le cas des crèmes. Le chemin est montré dans la figure 31. Le principe consiste à séparer : la phase organique (les POC avec la MG) de la phase aqueuse par l'utilisation de solvants comme le diéthyléther et l'éther de pétrole (Battu et al., 2005).



**Figure 31 : Extraction liquide-liquide (crèmes)**

Nous avons utilisé le méthanol pour sédimenter les protéines. L'extrait obtenu après une nuit de décantation est préconcentré dans un évaporateur rotatif. Après l'évaporation des solvants nous avons récupéré la MG qui a été pesée à la fin.

## II.5. Purification

Cette étape est souvent nécessaire pour améliorer la limite de détection, la précision et l'exactitude, augmenter la spécificité de la méthode et aussi pour protéger la colonne chromatographique des impuretés. Souvent avec les polluants recherchés sont extraites d'autres impuretés : des pigments, des matières grasses, des dérivés de soufre, des sucres et autres pesticides et dérivés chlorés. Les POC sont dans la plupart des cas à de faibles taux (quelques  $\mu\text{g}$ ) et les produits co-extraits dans la solution extractive peuvent empêcher la bonne quantification.

Le niveau de la purification dépend de la méthode de détection. Les détecteurs à capture des électrons sont très sensibles et demandent de bien purifier les extraits. Il existe plusieurs méthodes de purification : sur colonne de Florisil (Gretch et al., 1984, Furusawa et Morita, 2001), sur colonnes de gels de silice (Stijve, 1984, Falco et al., 2004), sur colonnes d'alumine (Falco et al., 2004, Barriada-Pereira et al., 2005) ou la chromatographie par perméation de gel (Lazaro et al., 1996, Furusawa et Morita, 2001, Falco et al., 2004).

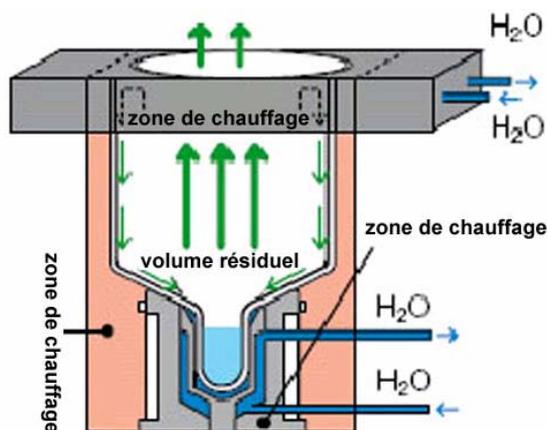
Seuls les échantillons de produits alimentaires et agricoles ont été soumis à la purification. Pour purifier nos extraits qui contenaient de la matière grasse nous avons effectué deux purifications : la chromatographie par perméation de gel et la colonne de silice.

### II.5.1. Purification par chromatographie par perméation de gel (PG)

La chromatographie par perméation de gel a été introduite par Stalling et al, (1972). Le principe repose sur la séparation des molécules en fonction de leur volume moléculaire. Ce procédé de purification est largement répandu dans beaucoup de pays (Lazaro et al., 1996, Furusawa et Morita, 2001, Falco et al., 2004). En France la CPG a été expérimentée à partir du lait pour obtenir les résidus des POC (Venant et al., 1984).

Nous avons donc dissous 2 g de MG dans 100 ml d'éthylacetate/cyclohexane (50 :50). Nous avons injecté 250 µl avec un débit de 5 ml/min et à la fin nous avons récupéré la fraction adéquate par rapport aux familles de composés recherchés. Toute la MG est éluée avant les résidus de POC qui se retrouvent ainsi séparés. Après la collecte nous avons ajouté dans l'échantillon 1 ml d'isooctane et 100 µl de dioxane et puis nous avons effectué une concentration.

Le solvant a été évaporé dans un évaporateur « syncore » (réglé à une température de 40°C) jusqu'à un volume de 1ml. Ce type d'évaporateur permet la concentration de plusieurs échantillons à la fois sans contaminer les autres, grâce à un raccordement au vide de chaque échantillon. Le solvant s'évapore dans la zone de chauffage (environ 40°C) (figure 32). La température basse en bas de la fiole (12°C) prévient l'évaporation à sec.



**Figure 32 : Principe de l'évaporation au « syncore », (BÜCHI<sup>R</sup>)**

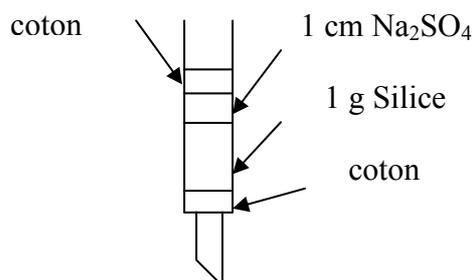
En général, après fractionnement par CPG, les extraits ne demandent aucune purification supplémentaire, mais, par précaution nous avons effectué encore une purification sur colonne de silice.

### II.5.2. Purification sur colonne de silice

Préparation de la silice :

- ✓ chauffage de la silice à 130°C pendant 5 heures ;
- ✓ ajout de 1,5ml de l'eau ELGA pour 98,5g silice ;
- ✓ agitation manuelle pendant 5min pour enlever les grumeaux et puis agitation mécanique pendant 2 heures.

Nous avons rempli la colonne dans l'ordre suivante : un tampon de coton, 1g de gel de silice, une couche d'environ 1 cm de sulfate de sodium et après un tampon de coton (figure 33).



**Figure 33 : Colonne de Silice**

#### Conditionnement de la colonne

Nous avons rincé la colonne avec 5 ml de hexane. Après nous avons rincé trois fois la fiole de l'échantillon en provenance de l'évaporation au syncore avec 2 ml de l'hexane chaque fois. Nous avons récupéré l'éluat. La colonne a été ensuite éluee avec 4 ml d'hexane, puis 8 ml de mélange hexane/toluène (65 :35). Nous avons rincé une nouvelle fois avec 8 ml de toluène et puis 9 ml toluène/acétone (95 :5). L'éluat est par la suite préconcentré dans un évaporateur « syncore ». Ensuite l'extrait est transféré dans un « vial » conique et mis sous un courant d'azote. Le solvant est évaporé jusqu'à la pointe du vial. Nous avons ensuite ajouté 100 µl PCB209 (étalon interne) et transféré l'extrait dans un « insert » pour l'analyse instrumentale.

## II.6. Analyse instrumentale

L'analyse des produits extraits et purifiés constitue la dernière étape du contrôle des résidus organochlorés. Elle consiste presque exclusivement en chromatographie en phase gazeuse (GC). A partir de l'extrait, les POC sont séparés, identifiés et quantifiés afin de connaître les taux exacts par rapport aux normes en vigueur.

Dans notre étude nous avons recherché 28 molécules :alachlor, aldrine,  $\alpha$ -chlordane,  $\beta$ -chlordane, o,p'DDT, p,p'DDT, o,p'DDD, p,p'DDD, o,p'DDE, p,p'DDE, dicofol, dieldrin,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH, endosulfan sulfate,  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan, heptachlor, heptachlor epoxide, isodrin, methoxychlor, nitrophen, nonachlor trans, oxychlordane, HCB. Dans tous les échantillons les molécules le plus souvent trouvées ont été : o,p'DDT, p,p'DDT,

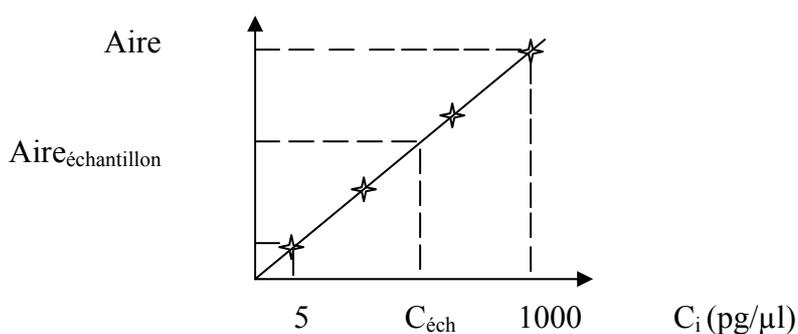
o,p'DDD, p,p'DDD, o,p'DDE, p,p'DDE,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH, HCB. Seules ces molécules seront présentées dans la partie « résultats ».

Il existe plusieurs types de détecteurs utilisés pour les POC. Dans nos recherches nous avons utilisé le détecteur à capture d'électrons (ECD) et la détection par spectrométrie de masse (MS).

### II.6.1.Chromatographie gazeuse/Electron Capture Detector (GC/ECD)

La détection et le dosage de POC dans les produits alimentaires gras sont effectués par la chromatographie en phase gazeuse, avec un détecteur à capture d'électrons (CG/ECD). C'est une technique à haute résolution, très performante, qui permet de déterminer des concentrations très inférieures aux normes internationales. Seulement les composés positifs sont confirmés avec le couplage GC/MS.

A chaque séquence analytique les étalons sont passés. Les calculs des concentrations se font par un étalonnage externe. Après l'étalonnage nous passons les échantillons. En fonction de la droite de l'étalonnage de la séquence, nous calculons la concentration exacte du chaque composé (figure 34).



**Figure 34 : Courbe d'étalonnage**

La concentration obtenu en pg/µl est ramenée ensuite à des µg/kg MG (Matière Grasse) et de PB (produit brut) en fonction du pourcentage de la matière grasse de l'échantillon.

La marque de l'appareil est un Agilent n°6890N équipé d'un Détecteur à Capture d'Electrons (ECD) avec une colonne HP5ms (longueur 30m, diamètre intérieur 0,25mm, film 0,25 µm).

Le volume d'injection est de 1 $\mu$ l. Le programme de température est: 120°C (1min)/ 20°C/min jusqu'à 190°C (1 min)/ 5°C/min jusqu'à 290°C (0 min)/20°/min jusqu'à 310°C (10min) soit un run de 36 min 50 sec.

## II.6.2. Chromatographie gazeuse/Spectromètre de Masse (GC/MS)

Le couplage à la spectrométrie de masse (GC/MS) augmente la sensibilité de la méthode, en améliorant le pouvoir qualitatif par l'analyse des spectres caractéristiques de chaque molécule. Le couplage GC/MS réunit le meilleur des techniques analytiques. Le GC/MS montre une grande fiabilité au niveau des résultats (produits identifiés), une bonne reproductibilité et une précision élevée. Tous les échantillons de sols et de sédiments ont été analysés directement par ce type de couplage (GC/MS).

Nous avons utilisé un appareil de marque Agilent n°6890N avec détection par spectrométrie de masse. L'appareil est équipé d'une colonne HP5 ms (longueur 30 m, diamètre intérieur 0,25 mm, film 0,25  $\mu$ m).

Pour analyser les extraits de sols et sédiments nous avons procédé dans les conditions suivantes :

nous avons injecté dans l'appareil 2 $\mu$ l d'extrait, le programme de température a été réglé à 40°C pendant 3min puis monté jusqu'à 310°C/5°C par min et à 310°C gardé pendant 5min. L'analyse s'est effectuée en mode "SIM".

Pour confirmer les résultats obtenus par le couplage GC/ECD nous avons procédé de la manière suivante : le volume d'injection est de 1 $\mu$ l, le programme de température de 120°C (1min)/20°C/min jusqu'à 190°C (1 min)/5°C/min jusqu'à 290°C (0 min)/20°/min jusqu'à 310°C (10 min) soit un run de 36 min 50 sec. L'analyse s'est effectuée en mode "SIM".

Tous les résultats obtenus ont été traités à l'aide de l'outil « EXCEL ».

### **III. RESULTATS ET DISCUSSIONS**



### III.1. Indentification des POC dans les sols

#### III.1.1. Identification des POC dans les sols en provenance de la source

Nous avons réalisé 99 analyses sur des échantillons de sols à proximité du dépôt de stockage (0-50 m). Les POC ont été détectés dans 100% des analyses réalisées. Le DDT-total\* et le HCH-total\*\* ont été trouvés dans 100% et 45,50% des échantillons de sols respectivement. Les résultats obtenus pour les métabolites de DDT et les isomères de HCH sont présentés dans les tableaux 11 et 12.

**Tableau 11 : Le DDT et ses métabolites dans les sols de la source, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

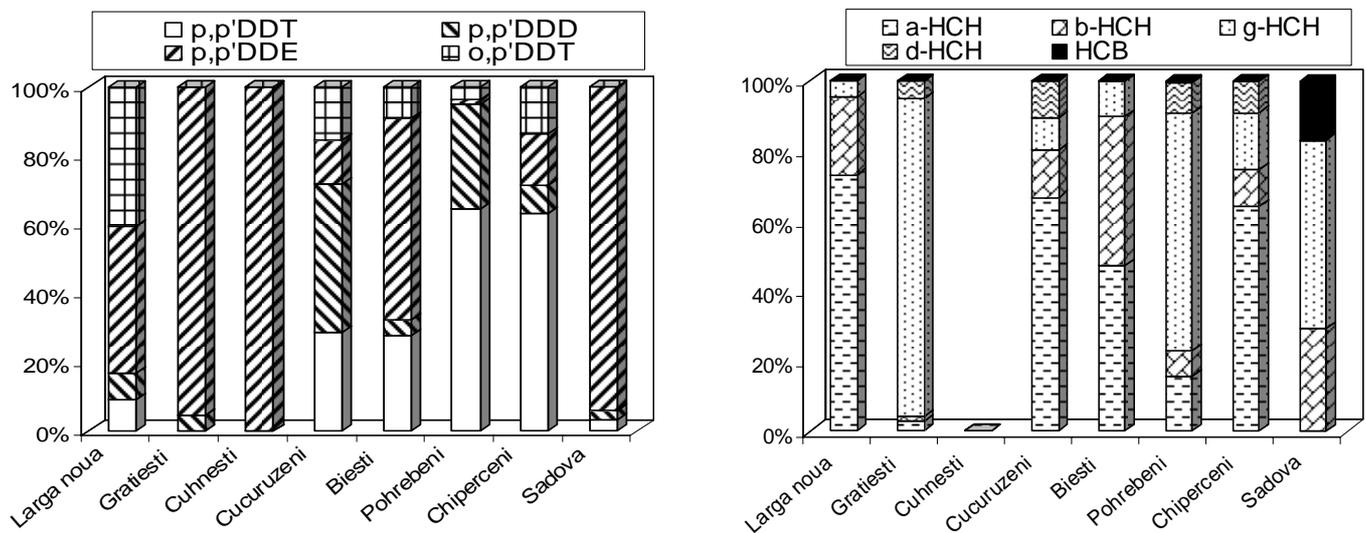
Molécules	o,p'DDT	p,p'DDT	p,p'DDD	p,p'DDE	DDT-total
Echantillons, %	54,50	63,60	90,90	90,90	100
Min-Max	0,062-14,851	0,017-73,191	0,012-41,791	0,010-58,926	1,134-96,829
Moyenne	3,634	14,735	8,009	12,237	38,615

**Tableau 12 : Le HCH, ses isomères et le HCB dans les sols de la source, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Molécules	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	HCH-total	HCB
Echantillons, %	63,60	72,70	81,80	54,50	81,80	27,30
Min-Max	0,207-1170,647	0,034-239,552	0,038-4175,470	0,029-239,356	0,077-4581,232	0,039-0,545
Moyenne	46,061	12,670	3,961	4,537	67,229	0,230

DDT-total\* =  $\Sigma$ DDT=o,p'DDT+p,p'DDT+p,p'DDD+p,p'DDE ; HCH-total\*\*= $\Sigma$ HCH=  $\alpha$ -HCH+ $\beta$ -HCH+ $\gamma$ -HCH+ $\delta$ -HCH

Dans la figure 35 nous pouvons voir comment sont distribués les POC dans les sols de la source de différents sites d'études. Nous avons constaté que dans certains échantillons de sol de la source prédominent les métabolites p,p'DDD et p,p'DDE (Gratiesti, Cucuruzeni, Biesti, Sadova), dans d'autres le o,p'DDT et p,p'DDT (Larga Noua, Pohrebeni, Chiperceni). En ce qui concerne le HCH-total, nous pouvons remarquer que dans la majorité des échantillons le pourcentage le plus élevé correspond aux  $\alpha$ -HCH (50-70%) et  $\gamma$ -HCH (20-90%).



**Figure 35 : Distribution des POC dans les sols de la source**

Les concentrations de DDT et ses métabolites varient entre  $1,134 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $96,829 \text{ mg.kg}^{-1}$  (tableau 11). Dans le tableau 12 nous pouvons voir que les taux de HCH-total varient entre  $0,077 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $4581,232 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Pour calculer les concentrations moyennes de chaque métabolite et isomère nous avons exclu les valeurs trop grandes qui influencent fortement la moyenne (les valeurs en gras du tableau 14).

Nous avons constaté que les plus grandes teneurs étaient celles du HCH-technique. Nous avons constaté que les plus grandes concentrations revenaient à l'isomère  $\gamma$ -HCH :  $4175,470 \text{ mg.kg}^{-1}$  (dans les sols de village de Gratiesti), suivi d' $\alpha$ -HCH :  $1170,647 \text{ mg.kg}^{-1}$  (dans les sols du village de Cucuruzeni) et puis de  $\beta$ -HCH et  $\delta$ -HCH :  $239,552 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $239,556 \text{ mg.kg}^{-1}$  respectivement (dans les sols de Cucuruzeni et de Gratiesti). La concentration de chaque isomère et métabolite est représentée dans le tableau 13. Les plus basses concentrations correspondaient à celles de l'HCB ( $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) qui sont supérieures aux valeurs trouvées dans d'autres études (Guzzella et al., 2005), (Manz et al., 2001), (Covaci et al., 2001).

**Tableau 13 : Les teneurs du DDT-total dans les sols à côté de la source, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Nr.	Départ.	Village	Distance (m)	Paramètres analytiques				
				o,p'DDT	p,p'DDT	p,p'DDD	p,p'DDE	ΣDDT
1	Cahul	Larga noua	0-10	1,070	0,241	0,066	1,114	2,491
2	Cahul	Larga noua	30-50	1,035	ND	0,335	ND	1,370
3	Criuleni	Gratiesti	0-10	ND**	ND**	1,373	58,926	60,299
4	Criuleni	Gratiesti	30-50	ND	ND	1,600	0,694	2,294
5	Glodeni	Cuhnesti	30-50	ND	ND	ND	43,268	43,268
6	Orhei	Cucuruzeni	0-50	14,851	27,736	41,791	12,451	96,829
7	Orhei	Biesti	0-50	0,541	1,651	0,288	3,487	5,967
8	Orhei	Pohrebeni	0-50	4,246	73,191	34,573	1,256	113,266
9	Orhei	Chiperceni	0-50	0,062	0,285	0,037	0,068	0,452
10	Straseni	Sadova	0-10	ND	0,014	0,013	0,010	0,037
11	Straseni	Sadova	30-50	ND	0,024	0,019	1,091	1,134

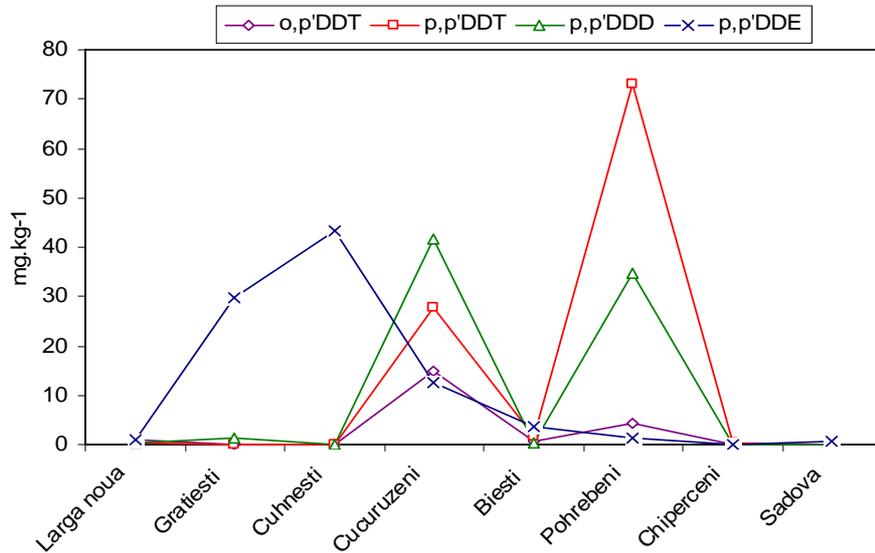
**Tableau 14 : Les teneurs du HCH-total dans les sols à côté de la source, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Nr.	Départ.	Village	Distance (m)	Paramètres analytiques					HCB
				α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	ΣHCH	
1	Cahul	Larga noua	0-10	136,816	41,542	8,545	15,050	201,953	ND
2	Cahul	Larga noua	30-50	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	Criuleni	Gratiesti	0-10	134,468	31,938	<b>4175,470</b>	<b>239,356</b>	<b>4581,232</b>	ND
4	Criuleni	Gratiesti	30-50	0,230	ND	0,411	0,606	1,247	ND
5	Glodeni	Cuhnesti	30-50	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	Orhei	Cucuruzeni	0-50	<b>1170,647</b>	<b>239,552</b>	164,179	<b>188,806</b>	<b>1763,184</b>	0,545
7	Orhei	Biesti	0-50	0,425	0,386	0,090	ND	0,900	ND
8	Orhei	Pohrebeni	0-50	4,221	1,985	18,379	2,426	27,011	0,105
9	Orhei	Chiperceni	0-50	0,207	0,034	0,052	0,029	0,322	ND
10	Straseni	Sadova	0-10	ND	0,039	0,038	ND	0,077	ND
11	Straseni	Sadova	30-50	ND	0,097	0,211	ND	0,308	0,039

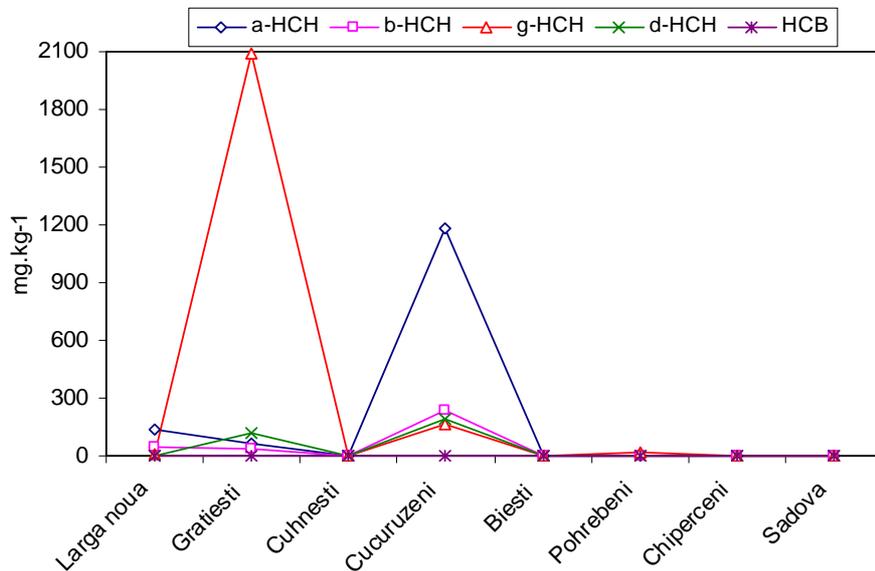
\*- ces valeurs n'ont pas été pris en compte dans le calcul de la moyenne ;ND (non déterminé) correspond à un seuil de détection : <34 µg.kg<sup>-1</sup> ; \*\*<88 µg.kg<sup>-1</sup>

Les variations des concentrations de DDT-total et HCH-total dans différents sols de Moldavie sont présentées dans les figures 36 et 37. Nous pouvons voir dans la figure 36 que le p,p'DDT atteint de très grandes valeurs dans les sols de villages de Cucuruzeni (27,736 mg.kg<sup>-1</sup>), et de Pohrebeni (73,191 mg.kg<sup>-1</sup>). Le p,p'DDD est estimé à 41,791 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols de Cucuruzeni et à 34,573 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols de Pohrebeni.

Le p,p'DDD est présent en grande quantité dans le sol de Cucuruzeni (41,791 mg.kg<sup>-1</sup>). Les concentrations déterminées dans les autres sols sont moins élevées (tableau 37). Nous avons constaté qu'elles varient entre 0,013 et 0,335 mg.kg<sup>-1</sup>. Les valeurs de p,p'DDE sont très élevées dans les sols « sources » de Gratiesti, Cuhnesti et Cucuruzeni (figure 36).



**Figure 36 : La variation des concentrations de DDT-total**



**Figure 37 : La variation des concentrations de HCH-total et HCB**

Ces valeurs sont comparables à d'autres études similaires effectuées en Moldavie. Tarita (1998) a établi dans les sols du dépôt de Riscani des taux de DDT-total d'environ 12,804 mg.kg<sup>-1</sup>. Juc et al. (2007) ont constaté des teneurs de DDT-total d'environ 30 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols d'Abaclia. Garaba

(2003) trouve que les teneurs en DDT-total varient entre 0,012 et 6,297 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols du dépôt de Chismichioi. En comparant nos résultats pour le DDT-total avec d'autres études sur d'anciens dépôts de stockage, nous pouvons constater que la valeur moyenne de DDT est de 25 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols au Vietnam, en Afrique du sud, et dans beaucoup de pays de l'ex U.R.S.S. (Belarussie, Ukraine, Kirghizstan) (UNEP, 1999, Global Report, 2003). Des concentrations encore plus élevées de DDT ont été trouvées sur un site potentiellement pollué avec du DDT au Brésil. Dalla Villa et al. (2006) ont trouvé des teneurs en DDT qui atteignent 7300 mg.kg<sup>-1</sup>. Le DDT-total est relevé à 34,50 mg.kg<sup>-1</sup> et 24,40 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols de Waikato et Auckland (Nouvelle Zélande) respectivement (Gaw et al., 2006). Nos valeurs sont aussi comparables aux valeurs déterminées dans certains sols de Tianjin en Chine (Wang et al., 2006). Les auteurs montrent que les concentrations des métabolites de DDT varient entre 2,37 et 86,10 mg.kg<sup>-1</sup>.

En ce qui concerne les concentrations de HCH-total, nous avons trouvé dans le sol de Gratiesti (0-10 m) une concentration très élevée de  $\gamma$ -HCH (4175,470 mg.kg<sup>-1</sup>), une valeur bien supérieure à celles relevées dans d'autres études. Elle nous indique la présence de traces de déchets de pesticides sur les sols à côté des dépôts de stockage (figure 37 et tableau 14). Cette valeur a été exclue du calcul de la moyenne. Par contre, en bas, du dépôt nous avons constaté que la concentration de HCH baisse beaucoup et à une distance de 50 m nous avons trouvé le HCH-total à 1,247 mg.kg<sup>-1</sup>, valeur similaire avec celle trouvée dans le sol du dépôt de Chismichioi (Garaba, 2003).

Les valeurs de HCH-total dépassent 1700 mg.kg<sup>-1</sup> dans le sol de Cucuruzeni et 4500 mg.kg<sup>-1</sup>, ce qui indique que ces produits sont probablement encore utilisés ou qu'il s'agit des déchets de pesticides stockés dans les anciens entrepôts (figure 37). Cette valeur est similaire à celle trouvée dans un sol fortement pollué en Espagne qui arrive à 2378 mg.kg<sup>-1</sup> (Concha-Grana, et al., 2006). Les autres isomères du HCH dans les sols moldaves étudiés varient entre 0-300 mg.kg<sup>-1</sup>. Nous pouvons constater que les résidus de HCH-total dans les sols de Sadova, Chiperceni et et Biesti n'atteignent pas 1,000 mg.kg<sup>-1</sup> (tableau 12). Ces valeurs sont similaires à celles déterminées par Juc et al. (2007) dans les sols près des dépôts des villages d'Abaclia, Sadaclia et Cubolta (République de Moldova).

Après l'analyse des résultats obtenus nous avons constaté que les concentrations trouvées dans les sols près du dépôt correspondent au DDT-technique encore « actif », DDT décomposé, HCH-technique ou Lindane ( $\gamma$ -HCH). Nous avons représenté les concentrations obtenues en pourcentage pour voir si elles correspondent aux formulations chimiques (annexe 8 et 9). Dans nos interprétations nous avons utilisé la formule du DDT-technique : pp'DDT=77,1%, op'DDT=14,9%, pp'DDD=4% (Zhu et al.,

2005) et du HCH-technique :  $\alpha$ -HCH=55-80%,  $\beta$ -HCH= 5-14% ;  $\gamma$ -HCH= 8-15%,  $\delta$ -HCH= 2-16% (Metcalf et al., 1955).

En qui concerne le DDT nous avons considéré que les concentrations trouvées dans les sols de Biesti, Pohrebeni et Chiperceni correspondent au DDT-technique actif, qui probablement est encore utilisé ou stocké fraîchement dans les dépôts (concentrations élevées de p,p'DDT). Sur les autres sites, le pourcentage p,p'DDT est inférieur à 52%. Nous avons déterminé que les métabolites du DDT-technique sont les plus présents dans les sols (annexe 8), ce qui signifie que le DDT-technique est en cours de dégradation.

Les concentrations déterminées dans les sols de Larga Noua, Cucuruzeni et Chiperceni correspondent au HCH-technique actif (annexe 9). Nous avons supposé que sur les sites de Gratiesti, Pohrebeni et Sadova le lindane a été employé, ou que ce produit existe toujours en stock, car nous avons trouvé de très fortes concentrations de l'isomère gamma (formulation de lindane -99% de  $\gamma$ -HCH). Dans les sols de Biesti, nous avons déterminé que le  $\alpha$ -HCH est à environ 47%. Cela peut signifier d'un côté que le HCH-technique est en cours d'isomérisation ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) ou que le lindane a été isomérisé en  $\alpha$ -HCH ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ).

Les POC détectés dans les sols de la source montrent des dépassements des LMR de  $\leq 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  dans presque la totalité des échantillons. Les valeurs du DDT-total dépassent les normes dans 91% des échantillons de sols de la source, le HCH-total dans plus que la moitié d'échantillons (72,7%) et le HCB dans 18,2% des échantillons. Cela correspond à des dépassements des LMR entre 2 et 26 fois pour le DDT-total, entre 2 à 9162 fois pour le HCH-total et 5 fois pour le HCB.

### III.1.2. Migration des POC dans les sols agricoles

Nous avons réalisé aussi des analyses dans les sols agricoles prélevés à 150-400m des dépôts de stockage. Nous avons déterminé les POC dans 45,70% des échantillons analysés. Le DDT-total et le HCH-total ont été relevés dans 66,70% des échantillons de sols agricoles. Nous avons déterminé aussi les métabolites de DDT et les isomères de HCH et les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 15 et 16. Le HCB n'a pas été déterminé dans cette étude.

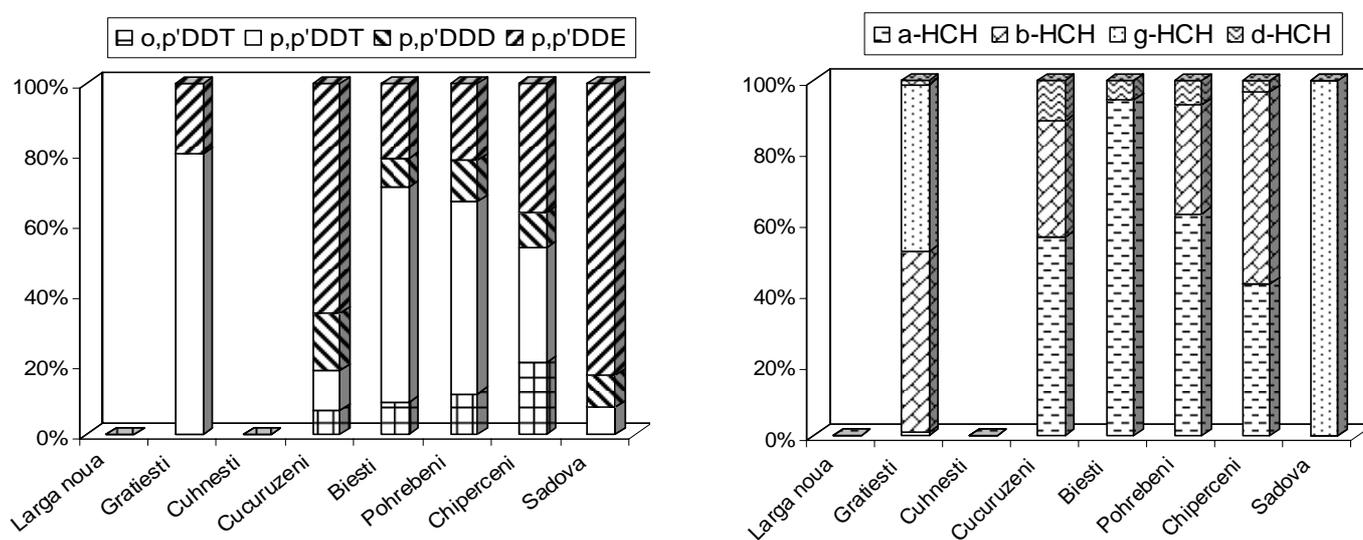
**Tableau 15 : Le DDT et ses métabolites dans les sols agricoles, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Molécules	o,p'DDT	p,p'DDT	p,p'DDD	p,p'DDE	DDT-total
Echantillons, %	44,40	66,70	55,50	66,70	66,70
Min-Max	0,041-0,0195	0,011-0,308	0,021-0,145	0,016-0,588	0,079-0,948
Moyenne	0,074	0,116	0,058	0,188	0,436

**Tableau 16: Le HCH et ses isomères dans les sols agricoles, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Molécules	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	HCH-total	HCB
Echantillons, %	55,50	44,40	22,20	55,50	66,70	ND
Min-Max	0,044-0,114	0,027-2,317	0,031-2,134	0,006-0,053	0,031-4,548	ND
Moyenne	0,085	0,638	1,083	0,019	1,825	ND

Dans la figure 38 nous avons montré la distribution des métabolites du DDT et des isomères du HCH. Nous avons constaté que, dans certains sols, le DDT-technique n'est pas encore complètement dégradé vu que le p,p'DDT prédomine (Gratiesti -80%, Biesti- 78 %, Pohrebenei -70%). Dans d'autres sols agricoles, nous pouvons voir que les métabolites p,p'DDD et p,p'DDE sont plus présents : Cucuruzeni-80%, Chiperceni-50%, Sadova -90% (somme des métabolites).



**Figure 38 : Distribution des POC dans les sols agricoles**

En ce qui concerne la distribution du HCH dans les échantillons de sols agricoles, nous avons constaté que le HCH-technique est en cours d'isomérisation, car le  $\alpha$ -HCH est très présent dans tous les échantillons (entre 40 et 80%). Dans les sols de Gratiesti le processus de biodégradation du lindane est en cours ( $\gamma$ -HCH $\rightarrow$  $\alpha$ -HCH $\rightarrow$  $\beta$ -HCH). Nous pouvons voir dans cette figure que le  $\beta$ -HCH commence

à prédominer après le  $\gamma$ -HCH. Dans les sols de Sadova le lindane est toujours présent, ceci nous confirme encore une fois que dans ce dépôt a été conservé le  $\gamma$ -HCH.

Les concentrations de POC baissent de 100 à 1000 fois lorsque que nous nous éloignons des dépôts de stockage des pesticides. Nous avons quand même trouvé des résidus de POC (tableaux 17 et 18).

**Tableau 17 : Les teneurs du DDT-total dans les sols agricoles, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Nr.	Départ.	Village	Distance (m)	Paramètres analytiques				
				o,p'DDT	p,p'DDT	p,p'DDD	p,p'DDE	$\Sigma$ DDT
1	Cahul	Larga noua	150-400	ND	ND	ND	ND	ND
2	Criuleni	Gratiesti	150-400	ND	0,063	ND	0,016	0,079
3	Criuleni	Gratiesti	150-400	ND	ND	ND	ND	ND
4	Glodeni	Cuhnesti	150-400	ND	ND	ND	ND	ND
5	Orhei	Cucuruzeni	150-400	0,063	0,102	0,145	0,588	0,898
6	Orhei	Biesti	150-400	0,014	0,094	0,012	0,033	0,153
7	Orhei	Pohrebenei	150-400	0,025	0,116	0,025	0,047	0,213
8	Orhei	Chiperceni	150-400	0,195	0,308	0,096	0,349	0,948
9	Straseni	Sadova	150-400	ND	0,011	0,013	0,119	0,143

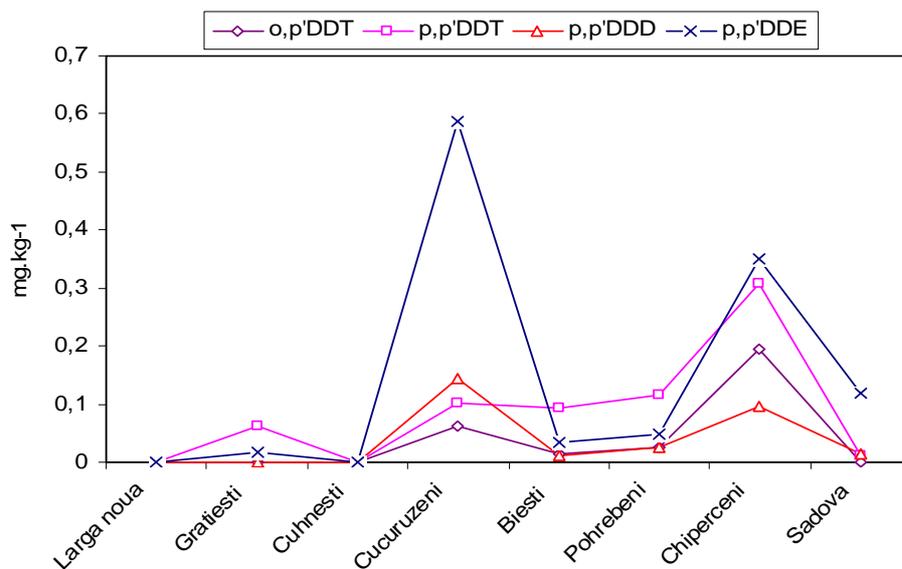
**Tableau 18 : Les teneurs du HCH-total dans les sols agricoles, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Nr.	Départ.	Village	Distance (m)	Paramètres analytiques				
				$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	$\Sigma$ HCH
1	Cahul	Larga noua	150-400	ND	ND	ND	ND	ND
2	Criuleni	Gratiesti	150-400	0,044	2,317	2,134	0,053	4,548
3	Criuleni	Gratiesti	150-400	ND	ND	ND	ND	ND
4	Glodeni	Cuhnesti	150-400	ND	ND	ND	ND	ND
5	Orhei	Cucuruzeni	150-400	0,114	0,067	ND	0,023	0,204
6	Orhei	Biesti	150-400	0,100	ND	ND	0,006	0,106
7	Orhei	Pohrebenei	150-400	0,055	0,027	ND	0,006	0,088
8	Orhei	Chiperceni	150-400	0,113	0,142	ND	0,009	0,264
9	Straseni	Sadova	150-400	ND	ND	0,031	ND	0,031

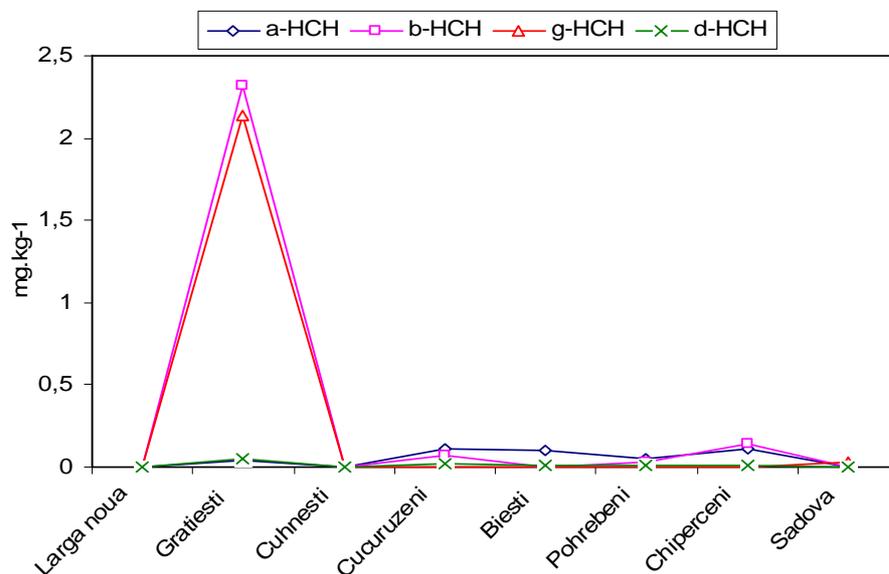
ND (non déterminé) correspond à un seuil de détection <34  $\mu\text{g.kg}^{-1}$

Les taux du DDT-total varient entre 0,079 et 0,948 mg.kg<sup>-1</sup> et ceux du HCH-total entre 0,031 et 4,548 mg.kg<sup>-1</sup> (tableaux 16 et 17). Nous avons constaté que les concentrations les plus élevées sont celles des métabolites du DDT. Les valeurs maximales sont celles du métabolite p,p'DDE. Nous avons déterminé 0,588 mg.kg<sup>-1</sup> de p,p'DDE dans les sols de Cucuruzeni et 0,349 mg.kg<sup>-1</sup> de p,p'DDE dans les sols agricoles de Chiperceni. Le DDT-total (tous ses métabolites) a été constaté dans les sols de

Cucuruzeni, Biesti, Pohrebeni et Chiperceni. Nous pouvons remarquer dans la figure 40 que les sols de Cucuruzeni et Chiperceni sont les plus chargés en pesticides. Les moins contaminés par le DDT semblent être les sols de Sadova (0,031 mg.kg<sup>-1</sup>) et Pohrebeni (0,088 mg.kg<sup>-1</sup>), (figure 40 et tableau 18). La variation des concentrations des POC dans les sols agricoles de différents sites d'études est présentées dans les figures 39 et 40.



**Figure 39 : Variation des concentrations de DDT-total dans les sols agricoles**



**Figure 40 : Variation des concentrations de HCH-total dans les sols agricoles**

Les valeurs du DDT-total que nous avons trouvé (tableau 17) sont similaires aux résultats obtenus dans d'autres études réalisées en Moldavie. Par exemple le DDT-total relevés dans les sols de la commune de Sadaclia est d'environ 0,316 mg.kg<sup>-1</sup>, (Juc et al., 2007), dans les sols du département

d'Orhei la valeur moyenne de DDT est de  $0,181 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) (Tarita, 1998), et dans le département de Soroca le DDT-total est de  $0,20 \text{ mg.kg}^{-1}$ , une forte pollution des sols a été déterminée dans la commune de Stoicani de ce département (DDT= $103,100 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), (Rapport GEF, 2002). Nos valeurs sont aussi proches de celles déterminées dans certains sols agricoles en Europe et notamment en Allemagne (Manz et al., 2001). Les auteurs montrent que le DDT-total est d'environ  $0,16 \text{ mg.kg}^{-1}$  dans le sol agricole de Zschornowitz et de  $0,173 \text{ mg.kg}^{-1}$  dans le sol de Güntersdorf. Nos résultats concernant le DDT-total sont aussi comparables avec les études effectuées dans les sols agricoles de Chine (Chen et al., 2005, Shi et al., 2005), de Roumanie (Covaci et al., 2001) et de Nouvelle Zélande (Boul et al., 1994, Gaw et al., 2006).

Les teneurs en isomères de HCH sont inférieures à  $1,000 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Nous avons constaté le  $\beta$ -HCH et  $\gamma$ -HCH à des concentrations très élevées  $2,134 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $2,500 \text{ mg.kg}^{-1}$  seulement dans les sols agricoles de Gratiesti. Les concentrations de  $\delta$ -HCH varient entre  $0,006$ - $0,053 \text{ mg.kg}^{-1}$  et indiquent une contamination récente (Tarita, 1998). L'échantillon prélevé à la même hauteur (à 150m) que le dépôt de Gratiesti ne contient pas de POC. Ce résultat indique que la migration des POC est plutôt en aval du dépôt. La persistance de  $\beta$ -HCH dans les sols est principalement due au  $K_{ow}$  élevé ( $\log K_{ow} = 3,78$ ) et à la pression de vapeur basse ( $3,6 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ). Ces paramètres favorisent l'adsorption de HCH dans la matière organique du sol et minimalisent la vaporisation dans le sol (Mackay et al., 1997). L'arrangement des atomes de chlore dans la structure moléculaire de  $\beta$ -HCH est supposé être plus résistant à la dégradation microbienne dans les sols (Middeldorp et al., 1996, Kalbitz et al., 1997).

Les résultats que nous avons trouvés sont similaires à ceux mentionnés dans les travaux issus de la Convention de Stockholm (Rapport GEF-2003). Les recherches ont montré que le HCH-total varie entre  $0,100$  et  $6,500 \text{ mg.kg}^{-1}$  dans les sols agricoles de Moldavie. Les concentrations des POC que nous avons déterminées sont proches de celles relevées dans certains sols agricoles d'Espagne (Concha-Grana et al., 2006), mais moins élevées que celles trouvées dans les sols agricoles en Allemagne (Manz et al., 2001) et supérieures à celles constatées dans les sols cultivables de Hong Kong (Zhang et al., 2005), et dans certains sols agricoles de Chine (Li et al., 2006) et du Congo (Ngabe et Bidleman, 2006).

Après l'analyse des données obtenues dans les sols agricoles nous avons constaté que les concentrations trouvées excèdent les normes admissibles. Des dépassements de DDT sont constatés dans 55,50% des échantillons et ils sont supérieurs aux LMR entre 1 et 9 fois. Nous avons constaté

que la valeur de DDT-total est 9 fois supérieure à la norme dans les sols de Chiperceni. Les valeurs de HCH-total excèdent les LMR dans 44,4% d'échantillons de sol. Les valeurs de HCH-total sont 45 fois supérieures à la norme dans les sols de Gratiesti et 2 fois dans les sols de Cucuruzeni et Chiperceni (tableau 17 et 18).

### III.1.3. Degré de métabolisation des POC

La présence de différents composés chlorés comme le p,p'DDD, p,p'DDE, dans les sols représente aussi le résultat de la biodégradation du DDT commercial qui a été très longtemps appliqué et stocké dans les dépôts. Les voies de dégradation du DDT et du HCH ont été présentées dans le chapitre I.2. Nous avons exposé que le DDT peut être déchloruré par les microorganismes du sol en condition aérobie en produit DDE, en condition anaérobies en produit DDD (annexe 5).

Nous avons utilisé les rapports  $p,p'DDD/p,p'DDE$ ,  $\Sigma DDT/p,p'DDD$ ,  $\Sigma DDT/p,p'DDE$  pour déduire les possibles voies de déchlorination dans les sols (tableau 19, 20). Les valeurs du rapport  $\Sigma DDT/(p,p'DDD+p,p'DDE)$  supérieures à 1,0 indiquent des applications récentes. Nous avons trouvé des valeurs plus grandes que 1,0 dans les sols en provenance de la source et dans les sols agricoles (tableau 19, 20). Nous supposons qu'il s'agit plutôt de lessivage de DDT depuis la source. Une fois arrivé sur le sol le DDT n'a pas eu le temps de se dégrader, et c'est pour cela que nous avons déterminé ce rapport supérieur à 1,0. Ce rapport a été aussi trouvé plus élevé que 1,0 dans les sols de Hong Kong (Zhang et al., 2005) et dans les sols de Chine (Shi et al., 2005, Li et al., 2006)

Le rapport  $p,p'DDT/\Sigma DDT$  est aussi utilisé pour déterminer s'il existe de nouvelles applications de pesticides. La présence du p,p'DDT dans les sols peut être due à la migration depuis le dépôt ou aussi au lent processus de dégradation. Si le rapport est supérieur à 0,5 (Covaci et Hurab, 2001), alors de nouvelles sources existent. Dans nos études ce rapport dépasse 0,5 seulement dans les sols « sources » de Chiperceni et Pohrebeni et les sols agricoles de Gratiesti, Biesti et Pohrebeni. Nous estimons que les « nouvelles sources » sont les anciens dépôts qui se délabrent avec le temps et/ou de nouvelles fuites apparaissent. Ce rapport dépasse 0,5 dans certains sols de Roumanie (Covaci et al., 2001) et d'Inde (Guzzella et al., 2005). Le rapport  $(p,p'DDD+p,p'DDE)/\Sigma DDT > 0,5$  peut évoquer la désagrégation à long terme du DDT (Hitch et Day, 1992, Boul, 1994). Nous pouvons voir dans les tableaux suivants que ce rapport dépasse 0,5 dans les sols « sources » de Gratiesti, Cucuruzeni, Biesti et Sadova et dans les sols agricoles de Cucuruzeni et Sadova. Ce rapport est de 0,76 dans les sols de

Haihe River, Chine (Yang et al., 2005) et montre que le DDT est en cours de décomposition. Le rapport  $p,p'$ DDT/ $p,p'$ DDE > 0,5 montre que le DDT n'est pas encore dégradé. Le composant principal de DDT est prédominant dans les sols de Pohrebeni où le rapport arrive à une valeur de 58,00 et nous indique que le DDT contenu dans le sol est encore très actif ou fraîchement appliqué sur les sols. Les valeurs de ce rapport, sont dans la plupart des sols, plus élevées que 0,5 avec une moyenne de 9,54 (tableau 19, 20). Ce rapport DDT/DDE varie entre 0,040-2,400 dans les sols agricoles des Etats-Unis (Bidleman et Leone, 2004, Kannan et al., 2003). Des valeurs similaires pour ce rapport sont constatées dans les sols de Beijing, (Chine) et varient entre 0,20-4,30 et 0,78 (Hong et al., 2004).

Le rapport  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH dans les sols de la source varie entre 0,032 et 16,011 avec une moyenne 4,67 (tableau 20) et dans les sols agricoles nous avons pu déterminer ce rapport seulement pour le sol de Gratiesti (0,021). Si l'isomère  $\alpha$ -HCH prédomine, cela indique que le HCH-technique a été récemment utilisé. Ce rapport varie entre 0,83-1,67 dans les sols du nord de l'Inde (Guzzella et al., 2005), entre 0,02-0,60 dans les sols de Roumanie (Covaci et al., 2001), entre 0,30-5,00 dans les sols de Hong Kong (Zhang et al., 2005) et entre 1,00 et 2,36 dans les sols agricoles de Beijing, Chine ( Shi et al., 2005). Les valeurs obtenues sont proches du rapport original du HCH-technique, mais il peut aussi refléter l'utilisation récente du lindane (Singh et al., 2005). La vitesse de dégradation des isomères de HCH d'après Willett et al. (1998) et Manz et al. (2001) est la suivante :  $\alpha$ -HCH >  $\gamma$ -HCH >  $\delta$ -HCH >  $\beta$ -HCH.

**Tableau 19 : Degré de métabolisation des POC dans les sols de la source, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Nr.	Département	Village	p,p'DDT/ΣDDT	ΣDDT/ (p,p'DDD+p,p'DDE)	p,p'DDD/p,p'DDE	p,p'DDT/p,p'DDE	(p,p'DDE+p,p'DDD)/ ΣDDT	α-HCH/γ-HCH
1	Cahul	Larga noua	0,097	2,111	0,059	0,216	0,474	16,011
2	Cahul	Larga noua	-	-	-	-	-	-
3	Criuleni	Gratiesti	-	1,000	0,023	-	1,000	0,032
4	Criuleni	Gratiesti	-	1,000	2,305	-	1,000	0,560
5	Glodeni	Cuhnesti	-	-	-	-	-	-
6	Orhei	Cucuruzeni	0,286	1,785	3,356	2,228	0,560	7,130
7	Orhei	Biesti	0,277	1,581	0,083	0,473	0,633	4,722
8	Orhei	Pohrebenei	0,646	3,161	27,526	58,273	0,316	0,230
9	Orhei	Chiperceni	0,631	4,305	0,544	4,191	0,232	3,981
10	Straseni	Sadova	0,378	1,609	1,300	1,400	0,622	-
11	Straseni	Sadova	0,021	1,022	0,017	0,022	0,979	-

**Tableau 20 : Degré de métabolisation des POC dans les sols agricoles, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Nr.	Département	Village	p,p'DDT/ΣDDT	ΣDDT/ (p,p'DDD+p,p'DDE)	p,p'DDD/p,p'DDE	p,p'DDT/p,p'DDE	(p,p'DDE+p,p'DDD)/ ΣDDT	α-HCH/γ-HCH
1	Cahul	Larga noua	-	-	-	-	-	-
2	Criuleni	Gratiesti	0,797	-	-	3,938	-	0,021
3	Criuleni	Gratiesti	-	-	-	-	-	-
4	Glodeni	Cuhnesti	-	-	-	-	-	-
5	Orhei	Cucuruzeni	0,114	1,225	0,247	0,173	0,816	-
6	Orhei	Biesti	0,614	3,400	0,364	2,848	0,294	-
7	Orhei	Pohrebenei	0,545	2,958	0,532	2,468	0,338	-
8	Orhei	Chiperceni	0,325	2,130	0,275	0,883	0,469	-
9	Straseni	Sadova	0,077	1,083	0,109	0,092	0,923	-



### III.1.4. Migration des POC dans la profondeur de sols

Nous avons analysé la distribution verticale des POC jusqu'à 100 cm dans le sol de Gratiesti. Dans le tableau 21 nous avons représenté les résultats obtenus dans le sol à côté du dépôt du stockage de pesticides. Les POC ont été dépistés jusqu'à 50 cm. Nous avons constaté que les concentrations de POC baissent beaucoup avec la profondeur, phénomène constaté aussi dans les études de Wang et al. (2006). Le o,p'DDT a été trouvé seulement dans la couche superficielle du sol de la source (0-10 cm). Parmi les métabolites du DDT, nous avons vu que, seul le p,p'DDE est rencontré et il demeure entre 0 et 30 cm. Les concentrations de DDT ne dépassent pas 1,00 mg.kg<sup>-1</sup> (tableau 21).

Les isomères de HCH ont été relevés dans tous les échantillons, jusqu'à 30 cm et les concentrations sont plus élevées que celles de DDT. Les plus importantes teneurs sont en β-HCH (0,74-4,04 mg.kg<sup>-1</sup>). Ses concentrations baissent avec la profondeur d'un facteur de 1,5-2,7. Le HCB n'a pas été déterminé dans cette étude.

**Tableau 21 : Les teneurs de POC dans le profil d'un sol à côté de la source, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Nr.	(cm)	o,p'DDT	p,p'DDT	p,p'DDD	p,p'DDE	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	HCB
1	0-10	0,199	0,944	ND	0,055	0,064	4,044	0,040	0,239	ND
2	10-30	ND	ND	ND	0,930	0,044	1,493	0,043	0,251	ND
3	30-50	ND	0,854	ND	ND	0,032	0,742	0,024	0,082	ND
4	50-80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	80-100	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**Tableau 22 : Les teneurs de POC dans le profil d'un sol agricole, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Nr.	(cm)	o,p'DDT	p,p'DDT	p,p'DDD	p,p'DDE	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	HCB
1	0-10	ND	2,871	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	10-30	ND	0,997	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	30-50	ND	0,541	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	50-80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	80-100	ND	0,07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

La distribution verticale dans le sol agricole est présentée dans le tableau 22. Nous avons trouvé seulement le p,p'DDT. Il est présent jusqu'à 100 cm. Les concentrations de p,p'DDT sont plus élevées que celles déterminées dans le sol de la source. Elles varient avec la profondeur entre 2,871 mg.kg<sup>-1</sup> et

0,074 mg.kg<sup>-1</sup>. Nous pouvons voir dans le tableau ci-dessus que la concentration baisse beaucoup après 10 cm, d'un facteur de 2,8.

Nous avons estimé qu'il y a une importante migration de polluants depuis le dépôt de stockage. La migration depuis l'entrepôt est un transfert horizontal qui peut être influencé par l'action de deux paramètres : les pluies et l'irrigation. L'irrigation peut transporter les polluants à de longues distances depuis le lieu d'emploi.

Elle peut aussi influencer le transport en profondeur du sol (profondeur du labourage) : c'est peut être pour cela que nous avons trouvé des POC jusqu'à 100 cm de profondeur. La teneur en matière organique joue aussi un rôle important (Boul, 1994). En ce qui concerne le transport dans le profil de sol « sources » nous supposons que les POC sont retenus à la surface du sol « sources » par l'eau (0-30 cm) et l'humus contenu dans le sol. Tenant compte du fait que nous avons déterminé des concentrations assez élevées de POC à la surface du sol agricole nous ne pouvons pas ignorer les nouvelles applications de DDT sur les cultures agricoles.

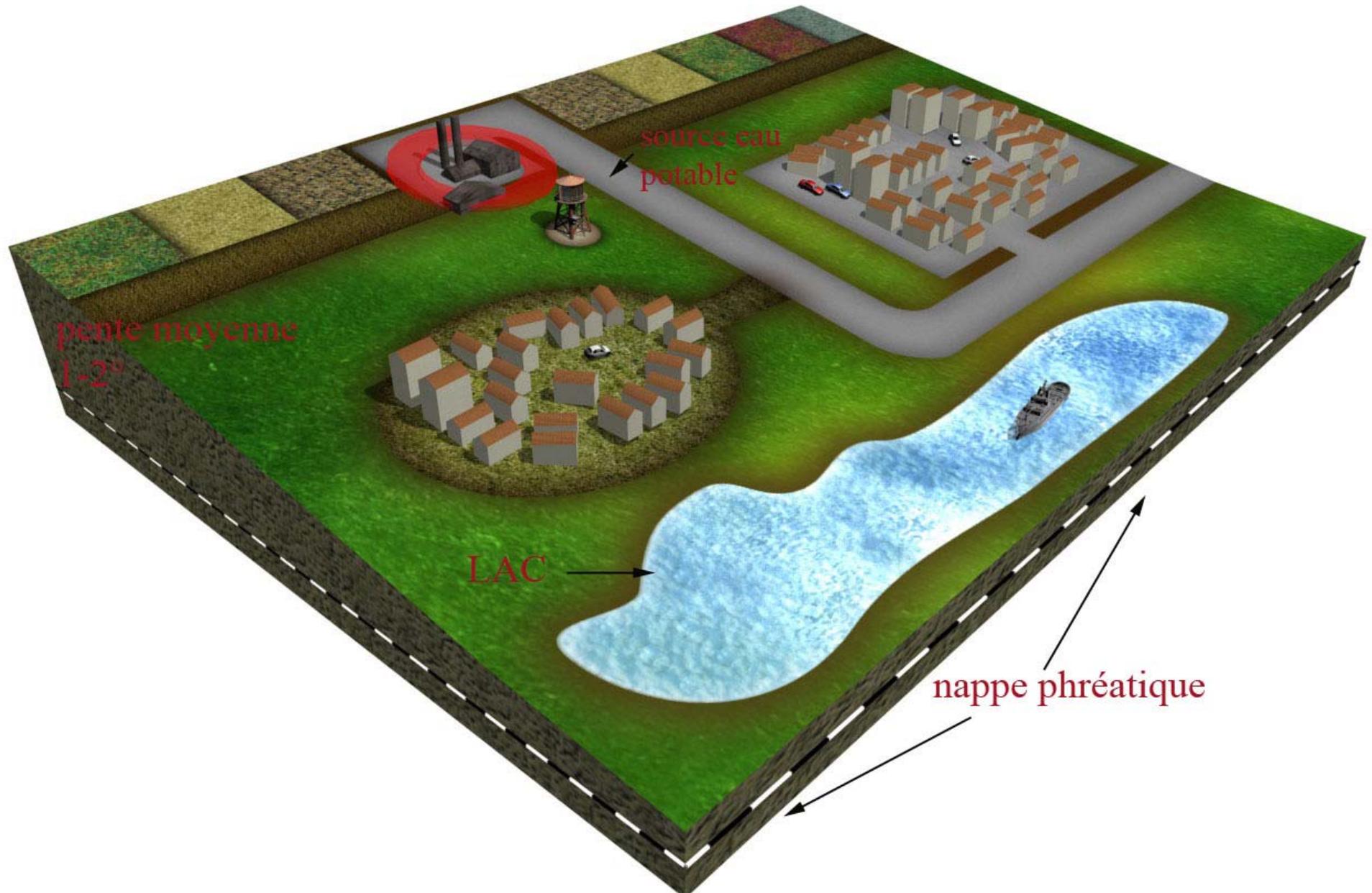


Figure 41 : Vue en 3D du site de Gratiesti



## III.2. Estimation simplifiée du risque de la pollution du site de Gratiesti, (selon l'Annexe 14 de BRGM, 2000)

Après l'étude de la pollution des sols autour de l'ancien dépôt par la méthode classique (échantillonnage et analyse quantitative) nous avons décidé d'effectuer une estimation du risque par une méthodologie française.

Pour la réalisation de cette étude nous avons choisi le site Gratiesti par plusieurs raisons :

- c'est un village très proche de la capitale ;
- la population a signalé des problèmes liés à l'entrepôt ;
- le captage d'eau potable est situé à proximité du dépôt,
- l'emplacement du dépôt est sur une pente importante ;
- nous avons détecté des concentrations importantes de POC dans le sol et le sous-sol.

Nous avons utilisé une méthode publiée par le Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durable français en collaboration avec Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) actualisée en 2000. Cette technique est une estimation simplifiée du risque, qui nous a permis de classer le site, par rapport au danger qu'il peut présenter pour les riverains et de tirer des conclusions pour pouvoir proposer ensuite des méthodes de réhabilitation du site.

Le rapport de l'estimation du risque de la pollution du site de Gratiesti est présenté suivant les rubriques et les conditions prescrites dans la méthodologie. Chaque paramètre concernant la source, le vecteur et la cible de la pollution est noté et le risque est ensuite évalué par l'addition des notes (note maximale-3).

Evaluation simplifiée du risque sur le site de Gratiesti

### ➤ **Identification du site**

Pays (région) : République de Moldavie

Désignation usuelle du site : dépôt de stockage de produits chimiques

Propriétaire : Association agricole du village

Situation du site : partiellement détruit

➤ **Evaluation**

Stade d'étude : - étude des sols

- étude de produits agricoles

Nombre de sources identifiées sur le site :

1. le dépôt de stockage de produits chimiques ;
2. la station de préparation de solutions chimiques ;
3. les dépôts auxiliaires ;

Typologie de la source notée :

- stockage de produits (pesticides)
- sol pollué –milieu affecté

➤ **Documents consultés pour l'évaluation**

1. Rapport National 2003
2. Rapport National du projet sur l'implémentation de la Convention de Stockholm en Moldavie, 2005

Les milieux et risques retenus pour l'évaluation simplifiée de la source sont :

1. Milieu « EAU SOUTERRAINE »
2. Milieu « EAU SUPERFICIELLE »
3. Milieu « SOL »

## **1. POTENTIEL DANGER DE LA SOURCE**

### **1.1. Potentiel danger des substances présentes dans les produits ou déchets constituant la source (note de danger par milieu ou risque retenu).**

Il s'agit de différencier la gravité d'une pollution potentielle du type de polluant et de ses effets potentiels sur la santé. Le danger présenté par une substance est fonction du milieu ou du risque.

La source est constituée de déchets agricoles et en particulier de pesticides. Nous nous sommes intéressés aux pesticides organochlorés, car ils sont les plus dangereux pour la santé et l'environnement. Les produits polluants se présentent comme un mélange d'hydrocarbures chlorés, mais dans ce travail nous les avons traités comme un produit unique – POC. Nous avons utilisé l'annexe 17 de la méthodologie avec ses phrases de risque pour estimer le danger des polluants. Nous avons attribué des notes pour chaque milieu.

- ✓ Note attribués : 1.1.2. Eaux souterraines : 3
- 1.1.3. Eaux superficielles : 3

#### 1.1.4. Sol : 3

### **1.2. Importance de la source**

Il s'agit de prendre en compte l'importance quantitative de la source. C'est une option simplificatrice qui est retenue : c'est la quantité totale estimée de la source qui est notée et ceci pour l'ensemble des milieux étudiés.

Dans notre cas nous avons pris en compte la surface qui est affectée par les déchets de pesticides (entre 2 et 3 ha).

✓ Note attribuée : 2

## **2. POTENTIEL DE MOBILISATION ET DU TRANSFERT DES SUBSTANCES POLLUANTES**

### **2.1. Potentiel de mobilisation source-milieu**

#### *2.1.1. Mobilité des substances polluantes présentes dans la source*

Le potentiel de mobilisation des substances s'exprime à la fois par les caractéristiques propres aux produits organochlorés (volatilité, solubilité et état physique de la source) et par l'existence de vecteurs de mobilisation (pluies et inondations). Ce facteur de mobilité est important pour les polluants très solubles. Selon les données d'ATSDR le DDT est presque insoluble dans l'eau (1,2 mg.l<sup>-1</sup>) et le lindane modérément soluble dans l'eau (7,3 mg.l<sup>-1</sup>).

✓ Note attribuée : 1

#### *2.1.2. Etat physique de la source*

L'état physique de la source est un facteur important du potentiel de mobilisation : un produit solide, s'il est soluble ne peut migrer dans un sol et vers l'aquifère qu'avec l'aide d'un vecteur de transfert (pluie ou inondation). C'est l'état physique de la source qui est notée est non l'état physique des substances présentes de la source.

✓ Note attribuée : 1

#### *2.1.3. Précipitations annuelles*

Les précipitations annuelles sont importantes car elles participent à la migration des polluants vers les milieux sols, eaux superficielles et eau souterraines.

Pour la Moldavie les dix dernières années la hauteur des précipitations est d'environ 300-600 mm.an<sup>-1</sup>.

✓ Note attribuée : 1

#### ***2.1.4. Potentiel d'inondation***

Le site de Gratiesti est situé dans une zone non inondable, donc le vecteur de dispersion est nul.

✓ Note attribuée : 0

#### ***2.1.5. Conditionnement des polluants (vis à vis des milieux)***

L'isolement de la source et plus particulièrement son conditionnement limitent la possibilité de migration de polluants. Sur notre site nous avons constaté que les produits polluants sont dans des récipients en mauvais état, les sols à côté du dépôt sont fortement pollués.

✓ Note attribuée : 3

#### ***2.1.6. Confinement des sources ou dépôts (vis-à-vis des milieux)***

Le confinement de la source est en quelque sorte l'empêchement des polluants de migrer dans différents milieux.

✓ Note attribuée : 2.1.6.2. Eaux souterraines : 3 (mauvaise protection)

2.1.6.3. Eaux superficielles : 3 (mauvaise protection)

2.1.6.4. Sol : 3 (mauvaise protection)

#### ***2.1.7. Potentiel de ruissellement***

Cette rubrique est prise en compte pour le milieu « eaux superficielles ». Dans notre cas il s'agit d'une rivière qui passe en aval du site. Le dépôt est situé sur une pente de 2-3°.

✓ Note attribuée : 1

### **2.2. Potentiel de transfert dans le milieu vers la cible**

#### ***2.2.1. Proximité de la nappe ou épaisseur de la zone non saturée***

La hauteur de la zone non saturée (ZNS) correspond à la distance verticale que les polluants ont à parcourir depuis la source jusqu'à la nappe. Les nappes exploitées pour l'alimentation en eau potable (AEP) sont à environ 6 m.

✓ Note attribuée : 2.2.1.1. Nappe exploitée pour l'alimentation en eau potable: 2

2.2.1.2. Nappe exploitée pour d'autres usages que l'AEP : 1

### ***2.2.2. Perméabilité de la zone non saturée***

Cette rubrique consiste à noter le potentiel de migration verticale des polluants de la source vers la nappe considérée pour les différents usages existant. La modalité de notation prend en compte la perméabilité de la zone non saturée et la lithologie.

Les études effectuées par les chercheurs de l'Institut de Pédologie de Moldavie montrent que la perméabilité du sol dans la zone concernée est d'environ  $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ m.s}^{-1}$ .

✓ Note attribuée : 2.2.2.1. Pour la nappe exploitée en AEP : 3

2.2.2.2. Pour la nappe exploitée pour d'autres usages que l'AEP : 2

### ***2.2.3. Perméabilité de l'aquifère ou vitesse de transfert***

Cette rubrique consiste à noter le potentiel de migration horizontale (ou vitesse horizontale de transfert) des polluants dans la nappe considérée. L'ordre de pertinence des informations retenues pour la notation est le suivant : vitesse de transfert horizontal, perméabilité de la zone saturée, la lithologie.

✓ Note attribuée : 2.2.3.1. Pour la nappe exploitée en AEP : 1

2.2.3.2. Pour la nappe exploitée à d'autres usages que l'AEP : 1

## **3. CIBLE**

### **3.1. Accès au site/à la source**

La clôture et la surveillance sont deux paramètres caractérisant l'accès retenus pour la notation. Nous avons constaté que le site n'est pas clôturé ni surveillé.

✓ Note attribuée : 3

### **3.2. Environnement du site**

L'environnement du site est un paramètre important au regard des risques. Le principe est de noter selon le type d'utilisation du sol à la fois à moins de 500 m du site et à plus de 500 m. Les cibles dans notre cas sont : les travailleurs, et les habitants du village (figure 41).

✓ Note attribuée : 2

### **3.3. Présence de population sur le site/sur la source**

Lorsqu'un site est occupé, il convient d'apprécier la sensibilité de la cible en termes de nombre de personnes pouvant être présentes, régulièrement ou occasionnellement, sur le site.

En ce qui concerne notre site, nous avons estimé que les personnes qui passent sur le site sont plus de 250 personnes. Le site est situé à côté de champs exploités par les habitants du village, donc leur présence est inévitable.

✓ Note attribuée : 3

#### **3.4. Type de population présente sur le site/sur la source**

Ce paramètre a pour objectif de prendre en compte le type de population présente, régulièrement ou occasionnellement, sur le site ou sur la source en termes de sensibilité par rapport au risque d'exposition à une pollution. Le type de présence sur le site de Gratiesti : travailleurs avertis et population adulte non informée. Pour attribuer une note nous avons pris en considération la population adulte qui est plus nombreuses par rapport aux travailleurs.

✓ Note attribuée : 2

#### **3.5. Proximité du captage d'eaux souterraines (AEP) le plus proche**

C'est la distance au captage le plus proche en amont ou en latéral du site et la distance au captage le plus proche en aval qui sont pris en compte : c'est la note la plus élevée qui est retenue. Dans notre cas le captage le plus proche est à moins de 300 m du dépôt en latéral (figure 41).

✓ Note attribuée : 3

#### **3.6. Distance à l'eau de surface la plus proche (utilisée comme AEP ou future ressource)**

Dans ce cas il faut prendre en considération la distance depuis la source de pollution jusqu'au cours d'eau le plus proche. La rivière qui passe en aval du site n'est pas utilisée comme AEP et elle se trouve à plus de 1000 m, (figure 41) mais l'eau de surface est captée dans la proximité du dépôt.

✓ Note attribuée : 3.6.1. Pour l'eau de surface exploitée en AEP : 1

#### **3.7. Alimentation en eau potable – population concernée**

Si les eaux de surface en aval du site ou les eaux souterraines sont utilisées pour l'alimentation en eau potable, il convient d'apprécier l'importance de la population concernée par ces prélèvements. Le village qui est à côté s'alimente par l'eau de puits. Nous avons noté par rapport à la population du village (4703 habitants).

✓ Note attribuée : 2

### **3.8. Autres usages de l'eau**

L'objectif est de prendre en compte les usages possibles des eaux souterraines et superficielles autres que l'alimentation en eau potable. Certains usages comme la baignade ou l'utilisation dans l'industrie agro-alimentaire, peuvent être considérés comme des « expositions directes » la cible étant l'homme. L'eau souterraine est prélevée à environ 500-600 m en latéral, pour l'irrigation et l'élevage. Les eaux superficielles sont utilisées aussi en irrigation. Elles sont captées à environ 800 m de la source en aval.

- ✓ Note attribuée : 3.8.1. A partir des eaux souterraines ; a : 1 ; b : 3  
3.8.2. A partir des eaux superficielles ; a : 2 ; b : 3

## **4. CONSTAT D'UN IMPACT**

A cette étape d'analyse nous allons noter l'impact constaté sur le site ou hors du site à partir de données objectives, c'est-à-dire par des résultats analytiques effectués lors de nos campagnes analytiques. Nous allons apprécier l'impact sur trois milieux : eaux souterraines, eaux superficielles et sol.

Dans cette analyse nous allons considérer qu'il y a constat d'impact dès lors que :

1. les teneurs en substances mesurées en aval et au droit du site sont supérieures aux teneurs mesurées en amont du site ;
2. la différence en amont - aval ou amont - droit du site est significative, sans que la teneur aval ou droit du site soit obligatoirement supérieure aux valeurs de constat de l'impact ;
3. la différence constatée est clairement attribuable au site.

Afin de noter le constat d'impact nous avons effectué des prélèvements de sols à côté du dépôt du stockage, en proximité de la zone la plus polluée (0-50 m) et ensuite plus en aval (100-200 m).

Les analyses réalisées sont détaillées dans le chapitre précédent. Elles nous ont permis de noter le constat d'impact pour le sol, mais en ce qui concerne l'eau, nous nous sommes basés sur les résultats obtenus par un autre laboratoire.

- ✓ Note attribuée :

- 4.2. Eaux souterraines :
  - 4.2.1. Usage AEP : 2
  - 4.2.2. Usage autres que AEP : 1
- 4.3. Eaux superficielles :
  - 4.3.1. Usage AEP : 2
  - 4.3.2. Usage autres que AEP : 0

4.4. Sols : 3 (les prélèvements sur site en aval montrent un impact significatif et supérieur aux critères retenus).

EVALUATION SIMPLIFIEE DES RISQUES  
NOTES DE SYNTHESE POUR LE CLASSEMENT

**1.Eaux souterraines**

1.1. Utilisation pour l'alimentation en eau potable

Paramètres retenus pour le calcul Référence des repères = grille d'évaluation	Note attribuée à chaque paramètre
1.1.2. Potentiel danger – eaux souterraines	3
1.2. Quantité estimée des produits	2
2.1.1. Mobilité des substances – solubilité	1
2.1.2. Etat physique de la source	1
2.1.3. Précipitations annuelles	1
2.1.4. Potentiel d'inondation	0
2.1.5. Conditionnement des polluants	3
2.1.6.2. Confinement des sources – Eaux souterraines	3
2.2.1.1. Proximité de la nappe	2
2.2.2.1. Perméabilité de la zone non saturée	3
2.2.3.1. Perméabilité de l'aquifère	1
3.5. Proximité du captage le plus proche	3
3.7.1. Population concernée	2
4.2.1. Impact constaté – eaux souterraines (AEP)	2
Calcul de la note de synthèse : $3 \times (1.1.2.) \times (1.2.) + (2.1.1.) \times (2.1.2.) + (2.1.3.) + (2.1.4.) + (2.1.5.) + (2.1.6.2.) +$ $2 \times (2.2.1.1.) \times (2.2.2.1.) + (2.2.3.1.) \times (3.5.) + 6 \times (3.7.1.) + 6 \times (4.2.1.)$ Note attribuée : (maxi :111)	65

## 1. Eaux souterraines

### 1.2. Usage autres que l'alimentation en eau potable

Paramètres retenus pour le calcul Référence des repères = grille d'évaluation	Note attribuée à chaque paramètre
1.1.2. Potentiel danger – eaux souterraines	3
1.2. Quantité estimée des produits	2
2.1.1. Mobilité des substances – solubilité	1
2.1.2. Etat physique de la source	1
2.1.3. Précipitations annuelles	1
2.1.4. Potentiel d'inondation	0
2.1.5. Conditionnement des polluants	3
2.1.6.2. Confinement des sources – Eaux souterraines	3
2.2.1.2. Proximité de la nappe	1
2.2.2.2. Perméabilité de la zone non saturée	2
2.2.3.2. Perméabilité de l'usage ou du prélèvement	1
3.8.1.a. Usage de l'eau	1
3.8.1.b. Usage de l'eau	3
4.2.2. Impact constaté – eaux souterraines –autres usages)	1
Calcul de la note de synthèse : $3 \times (1.1.2.) \times (1.2.) + (2.1.1.) \times (2.1.2.) + (2.1.3.) + (2.1.4.) + (2.1.5.) + (2.1.6.2.) +$ $2 \times (2.2.1.2.) \times (2.2.2.2.) + (2.2.3.2.) \times (3.8.1.a.) + 6 \times (3.8.1.b.) + 6 \times (4.2.2.)$ Note attribuée : (maxi : 111)	55

## 2.Eaux superficielles

### 2.1. Utilisation pour l'alimentation en eau potable

Paramètres retenus pour le calcul Référence des repères = grille d'évaluation	Note attribuée à chaque paramètre
1.1.3. Potentiel danger – eaux superficielles	3
1.2. Quantité estimée des produits	2
2.1.1. Mobilité des substances – solubilité	1
2.1.2. Etat physique de la source	1

2.1.3. Précipitations annuelles	1
2.1.4. Potentiel d'inondation	0
2.1.5. Conditionnement des polluants	3
2.1.6.3. Confinement des sources – Eaux superficielles	3
2.1.7. Potentiel de ruissellement	1
3.6.1. Distance à l'eau de surface la plus proche	2
3.7. Population concernée	1
4.3.1. Impact constaté – eaux superficielles (AEP)	2
Calcul de la note de synthèse : $3 \times (1.1.3.) \times (1.2.) + (2.1.1.) \times (2.1.2.) + (2.1.3.) + (2.1.4.) + (2.1.5.) + (2.1.6.3.) +$ $2 \times (2.1.7.) \times (3.6.1.) + 6 \times (3.7.) + 6 \times (4.3.1.)$ Note attribuée : (maxi :102)	48

## *2.2. Usage autres que l'alimentation en eau potable*

Paramètres retenus pour le calcul Référence des repères = grille d'évaluation	Note attribuée à chaque paramètre
1.1.3. Potentiel danger – eaux souterraines	3
1.2. Quantité estimée des produits	2
2.1.1. Mobilité des substances – solubilité	1
2.1.2. Etat physique de la source	1
2.1.3. Précipitations annuelles	1
2.1.4. Potentiel d'inondation	0
2.1.5. Conditionnement des polluants	3
2.1.6.3. Confinement des sources - eaux superficielles	3
2.1.7. Potentiel de ruissellement	1
3.8.2.a. Proximité de l'usage ou de prélèvement	2
3.8.2.b. Usage de l'eau	3
4.3.2. Impact constaté – eaux superficielles (autres usages)	0
Calcul de la note de synthèse : $3 \times (1.1.3.) \times (1.2.) + (2.1.1.) \times (2.1.2.) + (2.1.3.) + (2.1.4.) + (2.1.5.) + (2.1.6.3.) +$ $2 \times (2.1.7.) \times (3.8.2.a.) + 6 \times (3.8.2.b.) + 6 \times (4.3.2)$	

Note attribuée : (maxi : 102)	48
----------------------------------	----

### 3. Sols

Paramètres retenus pour le calcul Référence des repères = grille d'évaluation	Note attribuée à chaque paramètre
1.1.4. Potentiel danger – sol	3
1.2. Quantité estimée des polluants	2
2.1.5. Conditionnement des polluants	3
2.1.6.4. Confinement de la source – sol	3
3.1. Accès au site (à la source)	3
3.3. Présence de la population sur le site/ sur la source	3
3.4. Type de population présente	2
4.4. Impact constaté – sol	3
Calcul de la note de synthèse : [(4.4.)+(1.1.4.)+(1.2.)]x [(2.1.5.)+(2.1.6.4.)+(3.1.)+(3.3.)+(3.4.)] Note attribuée : (maxi : 135)	112

### CLASSEMENT DE LA SOURCE

Les valeurs obtenues nous ont permis de faire le classement du site (tableau 23). Cette méthodologie permet de faire une classification des sites qui est une première étape dans la gestion et la prise de décision du site. Il peut nous permettre de définir la nature des interventions ultérieures qui devront être menées sur le site.

**Tableau 23 : Classement des milieux**

Notes de synthèse	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Notre cas
1. Eaux souterraines				
1.1. Alimentation en eau potable	>53	>27 et <55	<27	1
1.2. Autres usages de l'eau	>60	>37 et <60	<37	2
2. Eaux superficielles				
2.1. Alimentation en eau potable	>55	>29 et <55	<29	2
2.2. Autres usages de l'eau	>59	>39 et <59	<39	2
3. Sol	>59	>39 et <59	<39	2

Cette méthodologie nous a permis de faire une estimation rapide et simple. D'après les résultats obtenus notre site est de classe 2 (tableau 23), ce qui signifie qu'il « nécessite d'être suivi et surveillé ». Ce classement n'est pas absolu ou définitif, car il reflète l'état du site au moment de la réalisation de l'évaluation simplifiée des risques. Ce résultat nous a permis de voir si le site nécessite ou non de faire des investigations supplémentaires. Nous estimons que certaines démarches pourront être effectuées :

1. un inventaire de l'état de l'ancien entrepôt et des produits stockés;
2. une mise en place des méthodes de traitement des sols dans la zone polluée (biorémediation);
3. des investigations approfondies (migration des POC dans l'eau, les produits alimentaires, les poissons ...);
4. une évaluation détaillée des risques.

### III.3. Accumulation des POC dans les sédiments et les poissons

Dans toute l'étude nous avons trouvé seulement les molécules de DDT-total, HCH-total et HCB (chapitre II.2). Nous avons réalisé des analyses de sédiments dans 4 zones d'études (4 lacs). Nous avons déterminé le o,p'DDT uniquement dans les sédiments de Gratiesti, à une concentration de 0,504 mg.kg<sup>-1</sup> (annexe 10). Dans les autres échantillons les POC n'ont pas été dépistés.

Nous avons ensuite analysé les POC dans les poissons de trois lacs: Biesti (4 poissons), Gratiesti (5 poissons) et Ghidighici (4 poissons). Les pesticides organochlorés ont été révélés dans 84% d'analyses effectuées. Le DDT-total et le HCH-total ont été déterminés dans 100% des échantillons analysés. Les résultats obtenus pour les métabolites de DDT et les isomères de HCH sont présentés dans les tableaux 24 et 25.

**Tableau 24 : Détermination du DDT et ses métabolites dans les poissons, (µg.kg<sup>-1</sup> PB)**

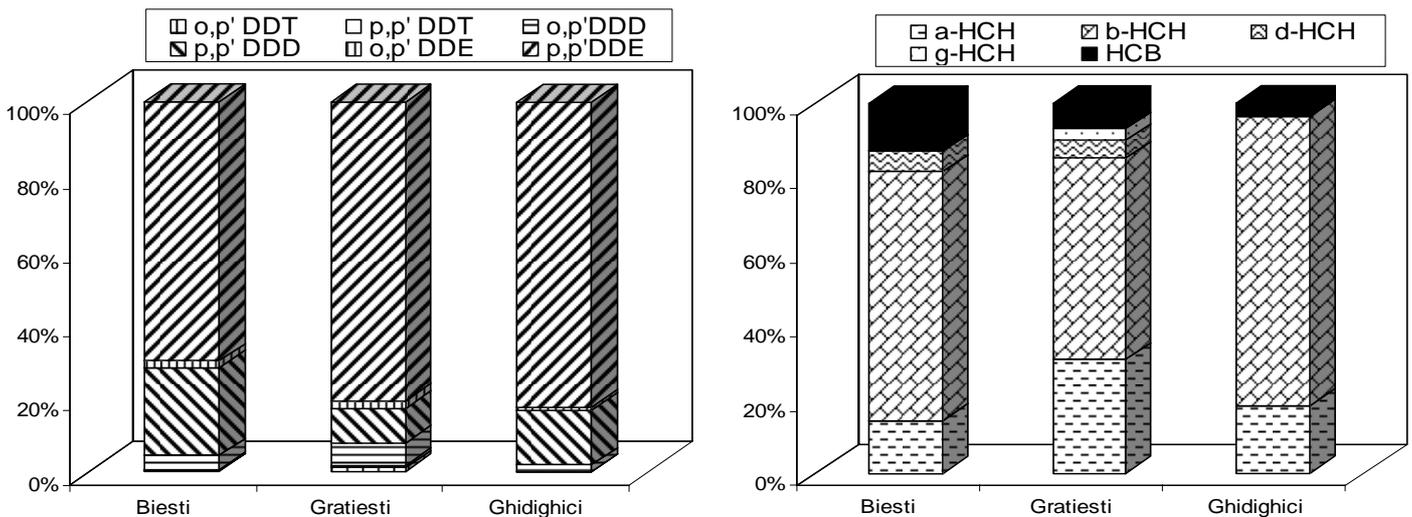
Molécules	o,p'DDT	p,p'DDT	o,p'DDD	p,p'DDD	o,p'DDE	p,p'DDE	DDT-total
Echantillon,%	46,20	76,90	100	100	100	100	100
Min-max	0,74-2,81	0,10-2,37	0,64-82,65	5,82-129,00	0,34-7,18	35,99-436,01	42,79-637,35
Moyenne	1,60±0,67	0,77±0,65	10,51±8,24	46,23±53,06	4,27±3,63	183,33±123,41	259,71±209,39

**Tableau 25 : Détermination de HCH, ses métabolites et HCB dans les poissons, (µg.kg<sup>-1</sup> PB)**

Molécules	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	HCH-total	HCB
Echantillon,%	100	100	30,80	61,50	100	100
Min-max	0,49-4,70	1,71-7,38	0,09-0,50	0,142-0,60	2,54-13,65	0,12-1,44
Moyenne	1,59±1,35	4,28±1,39	0,32*	0,42±0,06	6,21±2,99	0,57±0,39

\*-seulement deux échantillons ;

Dans la figure 42 nous avons la représentation de la distribution des métabolites du DDT et des isomères du HCH dans les poissons de 3 lacs. Nous pouvons voir que les molécules prédominantes sont p,p'DDE et β-HCH (~60%). Les valeurs obtenues montrent que les poissons du Gratiesti sont les plus chargés en p,p'DDD, α-HCH et β-HCH. Cette figure montre que les molécules prépondérantes dans les poissons sont les molécules de dégradation.



**Figure 42 : Distribution des POC dans les poissons**

Les concentrations de pesticides varient selon la molécule déterminée et les résultats détaillés sont présentés dans le tableau 26. Nous avons présenté les résultats en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de produit brut (PB). Nous avons d'abord calculé la moyenne de chaque molécule pour les poissons de chaque station et ensuite la moyenne finale avec l'écart type (tableaux 24, 25 et 26). Nous avons représenté les résultats obtenus dans tous les poissons en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB.

Dans les tableaux précédents nous avons vu que les concentrations du DDT-total varient entre  $42,79 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et  $637,35 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB. Les taux de HCH-total sont moins élevés que ceux de DDT-total, et ils varient entre  $0,12 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et  $1,44 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB. La plus grande valeur de la moyenne est déterminée pour le métabolite p,p'DDE :  $183,33 \pm 123,41 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB, suivie de p,p'DDD avec  $46,23 \pm 53,06 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB. En ce qui concerne le HCH-technique, nous avons déterminé les plus grandes concentrations pour l'isomère beta ( $4,28 \pm 1,39 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB). Le HCB est déterminé dans tous les poissons analysés et les concentrations varient entre  $0,12 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et  $1,44 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB (tableau 25).

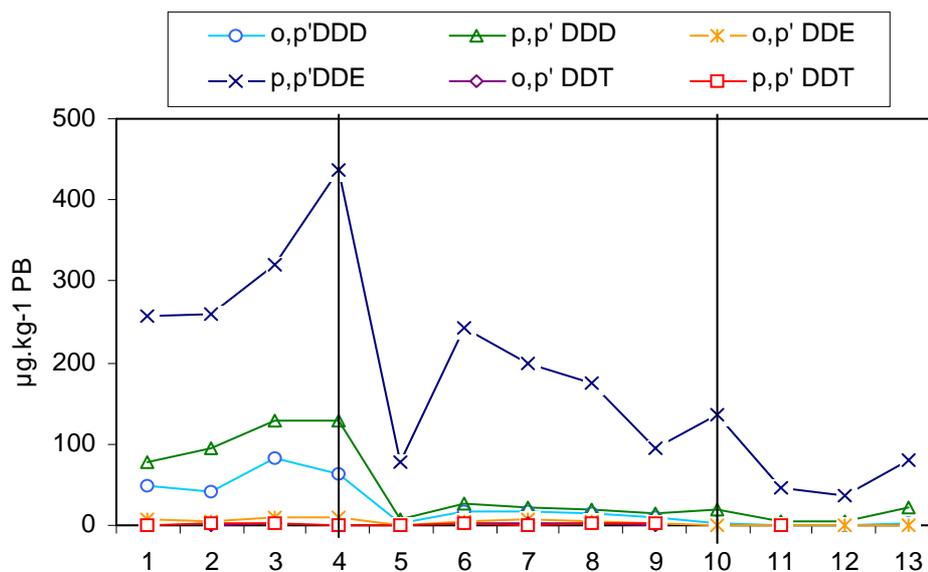
Tableau 26 : Concentrations des POC dans les poissons, ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB)

Village	Nr.	Paramètres analytiques													
		o,p'DDT	p,p'DDT	o,p'DDD	p,p'DDD	o,p'DDE	p,p'DDE	DDT-total	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	HCH-total	HCB	
<b>BIESTI</b>	1	ND	1,01	49,37	77,42	7,18	256,19	391,17	1,67	7,38	ND	0,60	9,65	1,44	
	2	0,74	1,54	41,67	95,45	5,56	258,74	403,70	0,76	3,20	ND	0,24	4,20	0,56	
	3	1,52	2,37	82,65	127,93	9,60	319,29	543,36	0,79	4,38	ND	0,30	5,47	0,93	
	4	ND	0,41	62,60	129,00	9,35	<b>436,00</b>	637,36	0,68	3,28	ND	ND	3,96	0,57	
	moyenne		1,13	1,33	59,07	107,45	7,92	317,56	493,90	0,98	4,56	-	0,38	5,92	0,88
	écart type		0,55	0,83	17,94	25,36	1,91	84,18	117,92	0,47	1,96	-	0,19	2,62	0,41
<b>GRATIESTI</b>	1	ND	0,19	3,16	7,30	0,91	77,19	88,75	0,94	1,71	0,09	0,14	2,88	0,20	
	2	1,96	1,96	17,75	26,48	5,68	243,33	297,16	3,26	6,42	0,30	0,53	10,51	0,77	
	3	2,81	1,21	16,26	21,69	6,58	199,06	247,61	4,70	7,78	0,50	0,67	12,98	0,68	
	4	2,65	1,59	13,73	18,86	5,69	175,29	217,81	4,12	6,43	0,40	0,58	11,53	0,59	
	5	0,87	2,04	8,77	14,54	2,30	93,52	122,04	2,64	5,22	ND	0,42	8,28	0,81	
	moyenne		2,07	1,40	11,93	17,77	4,23	157,68	194,67	3,13	5,57	0,32	0,47	9,49	0,71
écart type		0,88	0,75	5,98	7,29	2,47	70,63	87,09	1,46	2,31	0,18	0,20	4,11	0,24	
<b>GHIDIGHICI</b>	1	ND	ND	2,03	19,44	0,86	135,18	157,51	0,89	3,79	ND	ND	4,68	0,17	
	2	ND	0,10	0,84	5,93	0,49	46,61	53,97	0,70	1,84	ND	ND	2,54	0,08	
	3	ND	ND	0,64	5,82	0,34	35,99	42,79	0,49	2,74	ND	ND	3,23	0,12	
	4	ND	ND	3,10	22,64	0,93	81,28	107,95	0,52	2,74	ND	ND	3,26	0,15	
	moyenne		-	0,10	1,65	13,46	0,66	74,77	90,56	0,65	2,78	-	-	3,43	0,13
écart type		-	-	1,14	8,85	0,29	44,68	52,93	0,18	0,80	-	-	0,90	0,04	

ND (non déterminé) correspond à un seuil de détection  $<0,30 \mu\text{g.kg}^{-1}$



Dans la figure 43 nous pouvons suivre comment varie chaque composant du DDT-technique dans les poissons. Nous avons constaté que les poissons de Biesti (en particulier le 4<sup>ème</sup> poisson) sont les plus chargés en POC et en particulier en p,p'DDE. Ses valeurs varient entre 256,19  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et 436,00  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB (tableau 26). Il faut tenir compte aussi dans cette analyse de la matière grasse de chaque poisson. Nous pouvons constater que les poissons n°1 et n°4 contiennent beaucoup de lipides, (environ 7,25%) (tableau 27) pouvant participer à l'accumulation des POC dans la chair des poissons (les POC sont lipophiles). Les muscles des poissons de Gratiesti sont moins pollués que ceux de Biesti, mais nous avons constaté une présence importante de p,p'DDE (figure 43, tableau 26). Nous avons constaté que les poissons de Ghidighici sont les moins contaminés par les POC. L'absence d'o,p' DDT et de p,p' DDT indique que le DDT-technique est pratiquement dégradé. Nous avons trouvé que les concentrations de DDT-total ne dépassent pas 150  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB. Le o,p' DDT est totalement absent dans les poissons de Ghidighici (tableau 26 et figure 43).

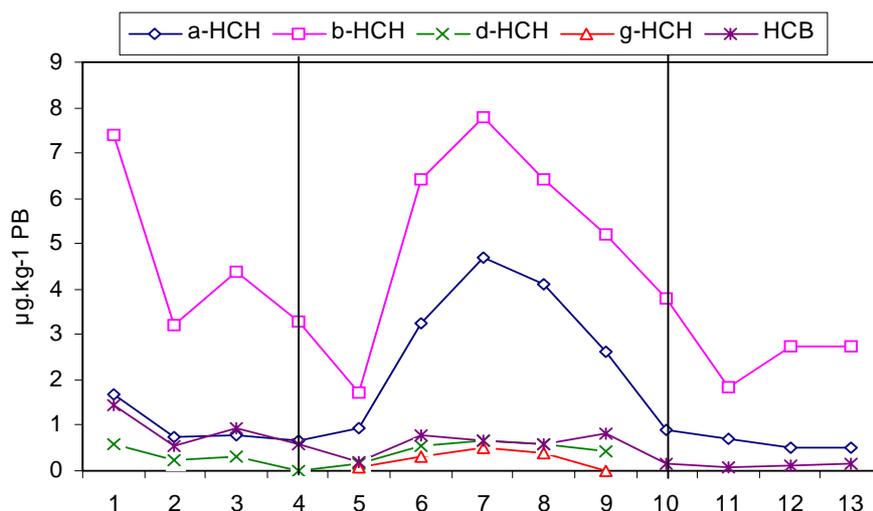


**Figure 43 : Variation du DDT-total dans les poissons**

-----  
*1-4 : poissons de Biesti ; 5-10 : poissons de Gratiesti ; 10-13 : poissons de Ghidighici*

Dans la figure 44 nous pouvons suivre la contamination des poissons avec du HCH-technique. Nous avons vu que les concentrations les plus élevées correspondent au  $\beta$ -HCH. Nous avons constaté que les poissons n°1 et n°7 contiennent les taux les plus élevés de résidus de  $\beta$ -HCH (7,37  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et 7,78  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB). En ce qui concerne les résultats obtenus pour le poisson n°1 nous pouvons faire une bonne corrélation avec le pourcentage de lipides (11,71%).

Le  $\alpha$ -HCH est constaté à des taux très élevés dans les poissons de Gratiesti. Une valeur maximale de  $4,70 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB a été déterminée dans le poisson n°7 (figure 44). Le lindane a été déterminé uniquement dans les poissons de Gratiesti et la valeur moyenne est de  $0,32 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB. Le  $\delta$ -HCH est trouvé à de très basses valeurs dans les poissons de Biesti et Gratiesti et il est totalement absent dans les poissons de Ghidighici (figure 44). Le HCB est constaté à l'état de trace et les résidus déterminés n'excèdent pas  $1,00 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB.



**Figure 44 : Variation du HCH-total dans les poissons**

-----  
*1-4 : poissons de Biesti ; 5-10 : poissons de Gratiesti ; 10-13 : poissons de Ghidighici*

En regardant les figures 43 et 44 nous avons remarqué que le poisson n°5 en provenance de Gratiesti contient très peu de résidus de chlorés par rapport aux autres poissons de ce village. Le DDT-total et le HCH-total ne dépassent pas les  $90,00 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et  $2,74 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB respectivement. Nous estimons que les petites concentrations dans le poisson n°5 peuvent être liées avec le faible pourcentage de lipides (1,13%). Sur la totalité des échantillons de poissons les moins chargés en POC est le poisson n°12 (tableau 26). Les petites concentrations de DDT sont également liées à la demi-vie de cette molécule dans les poissons ( $\approx 8$  mois) par rapport à celle de DDD et DDE ( $\approx 7$  ans), (Binelli et Provini, 2003). De fortes concentrations de  $\alpha$ -HCH ont été relevées dans les poissons de Gratiesti et notamment dans les poissons Nr.6-9, avec un pic important de  $4,70 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB.

Les concentrations du DDT-total dans les poissons de Ghidighici sont 5 fois moins élevées que celles de Biesti. En ce qui concerne les taux de HCH-total relevés dans les poissons de Ghidighici ils sont 2 fois moins importants par rapport aux autres. Si nous comparons les variations des concentrations de DDT, HCH et HCB dans les figures 43 et 44 nous constatons que les taux de DDT sont d'environ 55 fois plus élevés.

Nous avons déterminé une légère contamination des poissons du lac Ghidighici, qui est un site n'ayant à priori pas été contaminé car aucun dépôt de stockage n'a été signalé à proximité. Nous estimons que les traces des métabolites du DDT et des isomères  $\alpha$ -HCH et  $\beta$ -HCH témoignent d'une ancienne contamination provoquée par le lessivage des champs traités (vergers et champs agricoles dans la proximité) au nord-est.

Les teneurs déterminées dépassent les LMR européennes (chapitre I) dans 54% d'échantillons. Les concentrations déterminées dans les poissons de Ghidighici ne dépassent pas les LMR (tableau 26) pour le DDT-total selon la directive européenne. Nous avons constaté que les concentrations de DDT-total dans les poissons de Gatiesti dépassent les LMR dans 66% des échantillons de poissons. Les valeurs excèdent les normes 1,2-2 fois. Les concentrations de DDT-total trouvées dans les poissons de Biesti dépassent les LMR entre 1,9 et 3,12 fois.

Les LMR établies en Moldavie (chapitre I p.45) sont plus strictes que les LMR européennes. Les teneurs maximales de résidus de DDT-total et HCH-total sont fixées à  $30 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB. D'après ces valeurs, le DDT-total dépasse les LMR dans les poissons de Biesti de 13 à 21 fois, dans les poissons de Gratiesti de 2,9 à 9,9 fois, et dans les poissons de Ghidighici de 1,7 à 5,2 fois. Nous n'avons pas déterminé de dépassements des LMR pour le HCH-technique et le HCB.

D'après les normes moldaves, nous avons des dépassements des LMR dans tous les poissons (100%), et d'après les normes européennes nous avons des dépassements dans 54% d'échantillons (8 poissons).

Nous en déduisons que le site de Biesti est le plus contaminé et donc devient dangereux pour les écosystèmes. La position géographique du lac (en aval du dépôt) joue un rôle important

dans la contamination des poissons de ce site, une migration importante des polluants depuis le dépôt pouvant exister.

Suite à l'analyse des résultats, nous avons vu que le rapport p,p'DDE/p,p'DDT est très élevé dans tous les poissons et peut indiquer une très ancienne utilisation de DDT dans l'agriculture ou dans le domaine de la santé publique. Ce rapport est aussi supérieur à 0,5 dans les poissons de Hong Kong (Cheung et al., 2007) et les poissons marins collectés dans la mer Adriatique (Perrugini et al., 2004). Le rapport  $(p,p'DDD+p,p'DDE)/\sum DDT$  est d'environ 1,0 dans tous les poissons analysés et cela indique une dégradation lente du DDT-technique.

Dans les annexes 11 et 12 nous avons représenté la corrélation entre les concentrations obtenues de p,p'DDD, p,p'DDE,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, HCB (en produit brut) et le pourcentage de lipides pour la totalité des échantillons de poissons. Nous avons remarqué qu'en traitant ensemble tous les poissons nous avons une grande variabilité. Donc nous avons traité les données de chaque station séparément.

Nous avons trouvé de bonnes corrélations ( $R \geq 0,680-0,870$ ) pour le p,p'DDD dans les poissons de Gratiesti n° 5-9) et Ghidighici (n°10-13). La corrélation entre les concentrations de p,p'DDE et la matière grasse nous a été déterminée uniquement pour les poissons de Ghidighici ( $R=0,890$ ).

**Tableau 27 : Pourcentage de matière grasse dans les poissons**

Village	lipides, %					moyenne
	1	2	3	4	5	
BIESTI	11,71	4,73	5,9	6,66		7,25
GRATIESTI	1,13	3,76	4,8	4,3	3,01	3,40
GHIDIGHICI	6,19	3,21	3,98	4,41		4,45

Nous avons étudié la corrélation entre les isomères du HCH et les lipides. Nous avons trouvé de bonnes corrélations entre le  $\alpha$ -HCH et les lipides pour les poissons de Biesti ( $R=0,895$ ) et Gratiesti ( $R=0,987$ ). En ce qui concerne le  $\beta$ -HCH, une corrélation a été établie pour tous les poissons ( $R \approx 0,900$ ). Le HCB est en bonne corrélation avec le pourcentage de la matière grasse dans les poissons de Biesti ( $R=0,802$ ) et Ghidighici ( $R=0,833$ ).

Dans l'annexe 13 nous avons montré qu'il existe aussi une corrélation entre les concentrations calculées en produit brut (pour le DDT-total) et en matières grasses (le pourcentage lipidique

est pris en compte). Les résultats sont un peu différents des précédents. Sur la totalité des échantillons nous avons un facteur de corrélation  $R=0,584$ . En traitant site par site nous avons trouvé une bonne corrélation PB/MG seulement pour les poissons de Biesti. En ce qui concerne la corrélation établie pour le HCH-total (annexe 14) nous avons trouvé le facteur  $R=0,945$  pour les poissons de Gratiesti et  $R=0,740$  pour les poissons de Ghidighici. Pour le HCB ce facteur était inférieur à 0,400 (annexe 15).

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage de lipides joue un rôle important dans l'accumulation des POC dans la chair des poissons. Des corrélations entre les teneurs de lipides et les concentrations de POC ont été établies seulement en traitant station par station. La grande variabilité dans le cas de traitement de toutes les données ensemble peut être due à l'influence de certains paramètres que nous avons ignorés.

Il est difficile de tester l'influence des différents paramètres sur l'accumulation de pesticides en raison de faible nombre d'échantillons. Il est aussi compliqué de modéliser les niveaux de contamination des poissons (en particulier les espèces d'élevage) avec le DDT et le HCH, car nous ne pouvons pas les suivre tout au long de leur cycle de vie. Notre but était d'étudier s'il existe une contamination des poissons liée ou non liée à la présence des dépôts dans la proximité.

Les résultats présentés montrent que les poissons sont des accumulateurs de molécules polluantes issues de la dégradation du DDT-technique et du HCH-technique. Nous pensons que la présence du p,p' DDT est due à l'ancienne pénétration de certaines quantités de POC dans les lacs depuis les sites contaminés. L'absence de  $\gamma$ -HCH dans les poissons de Biesti et Ghidighici nous indique le fait que le HCH-technique est en cours de dégradation par isomérisation.

Des études supplémentaires sont nécessaires pour déterminer si des paramètres comme l'âge des poissons, la longueur, l'espèce, le type d'alimentation des poissons influencent l'accumulation des POC dans la chair des poissons.

Les résultats que nous avons obtenus ne sont pas très comparables aux autres études, car les poissons analysés dans beaucoup de recherches proviennent des rivières et non des eaux stagnantes (des lacs). Nous avons pu trouver des concentrations proches des nôtres dans

l'étude des carpes de la rivière Prout, (Roumanie). La valeur maximale des POC dans les carpes était de  $4 \mu\text{g.kg}^{-1}$  (Bradatan et al., 1997). Yayas et al. (2007) montrent que les isomères de HCH varient entre  $0,032 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $0,512 \text{ mg.kg}^{-1}$  et les métabolites de DDT varient entre  $0,047$  et  $0,421 \text{ mg.kg}^{-1}$  dans les carpes du réservoir Sariyar de Turquie. L'auteur indique que les taux des pesticides déterminés indiquent que dans certaines régions du pays les POC ont été employés malgré l'interdiction en 1978.

Les poissons collectés dans la Tamise (Grande Bretagne) contiennent aussi des résidus des POC. Les concentrations les plus élevées ont été constatées pour le lindane ( $4,94 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ), le DDT n'a pas été détecté (Yamaguchi et al., 2003). Les taux de DDT-total que nous avons estimés sont proches de ceux trouvés en Allemagne en 1976-1978. Le DDE était présent à des concentrations d'environ  $0,005-0,35 \text{ mg.kg}^{-1}$  (De Vos et al., 1984).

Les concentrations des POC que nous avons déterminées dans les poissons des lacs de Moldavie sont plus élevées que celles trouvées dans d'autres espèces de poissons des rivières et d'eaux douces du monde. Les concentrations des POC trouvées dans les études de Lazaro et al. (1996), Watanae et al. (2003), Binelli et al. (2003), Perugini et al. (2004), Darnerud et al. (2006), Sancar et al. (2006), Yehouenou et al. (2006), Cheung et al. (2007) et Zhou et al. (2007) sont de quelques nanogrammes par gramme.

Les carpes collectées en République Tchèque ont des niveaux de contamination de DDT-total et HCH-total qui varient entre  $200 \text{ ng.g}^{-1}$  et  $2150 \text{ ng.g}^{-1}$  et  $5 \text{ ng.g}^{-1}$  et  $80 \text{ ng.g}^{-1}$  respectivement (Svobodova et al., 2003), les carpes collectées dans le Delta du Danube, (Roumanie) contiennent des concentrations de DDT-total qui varient entre  $0,7$  et  $33 \text{ ng.g}^{-1}$  et les concentrations de HCH-total varient entre  $0,9 \text{ ng.g}^{-1}$  et  $90 \text{ ng.g}^{-1}$  (Covaci et al., 2006).

Les carpes prélevées dans les rivières de Turquie contiennent des taux de DDT-total qui varient entre  $4,5 \text{ ng.g}^{-1}$  et  $170 \text{ ng.g}^{-1}$  et des taux de HCH-total qui varient entre  $0,04 \text{ ng.g}^{-1}$  et  $0,75 \text{ ng.g}^{-1}$  (Erdogrul et al., 2005).

D'autres études de carpes ont été effectuées aux Etats-Unis dans le Rio Grand Basin (Schmitt et al., 2005), où le DDE est présent à des concentrations qui varient entre  $0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$  et  $0,29 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Hinch et al. (2007) ont déterminé que les poissons du Colorado contiennent des taux de DDE entre  $0,012 \mu\text{g.g}^{-1}$  et  $1,500 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

Dans la zone de Columbia River les taux de DDE sont proches de ceux trouvés par Hinch et al. (2007), soit 0,1-2,610  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . Les recherches sur les carpes de Qiantang River de Chine ont relevé des traces ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) de POC (Zhou et al., 2007). Les poissons de la Region Calicut, (Inde), présentent des taux de contamination avec du DDT-total d'environ 0,05  $\text{ng.g}^{-1}$  (Sankar et al., 2006).



### III.4. Accumulation des POC dans les produits d'origine végétale et animale

#### III.4.1. Accumulation des POC dans les produits agricoles et maraîchers

Nous avons réalisé des analyses (seules les molécules de DDT-total, HCH-total et HCB ont été introduites dans cette étude) dans 12 échantillons de produits agricoles cultivés sur les champs agricoles situés à côté 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 POC ont été déterminés seulement dans les produits qui contiennent de la matière grasse soit dans 28% des analyses. Le DDT-total et HCH-total ont été trouvés dans 50% d'échantillons (tableau 28 et 29). Les autres molécules sont présentées dans les tableaux 28 et 29. Les concentrations obtenues sont présentées en  $\text{mg.kg}^{-1}$  de produit brut (PB).

**Tableau 28 : Le DDT et ses isomères dans les produits agricoles et maraîchers, ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )**

Molécules	<b>o,p'DDT</b>	<b>p,p'DDT</b>	<b>o,p'DDD</b>	<b>p,p'DDD</b>	<b>o,p'DDE</b>	<b>p,p'DDE</b>	<b>DDT-total</b>
Echantillon, %	16,7	25	25	25	25	50	50
Min-Max	0,08-0,99	0,13-1,04	0,09-0,26	0,11-0,38	0,12-0,29	0,11-0,59	0,11-2,89
Moyenne	0,49	0,73	0,16	0,23	0,23	0,34	2,28

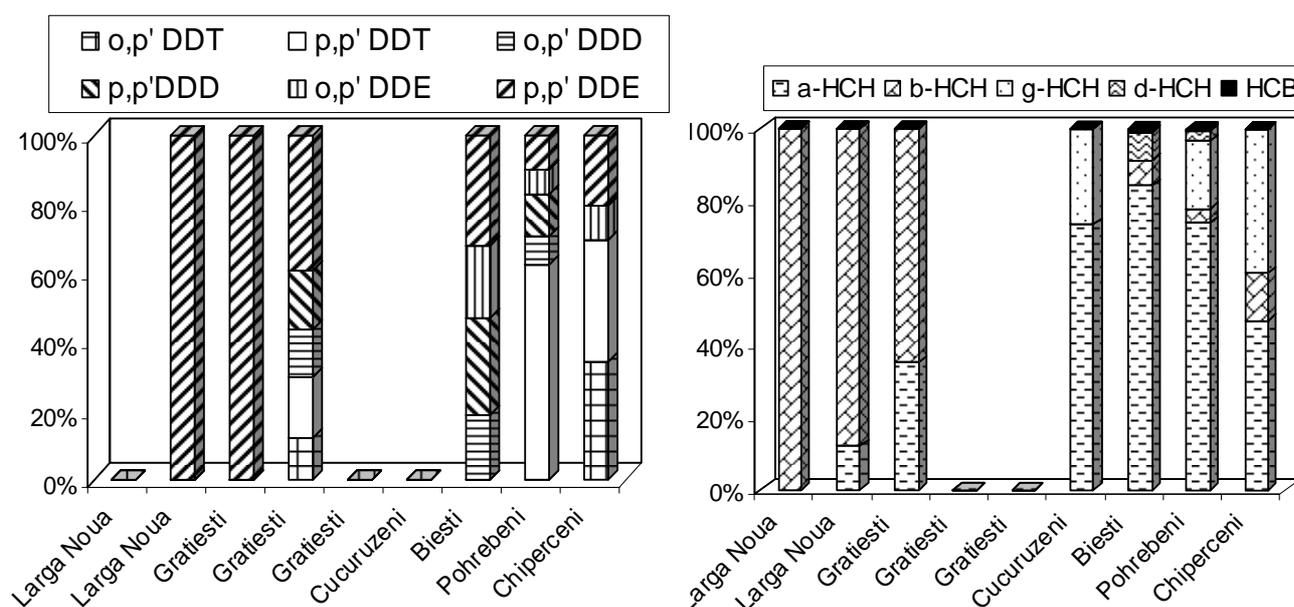
**Tableau 29 : Le HCH, ses isomères et le HCB dans les produits agricoles et maraîchers, ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )**

Molécules	<b><math>\alpha</math>-HCH</b>	<b><math>\beta</math>-HCH</b>	<b><math>\gamma</math>-HCH</b>	<b><math>\delta</math>-HCH</b>	<b>HCH-total</b>	<b>HCB</b>
Echantillon, %	50	50	25	16,7	58,3	16,7
Min-Max	0,07-17,36	0,46-1,40	1,68-4,1	0,44-1,58	0,46-20,34	0,08-0,21
Moyenne	7,11	0,63	2,93	1,01	11,68	0,15

Dans la figure 45 nous pouvons analyser comment sont distribués les POC dans les produits agricoles et maraîchers de différents sites d'études. Nous pouvons voir que dans les produits agricoles de Chiperceni et Pohrebeni, prédomine le DDT (o,p' et p,p'), environ à 60% dans un

échantillon. Dans tous les autres échantillons nous avons déterminé les métabolites du DDT, avec une prédominance du p,p'DDE.

En ce qui concerne le HCH, nous avons l'isomère alpha qui est très présent (50-80%) dans les produits de Chiperceni, Biesti, Pohrebeni et Cucuruzeni. Le  $\beta$ -HCH est l'isomère dominant dans les échantillons de Larga Noua. Le  $\gamma$ -HCH est observé seulement dans les produits de Chiperceni, Pohrebeni et Cucuruzeni. Le  $\delta$ -HCH et le HCB est encore moins présent (figure 45).



**Figure 45 : Distribution des POC dans les produits agricoles**

Les concentrations de pesticides sont moins élevées par rapport à celles trouvées dans les sols agricoles. Les valeurs de POC obtenues sont présentées dans les tableaux 30 et 31. Les concentrations d'o,p'DDT et du p,p'DDT varient entre 0,08  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et 0,99  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et 0,13  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et 1,04  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB respectivement (tableau 28). Leurs moyennes ne dépassent pas 1,00  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Par contre les teneurs des métabolites de DDT sont plus faibles. L'intervalle de variation des concentrations est présenté dans les tableaux précédents (28 et 29). Les moyennes des concentrations de p,p'DDD et de p,p'DDE varient entre 0,11  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et 0,38  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et 0,12  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et 0,29  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB respectivement.

Les teneurs de HCH-total sont plus élevées que celles de DDT-total. Nous avons trouvé une moyenne de  $\alpha$ -HCH de 7,11  $\text{mg.kg}^{-1}$ . C'est l'isomère présentant les plus grandes

concentrations dans les céréales suivies de  $\gamma$ -HCH ( $2,93 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB) et ensuite de  $\delta$ -HCH ( $1,01 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB). Toutes les valeurs obtenues sont portées dans les tableaux 30 et 31.

**Tableau 30 : Le DDT-total dans les produits agricoles et maraîchers, ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB)**

					Paramètres analytiques				
Nr.	Village	Produit	o,p'DDT	p,p'DDT	o,p'DDD	p,p'DDD	o,p'DDE	p,p'DDE	DDT-total
2	Larga Noua	maïs	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	Larga Noua	blé	ND	ND	ND	ND	ND	0,48	0,48
3	Gratiesti	maïs	ND	ND	ND	ND	ND	0,11	0,110
4	Gratiesti	blé	0,08	0,12	0,09	0,11	ND	0,26	0,67
5	Gratiesti	raisin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	Cucuruzeni	tournesol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	Biesti	maïs	ND	ND	0,26	0,38	0,29	0,44	1,37
8	Pohrebeni	maïs	ND	1,04	0,14	0,20	0,120	0,170	1,67
9	Chiperceni	maïs	0,99	1,02	ND	ND	0,29	0,59	2,89
10	Sadova	oignons	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	Sadova	tomate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	Sadova	raisin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

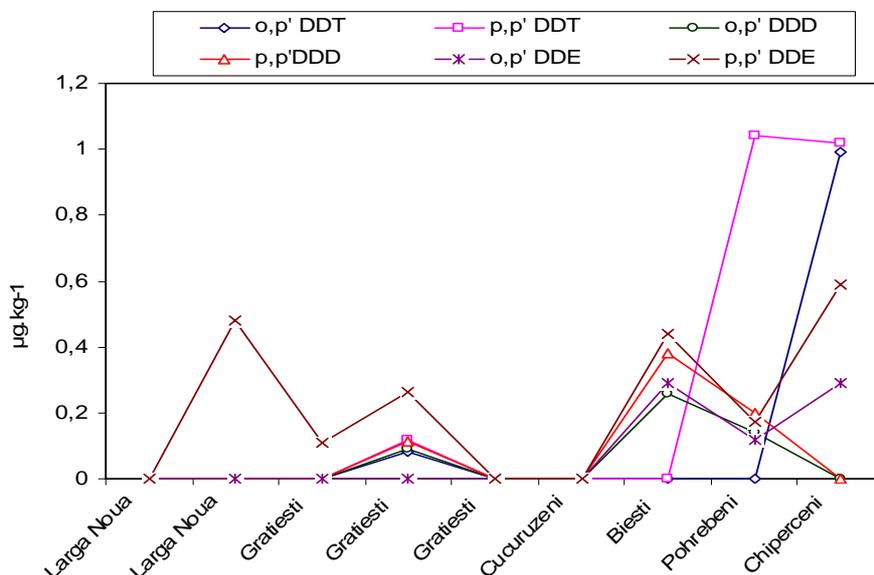
**Tableau 31 : Le HCH-total et le HCB dans les produits agricoles et maraîchers, ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB)**

					Paramètres analytiques			
Nr.	Village	Produit	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	HCH-total	HCB
1	Larga Noua	maïs	ND	0,46	ND	ND	0,46	ND
2	Larga Noua	blé	0,07	0,51	ND	ND	0,58	ND
3	Gratiesti	maïs	0,11	0,20	ND	ND	0,31	ND
4	Gratiesti	blé	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	Gratiesti	raisin	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	Cucuruzeni	tournesol	11,15	ND	4,05	ND	15,20	ND
7	Biesti	maïs	17,36	1,40	ND	1,58	20,34	0,21
8	Pohrebeni	maïs	12,00	0,62	3,06	0,44	16,12	0,08
9	Chiperceni	maïs	1,98	0,56	1,68	ND	4,22	ND
10	Sadova	oignons	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	Sadova	tomate	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	Sadova	raisin	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND (non déterminé) correspond à un seuil de détection  $<0,004 \mu\text{g.kg}^{-1}$  pour les produits avec MG et  $<5 \mu\text{g.kg}^{-1}$  pour les produits sans MG

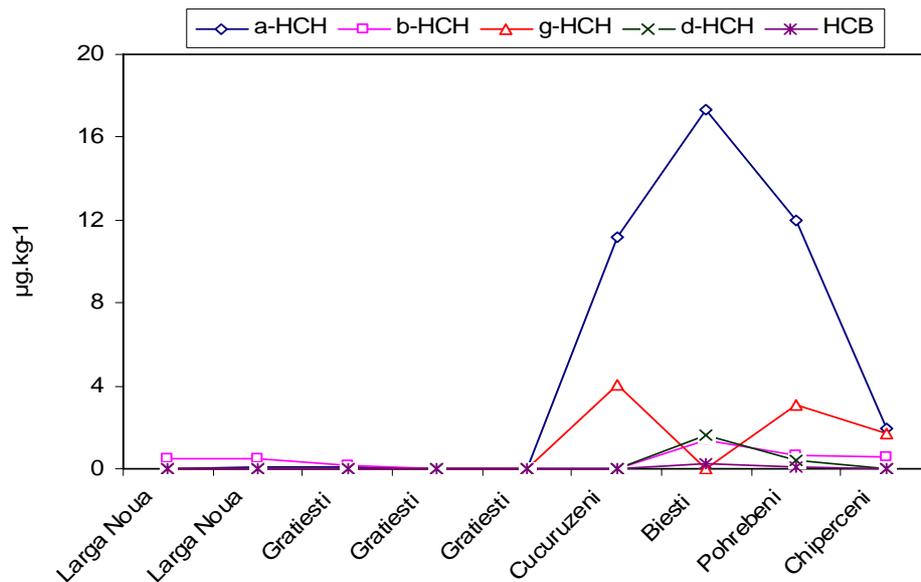
La variation des concentrations de DDT-total est représentée dans la figure 46. Nous pouvons constater une abondance des POC dans les produits des sites de Biesti, Pohrebeni et Gratiesti.

Nous pouvons voir que l'o,p' DDT et le p,p' DDT atteignent des concentrations élevées dans le maïs de Chiperceni et Pohrebeni (environ 1,0  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ). Des valeurs assez grandes de p,p' DDE ont été révélées dans les céréales de Larga Noua, Gratiesti, Biesti et Chiperceni (figure 46).



**Figure 46 : Variation des concentrations de DDT-total dans les produits agricoles et maraîchers**

Dans la figure 47 nous avons représenté la variation des concentrations du HCH-total dans les produits agricoles. Nous montrons la teneur de chaque isomère de HCH dans les produits analysés. Nous avons trouvé que les céréales de Cucuruzeni, Pohrebeni et Biesti contiennent les plus grandes concentrations de  $\alpha$ -HCH : 11,15  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB, 12,00  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB, et 17,36  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB respectivement.  $\alpha$ -HCH est l'isomère principal dans la composition du HCH-technique. Les isomères  $\beta$ -HCH,  $\delta$ -HCH sont estimés à des teneurs très basses. Des concentrations de  $\gamma$ -HCH de l'ordre 4  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB ont été trouvées dans le tournesol de Cucuruzeni. Le HCB est présent seulement dans le maïs de Pohrebeni et Chiperceni (figure 47 et tableau 31).



**Figure 47 : Variation des concentrations de HCH-total dans les produits agricoles et maraîchers**

D'après les concentrations obtenues nous pouvons estimer que les isomères de HCH trouvés dans les plantes sont dans cet ordre d'importance :  $\alpha$ - >  $\gamma$ - >  $\delta$ - >  $\beta$ -HCH (Willet et al., 1998). Le rapport  $\sum \text{DDT}/\text{p,p'DDE} > 1$  (environ 3,5 dans les échantillons de céréales), ce rapport est aussi plus élevé que 1 dans les céréales de Chine (Bai et al., 2006). Ceci peut être le résultat de nouvelles applications de DDT sur certaines cultures ou de l'accumulation à partir des sols contaminés.

Nous constatons que les concentrations des POC dépassent les LMR de l' $\alpha$ -HCH ( $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) dans 25% échantillons. Dans le maïs de Biesti, le  $\alpha$ -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' $\alpha$ -HCH dépasse très légèrement la norme.

Les concentrations des POC 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  $0,20$ - $0,30 \text{ ng.g}^{-1}$ . Falco et al. (2004) ont trouvé que le HCB varie entre  $0,002$ - $0,026 \text{ ng.g}^{-1}$ , une valeur beaucoup moins importante que celle que nous avons déterminée. Au contraire de 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  $1,1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , (Bai et al., 2006), et proche des concentrations de lindane ( $0,001-0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) 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 ( $0,0005-0,0009 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), (De Vos et al., 1984). La valeur de DDT-total est d'environ  $4,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$  dans les céréales et les légumes étudiés par Bai et al. (2006), une concentration plus élevée que celle relevée dans notre étude.

Les résultats que nous avons obtenus illustrent que les POC ont un grand pouvoir de bioaccumulation dans les chaînes trophiques. Nous avons pu montrer dans le tableau 32 qu'il existe une accumulation dans certains produits agricoles. Nous avons constaté d'après un simple calcul que le facteur de concentration (Fconc.) varie entre 0,001 et 0,192. Nous avons constaté que ce facteur de concentration est plus élevé pour le HCH-technique. Ce facteur peut augmenter avec le cycle de vie de la plante, et au long de la chaîne trophique. Les produits agricoles qui contiennent des résidus de pesticides sont utilisés ensuite dans l'alimentation humaine et pour la fabrication de différents produits alimentaires et ils peuvent donc entraîner plus tard des perturbations de la santé.

Nous avons cherché s'il existe une corrélation entre les concentrations des POC trouvées dans les sols et celles déterminées dans les plantes agricoles (annexe 16). Nous n'avons pas déterminé une bonne corrélation entre les concentrations dans la plante et dans le sol agricole. Ceci peut être justifié par le petit nombre d'échantillons étudié dans le cadre de nos recherches.

**Tableau 32 : L'accumulation des POC dans les produits agricoles et maraîchers**

Nr. échantillon	insecticide	culture	source	Csol(mg.kg <sup>-1</sup> )	Cpl(mg.kg <sup>-1</sup> )	Fconc
1	DDT-Total	maïs	sol	0,94	2,89	0,003
	HCH-total	maïs	sol	0,26	4,29	0,016
2	DDT-Total	maïs	sol	0,15	1,37	0,009
	HCH-total	maïs	sol	0,11	20,34	0,192
3	DDT-Total	maïs	sol	0,21	1,67	0,008
	HCH-total	maïs	sol	0,09	16,12	0,183
4	DDT-Total	maïs	sol	ND	ND	-
	HCH-total	maïs	sol	ND	0,46	-
5	DDT-Total	maïs	sol	0,08	0,11	0,001
	HCH-total	maïs	sol	4,55	0,31	0,000
6	DDT-Total	blé	sol	0,08	0,67	0,008
	HCH-total	blé	sol	4,55	ND	-
7	DDT-Total	tournesol	sol	0,90	ND	-
	HCH-total	tournesol	sol	0,20	15,20	0,075
8	DDT-Total	blé	sol	2,49	0,67	0,000
	HCH-total	blé	sol	1,37	0,58	0,000
9	DDT-Total	raisin	sol	0,08	ND	ND
	HCH-total	raisin	sol	4,55	ND	ND
10	DDT-Total	oignons	sol	1,13	ND	ND
	HCH-total	oignons	sol	0,31	ND	ND
11	DDT-Total	tomates	sol	1,13	ND	ND
	HCH-total	tomates	sol	0,31	ND	ND
12	DDT-Total	raisin	sol	0,14	ND	ND
	HCH-total	raisin	sol	0,03	ND	ND

---


$$F_{\text{concentration}} = \frac{\text{Concentration dans la plante}}{\text{Concentration dans le sol}}$$



### III.4.2. Accumulation des POC dans les produits alimentaires gras : crème

Nous avons effectué des études dans les crèmes des villages de Cucuruzeni, Pohrebeni, Gratiesti, Larga Noua et Sadova, seules les molécules de DDT-total, HCH-total et HCB ont été relevées dans cette étude. Les POC ont été détectés seulement dans 28,50% d'analyses réalisées.

Le DDT-total et le HCH-total ont été déterminés dans 100% et 81,80% des échantillons respectivement. Les métabolites de DDT et les isomères de HCH ont été aussi déterminés et les résultats sont présentés dans les tableaux 33 et 34.

**Tableau 33 : Détermination de DDT et ses métabolites dans les crèmes, ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB)**

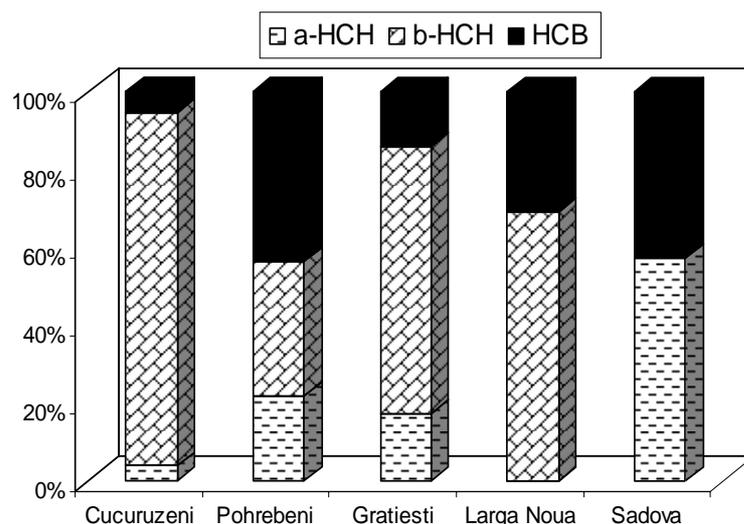
Molécules	o,p'DDT	p,p'DDT	o,p'DDD	p,p'DDD	o,p'DDE	p,p'DDE	DDT-total
Echantillon, %	-	4,50	-	13,60	-	100	100
Min-Max	-	-	-	0,18-0,40	-	8,14-37,80	-
Moyenne	-	0,73	-	0,25 $\pm$ 0,095	-	25,55 $\pm$ 7,11	26,53 $\pm$ 10,80

**Tableau 34 : Détermination de HCH, ses isomères et de HCB dans les crèmes, ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB)**

Molécules	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	HCH-total	HCB
Echantillon, %	50,00	54,50	-	4,50	81,80	86,40
Min-Max	0,10-0,74	0,49-19,91	-	-	-	0,10-1,00
Moyenne	0,49 $\pm$ 0,210	5,94 $\pm$ 5,15	-	0,15*	6,58 $\pm$ 4,71	0,61 $\pm$ 0,25

\*- une seul échantillon ;

Dans la figure 48 nous avons représenté la distribution des isomères du HCH, du DDT et du HCB dans les crèmes de chaque site d'étude. Nous avons constaté que dans les échantillons de Cucuruzeni, Pohrebeni, Gratiesti et Larga Noua la molécule prépondérante est le  $\beta$ -HCH. Dans les crèmes de Pohrebeni et Sadova nous avons une grande abondance de HCB.



**Figure 48: Distribution des isomères de HCH et du HCB dans les crèmes**

En ce qui concerne les concentrations des POC, 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 35). 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 (tableau 33). La concentration moyenne de DDT-total (somme de tous les métabolites) sur la totalité des échantillons de crèmes est de  $26,53 \pm 10,80 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB (tableau 33).

La concentration moyenne de HCH-total dans les crèmes était de  $6,58 \pm 4,71 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB (tableau 34). Le HCH-total est constitué de la somme des isomères  $\alpha$ -HCH et  $\beta$ -HCH (tableau 35). Nous avons trouvé une concentration moyenne pour le  $\alpha$ -HCH de  $0,49 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et pour le  $\beta$ -HCH de  $5,94 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB. Les concentrations les plus élevées de HCH-total sont relevées dans les crèmes de Sadova ( $12,23 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB).

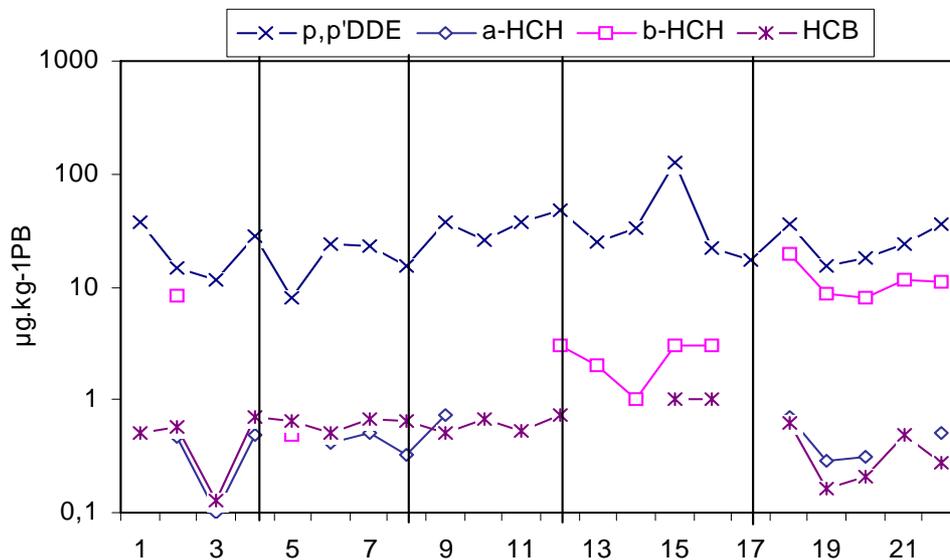
Tableau 35 : Concentrations des POC dans les crèmes, ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB)

Village	Nr.	Paramètres analytiques													
		o,p'DDT	p,p'DDT	o,p'DDD	p,p'DDD	o,p'DDE	p,p'DDE	DDT-total	$\alpha$ -HCH	b-HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	HCH-total	HCB	
<b>CUCURUZENI</b>	1	ND	ND	ND	ND	ND	37,85	37,85	ND	ND	ND	ND	ND	0,50	
	2	ND	ND	ND	ND	ND	14,72	14,72	0,47	8,45	ND	ND	8,92	0,58	
	3	ND	ND	ND	ND	ND	11,67	11,67	0,10	ND	ND	ND	0,10	0,13	
	4	ND	ND	ND	ND	ND	27,99	27,99	0,49	ND	ND	ND	0,49	0,69	
	moyenne						23,06	23,06	0,35	8,45				3,17	0,48
	écart type						12,14	12,14	0,22					4,98	0,24
<b>POHREBENI</b>	1	ND	ND	ND	0,18	ND	8,14	8,32	ND	0,49	ND	ND	0,49	0,64	
	2	ND	ND	ND	ND	ND	24,15	24,15	0,41	ND	ND	ND	0,41	0,51	
	3	ND	ND	ND	ND	ND	23,07	23,07	0,51	ND	ND	ND	0,51	0,67	
	4	ND	ND	ND	ND	ND	15,27	15,27	0,32	ND	ND	ND	0,32	0,64	
	moyenne				0,18		17,66	17,70	0,41	0,49				0,43	0,62
	écart type						7,48	7,40						0,09	0,07
<b>GRATIESTI</b>	1	ND	ND	ND	ND	ND	37,32	37,32	0,74	ND	ND	ND	0,74	0,51	
	2	ND	ND	ND	ND	ND	25,90	25,90	ND	ND	ND	ND	ND	0,66	
	3	ND	ND	ND	ND	ND	37,50	37,50	ND	ND	ND	ND	ND	0,53	
	4	ND	ND	ND	ND	ND	47,40	47,40	ND	2,98	ND	ND	2,98	0,73	
	moyenne						37,03	37,03	0,74	2,98				1,86	0,61
	écart type						8,79	8,79						1,58	0,11
<b>LARGA NOUA</b>	1	ND	ND	ND	ND	ND	25,00	25,00	ND	2,00	ND	ND	2,00	ND	
	2	ND	ND	ND	ND	ND	33,00	33,00	ND	1,00	ND	ND	1,00	ND	
	3	ND	ND	ND	ND	ND	<b>124,00*</b>	<b>124,00*</b>	ND	3,00	ND	ND	3,00	1,00	
	4	ND	ND	ND	ND	ND	22,00	22,00	ND	3,00	ND	ND	3,00	1,00	
	5	ND	ND	ND	ND	ND	17,00	17,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	moyenne						24,25	24,25		2,25				2,25	1,00
écart type						41,05	5,80						0,96		
<b>SADOVA</b>	1	ND	ND	ND	0,45	ND	35,61	36,06	0,70	19,91	ND	ND	20,61	0,61	
	2	ND	ND	ND	0,18	ND	15,09	15,27	0,29	8,52	ND	ND	8,81	0,16	
	3	ND	ND	ND	ND	ND	17,93	17,93	0,31	7,91	ND	0,15	8,37	0,21	
	4	ND	ND	ND	ND	ND	24,00	24,00	ND	11,65	ND	ND	11,65	0,48	
	5	ND	0,73	ND	ND	ND	36,12	36,85	0,51	11,19	ND	ND	11,70	0,28	
	moyenne		0,73		0,32		25,75	26,02	0,45	11,84		0,15		12,23	0,35
écart type						9,78	10,04	0,19	4,80				4,94	0,19	

\*- ces valeurs n'ont pas été prises en compte dans le calcul de la moyenne ; ND (non déterminé) correspond à un seuil de détection  $<0,095 \mu\text{g.kg}^{-1}$



Dans la figure 49 nous pouvons voir comment varient les concentrations des POC dans les crèmes de nos sites d'études. Nous constatons que le taux le plus élevé de p,p'DDE est observé dans la crème n°3 de Larga Noua (124,00  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB) et de  $\beta$ -HCH, dans la 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 Pohrebeni (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 la crème n°5 de Sadova, nous avons déterminé des résidus de p,p'DDT d'environ 0,73  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB (tableau 35 et figure 49). Quant aux valeurs de  $\alpha$ -HCH et HCB elles sont  $\leq 1,00$   $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB. Nous avons constaté que les crèmes de Gratiesti contiennent les concentrations les plus élevées de p,p'DDE (tableau 35, figure 49).



**Figure 49 : Variation de concentrations des POC dans les crèmes**

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

Le rapport p,p'DDT/p,p'DDE est  $< 0,5$  dans tous les échantillons de crèmes. Nous avons analysé aussi le rapport  $(\text{p,p'DDD} + \text{p,p'DDE}) / \sum \text{DDT} = 1,0$  (seul le métabolite p,p'DDE est présent), il s'agit donc du DDT-technique dégradé issu d'une très ancienne utilisation.

D'après les résultats présentés dans le tableau 35 nous estimons qu'il s'agit d'une très ancienne contamination par les POC, vu que nous avons trouvé des teneurs de p,p'DDE qui est le métabolite le plus persistant de DDT et le  $\beta$ -HCH qui est l'isomère de HCH-technique le plus résistant dans l'environnement.

Nous avons constaté des dépassements des LMR dans 9% d'échantillons. L'excès a été constaté pour le DDT dans la crème n°4 de Larga Noua, la valeur dépasse la norme 3,1 fois et dans la crème n°4 de Gratiesti, 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 POC 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 polluants interdits.

**Tableau 36 : Pourcentage de matière grasse dans les crèmes**

Village	lipides %					moyenne
	1	2	3	4	5	
CUCURUZENI	22,55	28,58	3,79	24,83	-	19,94
POHREBENI	18,25	25,92	29,88	18,55	-	23,15
GRATIESTI	31,53	25,06	35,80	36,80	-	32,30
LARGA NOUA	17,50	26,52	32,68	32,20	27,35	27,25
SADOVA	21,02	10,4	17,38	15,96	17,63	16,478

Nous avons constaté qu'il existe une bonne corrélation entre les concentrations de p,p'DDE et la matière grasse dans certaines crèmes. Dans le tableau 36 nous avons représenté le pourcentage de la matière grasse dans chaque crème analysée. Nous avons constaté que les plus grandes concentrations de p,p'DDE (figure 49) sont trouvées dans les crèmes de Gratiesti, qui ont le plus grand pourcentage de matière grasse (32,30%). Le facteur de corrélation est de  $R=0,835$ . Nous avons trouvé aussi une bonne corrélation entre la concentration de HCB et les lipides dans les crèmes de Cucuruzeni ( $R=0,840$ ).

Nous avons ensuite recherché s'il existe une corrélation entre les concentrations de HCH et les teneurs en matière grasse, surtout pour les crèmes de Sadova, qui contiennent des résidus importants de HCH (tableau 35). Le facteur de corrélation était d'environ 0,500. Le tableau obtenu est présenté en annexe 17. Nous avons cherché aussi s'il existe une corrélation entre les concentrations en produit brut et les concentrations en matière grasse, pour nous assurer de l'influence des lipides sur la teneur en résidus de POC (annexes 18, 19 et 20). Nous avons déterminé une bonne corrélation pour le HCH ( $R=0,996$ ) dans les crèmes de Cucuruzeni et pour le HCB dans les échantillons de Sadova ( $R=0,854$ ).

Les corrélations obtenues ne sont pas en bonne concordance avec les teneurs en lipides trouvées. L'absence de corrélation entre les concentrations des POC et les teneurs en MG

nous amène à faire l'hypothèse qu'il doit avoir d'autres facteurs qui influencent la contamination des crèmes.

Il est difficile de comparer nos résultats avec d'autres études, car la plupart des recherches sont effectuées sur les laits. Dans le cadre de notre étude nous avons eu la contrainte de transport de grandes quantités d'échantillons (environ 500 ml de lait par échantillon), c'est pourquoi nous avons choisi d'analyser les crèmes. D'autant plus, elles contiennent 10 fois plus de matière grasse que les laits et comme les POC s'accumulent dans la matière grasse le risque pour la santé humaine est beaucoup plus élevé.

Nous avons trouvé une seule étude sur la crème comparable à la nôtre (Stratulat et al., 2007). Les auteurs ont obtenu des teneurs de HCH-total qui varient entre 0,600  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et 4,000  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB, valeurs proches des nôtres. En ce qui concerne le DDT-total, nos concentrations sont plus élevées par rapport à celles déterminées par Stratulat et al. (2007).

Nous avons essayé de comparer nos résultats avec les teneurs en POC dans les laits, en transformant nos valeurs  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  Produit Brut en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  Matière Grasse (tableau 37). 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  $\text{mg.kg}^{-1}$  et 0,224  $\text{mg.kg}^{-1}$  (Waliszewski, et al., 1997), au Punjab, (Inde) où le niveau de contamination avec du DDT-total varie entre 0,030  $\text{mg.kg}^{-1}$  et 0,210  $\text{mg.kg}^{-1}$  (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  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) (Stijve, 1984).

Les teneurs de HCH-total que nous avons déterminées sont plus basses 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  $\text{mg.kg}^{-1}$ ), (Stijve, 1984) et très proches de celles déterminées dans les laits de différentes régions de la Roumanie pendant les années 1996-1997, (Covaci et al., 1999).

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 POC contenus dans

ce type de produits peuvent facilement pénétrer dans l'organisme humain et s'accumuler au long du temps.

**Tableau 37 : Teneurs des POC en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  MG**

Village		DDT-total	HCH-total	HCB
CUCURUZENI	1	167,82	ND	2,18
	2	51,49	31,24	2,03
	3	308,21	2,60	3,35
	4	112,75	1,99	2,79
POHREBENI	5	45,56	2,71	3,51
	6	93,16	1,59	1,96
	7	77,21	1,71	2,25
	8	82,32	1,73	3,43
GRATIESTI	9	118,36	2,33	1,62
	10	103,34	ND	2,62
	11	105,00	ND	1,47
	12	129,00	8,09	1,97
LARGA NOUA	13	143,00	13,00	ND
	14	123,00	4,00	ND
	15	378,00	10,00	3,00
	16	69,00	9,00	2,00
SADOVA	17	62,00	ND	ND
	18	171,59	98,08	2,90
	19	146,72	84,64	1,56
	20	103,16	47,16	1,19
	21	151,00	73,00	3,00
	22	208,96	66,34	1,61

### III.4.3. Accumulation des POC dans les produits alimentaires gras : oeufs

Nous avons réalisé 264 analyses dans des œufs prélevés dans les mêmes familles que les crèmes (seules les molécules de DDT, HCH et HCB sont incluses dans l'étude). Les POC ont été détectés dans toutes les analyses (100%).

Le DDT-total et le HCH-total ont été déterminés dans 100% et 92% d'échantillons d'œufs respectivement. Les résultats obtenus pour les métabolites du DDT et les isomères du HCH sont présentés dans les tableaux 38 et 39. Le HCB a été déterminé dans 83,3% d'échantillons.

**Tableau 38 : Détermination du DDT et ses métabolites dans les œufs, ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB)**

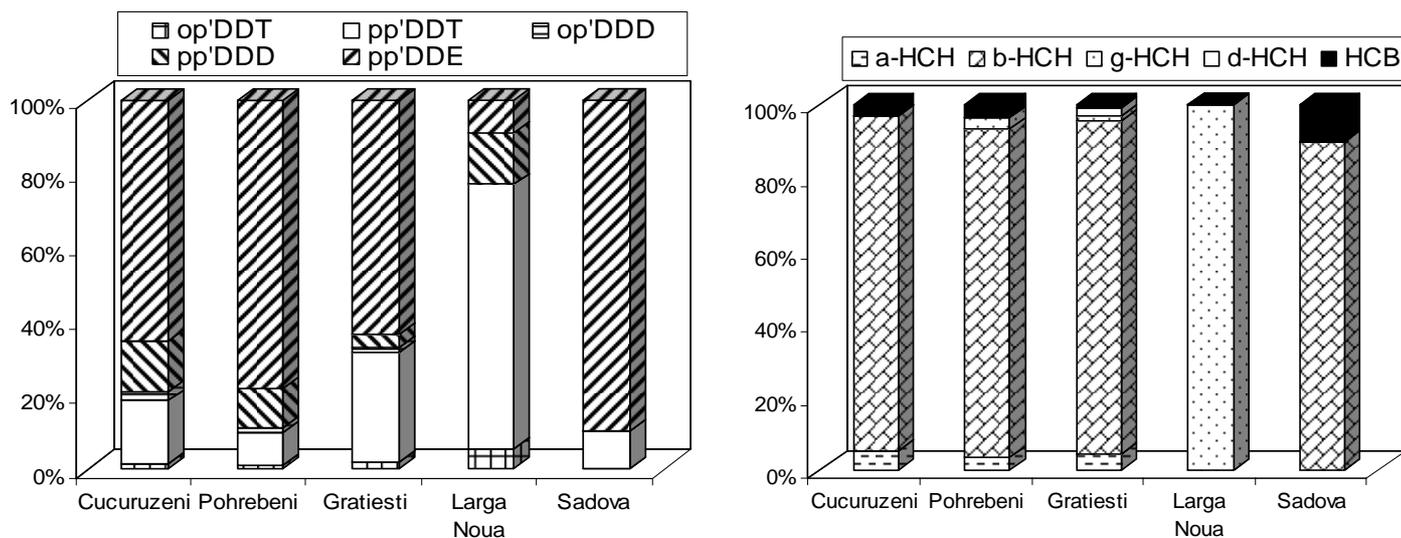
Molécules	<b>o,p'DDT</b>	<b>p,p'DDT</b>	<b>o,p'DDD</b>	<b>p,p'DDD</b>	<b>o,p'DDE</b>	<b>p,p'DDE</b>	<b>DDT-total</b>
Echantillon, %	79,20	87,50	33,30	66,70	-	100	100
Min-Max	0,13-9,00	0,57-236,00	0,11-0,42	0,28-23,00	-	6,09-839,62	9,28-948,36
Moyenne	0,34±0,13	5,10±2,34	0,27±0,092	6,86±10,810	-	27,05±22,94	40,02±24,25

**Tableau 39 : Détermination du HCH, ses isomères et de HCB dans les œufs, ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB)**

Molécules	<b><math>\alpha</math>-HCH</b>	<b><math>\beta</math>-HCH</b>	<b><math>\gamma</math>-HCH</b>	<b><math>\delta</math>-HCH</b>	<b>HCH-total</b>	<b>HCB</b>
Echantillon, %	37,50	87,50	37,50	16,70	92%	83,30
Min-Max	0,17-3,82	1,02-144,00	0,22-1,00	0,34-1,86	1,00-51,69	0,11-0,41
Moyenne	0,82±0,82	14,22±17,18	0,63±0,34	0,96*	26,59±30,32	0,28±0,11

\*-déterminé seulement dans les oeufs de Gratiesti

La distribution de tous les métabolites et isomères dans les échantillons d'œufs est présentée dans la figure 50. Nous constatons que les molécules les plus abondantes sont le p,p'DDE (40-80%) et le  $\beta$ -HCH (80%). Nous observons la prépondérance de p,p'DDT ( $\approx$ 60%)  $\gamma$ -HCH (90%) dans les œufs de Larga Noua.



**Figure 50 : Distribution des POC dans les œufs**

Les concentrations des POC varient beaucoup d'un échantillon à un autre. Nous avons présenté dans les tableaux 38 et 39 les valeurs minimales, maximales et la moyenne de chaque molécule trouvée dans les œufs. Dans le calcul des moyennes nous avons exclu certaines valeurs qui influençaient trop fortement la moyenne (tableau 40).

Nous avons trouvé pour le DDT-total une moyenne de  $40,02 \pm 24,25 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et pour le HCH-total une moyenne de  $26,59 \pm 30,32 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB. L'écart type est assez élevé à cause de la grande variabilité des concentrations dans les échantillons. La plus grande moyenne de métabolite de DDT est constatée pour le p,p'DDE :  $66,77 \pm 25,70 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB dans les œufs de Sadova. La concentration moyenne de  $\beta$ -HCH est de  $14,22 \pm 17,18 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et de HCB est de  $0,28 \pm 0,11 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB.

**Tableau 40 : Concentrations des POC dans les œufs, ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB)**

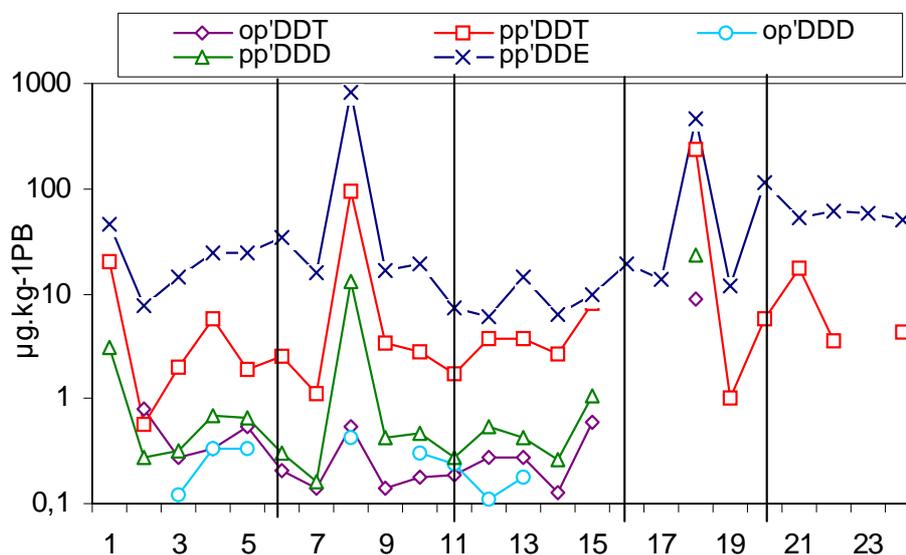
Village		Paramètres analytiques												
		o,p'DDT	p,p'DDT	o,p'DDD	p,p'DDD	o,p'DDE	p,p'DDE	DDT-total	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	HCH-total	HCB
Cucuruzeni	1	ND	20,50	ND	3,06	ND	45,70	69,26	0,29	11,70	ND	ND	11,99	0,22
	2	0,81	0,57	ND	0,28	ND	7,65	9,31	ND	1,02	ND	ND	1,02	0,11
	3	0,28	2,00	0,12	0,32	ND	14,70	17,42	ND	2,50	ND	ND	2,50	0,15
	4	0,33	5,83	0,34	0,70	ND	24,04	31,24	ND	7,00	ND	ND	7,00	0,16
	5	0,54	1,88	0,34	0,67	ND	24,34	27,77	ND	2,69	ND	ND	2,69	0,11
	moyenne	0,49	6,16	0,80	5,03		23,29	31,00	0,29	4,98			5,04	0,15
	écart type	0,24	8,26	0,13	1,16		14,34	23,07		4,37			4,48	0,05
Pohrebeni	1	0,21	2,55	ND	0,31	ND	34,46	37,53	0,38	13,26	ND	ND	13,64	0,36
	2	0,14	1,09	ND	0,16	ND	15,79	17,18	0,42	10,07	0,44	ND	10,93	1,12
	3	0,54	<b>94,59*</b>	0,42	13,19	ND	<b>839,62*</b>	<b>948,36*</b>	ND	5,66	ND	ND	5,66	0,22
	4	0,14	3,36	ND	0,43	ND	16,95	20,88	ND	3,85	0,32	ND	4,17	0,19
	5	0,18	2,84	0,30	0,46	ND	18,90	22,68	0,39	19,22	0,24	ND	19,85	0,17
	moyenne	0,24	2,46	0,36	2,91		21,53	24,57	0,40	10,41	0,33		10,85	0,41
	écart type	0,17	0,97	0,85	5,75		8,72	8,90	0,02	6,15	0,10		6,33	0,40
Gratiesti	1	0,19	1,70	0,24	0,28	ND	7,34	9,75	1,47	38,41	0,62	0,68	41,18	0,31
	2	0,27	3,73	0,11	0,55	ND	6,09	10,75	0,53	36,02	0,28	0,34	37,17	0,24
	3	0,28	3,76	0,18	0,42	ND	14,03	18,67	0,17	32,06	0,22	ND	32,45	0,25
	4	0,13	2,68	ND	0,26	ND	6,21	9,28	3,82	43,61	0,94	1,86	50,23	0,32
	5	0,59	8,20	ND	1,06	ND	9,63	19,48	2,85	47,20	0,68	0,96	51,69	0,41
	moyenne	0,29	4,01	0,18	0,51		8,66	13,59	1,77	39,46	0,55	0,96	42,54	0,31
	écart type	0,18	2,49	0,07	0,33		3,32	5,05	1,55	6,02	0,30	0,65	8,30	0,07
Larga Noua	1	ND	ND	ND	ND	ND	19,00	19,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	14,00	14,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3	9,00	236,00	ND	23,00	ND	<b>452,00*</b>	<b>760,00*</b>	ND	<b>144,00</b>	ND	ND	<b>144,00</b>	ND
	4	ND	1,00	ND	ND	ND	12,00	13,00	ND	ND	1,00	ND	1,00	ND
	moyenne	9,00	118,50		23,00		15,00	15,33		144,00	1,00		72,50	
	écart type						3,61	3,21						
Sadova	1	ND	5,76	ND	ND	ND	112,00	117,76	ND	<b>102,00*</b>	ND	ND	<b>102,00</b>	0,21
	2	ND	17,41	ND	ND	ND	52,24	69,65	ND	0,90	ND	ND	0,90	0,17
	3	ND	3,62	ND	ND	ND	61,59	65,21	ND	1,67	ND	ND	1,67	0,34
	4	ND	ND	ND	ND	ND	58,00	58,00	ND	3,00	ND	ND	3,00	0,24
	5	ND	4,30	ND	ND	ND	50,00	54,30	ND	2,60	ND	ND	2,60	0,20
	moyenne		7,77				66,77	72,98		2,04			2,04	0,23
	écart type		6,49				25,70	25,74		0,94			0,94	0,07

\*- ces valeurs n'ont pas été prises en compte dans le calcul de la moyenne ; ND (non déterminé) correspond à un seuil de détection  $<0,045 \mu\text{g.kg}^{-1}$



Dans la figure 51 nous avons représenté la variation des concentrations de DDT-total dans les œufs de toutes les familles. Dans cette figure nous avons inclus les valeurs qui étaient exclues dans le calcul de la moyenne.

Nous constatons que les échantillons n°8 et 18 présentent des valeurs très élevées de p,p'DDE (839,62  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et 452,00  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB) (figure 51 et tableau 40). Parmi les œufs de Pohrebeni nous avons déterminé que l'échantillon n°8 est le plus contaminé par le DDT-total. Nous constatons de grandes concentrations de p,p'DDT (236,00  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB) dans l'œuf n°18. Les échantillons n°16-19 sont les moins contaminés par les POC. Dans les œufs de Larga Noua nous relevons seulement les résidus de p,p'DDT et de p,p'DDE.



**Figure 51 : Variation du DDT-total dans les œufs**

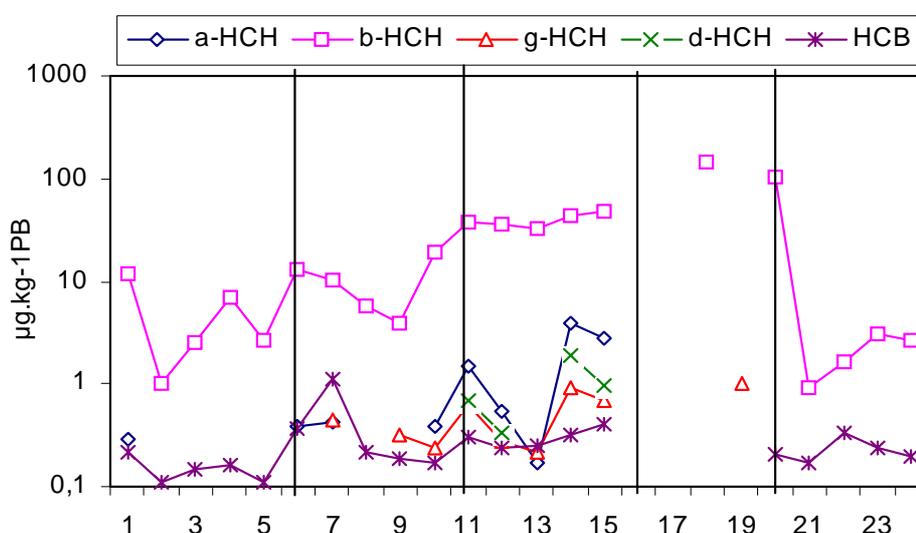
1-5 : œufs de Cucuruzeni ; 6-10 : œufs de Pohrebeni ; 11-15 : œufs de Gratiesti ; 16-19 : œufs de Larga Noua ; 20-24 : œufs de Sadova

Dans la figure 52 nous constatons que les concentrations les plus élevées sont de l'isomère  $\beta$ -HCH, et la valeur maximale est relevée dans l'œuf n°18 (144,00  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB) (figure 52 et tableau 40). Les autres échantillons de Larga Nous contiennent très peu de résidus de POC (figure 52).

Les échantillons n°11-15 sont très contaminés par le HCH et ses isomères. Nous voyons dans cette figure une grande variabilité de la concentration de  $\alpha$ -HCH dans les échantillons de

Gratiesti. Nous constatons une valeur très élevée de  $\alpha$ -HCH dans l'œuf n°14 (e 3,820  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB) (figure 52, tableau 40). Dans cette figure nous voyons que l'œuf n°18 est le plus contaminé par le  $\beta$ -HCH (144,000  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB) suivi de l'œuf n° 20 en provenance de Sadova (102,00  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB ) (tableau 40). Nous constatons que le  $\beta$ -HCH est l'isomère avec les taux les plus élevés sur la totalité des échantillons.

Le HCB a été relevé dans la majorité des œufs avec à l'exception des œufs de Larga Noua. Les concentrations de HCB varient entre 0,10  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB et 1,000  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB, avec une valeur élevée dans l'œuf n°7 (1,12  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PB), (tableau 40, figure 52).



**Figure 52 : Variation du HCH-total dans les œufs**

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

Nous avons calculé le rapport  $(p,p'DDD+p,p'DDE)/\sum DDT$  et nous avons déterminé qu'il est supérieur à 0,5 dans tous les échantillons (environ 1,0). Les œufs de Gratiesti présentent un rapport égal à 0,6. Ces résultats nous parlent du fait que la décomposition de DDT-technique est en cours, mais très lente. Le rapport  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH est de 1,19 dans les œufs de Pohrebeni et de 3,23 dans les œufs de Gratiesti. Ce rapport se rapproche beaucoup de la composition du HCH-technique qui en cours d'isomérisation.

Tenant compte des concentrations relevées dans les échantillons d'œufs nous avons estimé qu'il y peut avoir une corrélation entre les teneurs déterminées des POC et le pourcentage de la matière grasse. Les taux de MG obtenus après extraction sont présentés dans le tableau 41.

**Tableau 41 : Pourcentage de la matière grasse dans les œufs**

Village	lipides %					moyenne
	1	2	3	4	5	
CUCURUZENI	12,2	8,46	8,04	8,84	9	9,308
POHREBENI	8,78	8,14	8,01	9,7	9,84	8,89
GRATIESTI	9,12	7,06	8,45	10,32	8,55	8,70
LARGA NOUA	10,48	9,67	9,63	8,91	-	9,6725
SADOVA	9,09	8,56	8,10	9,20	6,72	8,334

Dans l'annexe 21 nous présentons un graphique des concentrations des POC corrélés avec la masse de lipides. Nous avons trouvé une bonne corrélation entre les taux de p,p'DDD et le pourcentage de lipides seulement dans les œufs de Cucuruzeni ( $R=0,986$ ). Un facteur de corrélation de 0,789 a été constaté également pour le  $\beta$ -HCH dans les œufs de Cucuruzeni. Nous pouvons voir dans le tableau 41 qu'effectivement les œufs de Cucuruzeni semblent être en moyenne les plus gras, à l'exclusion les œufs de Larga Noua.

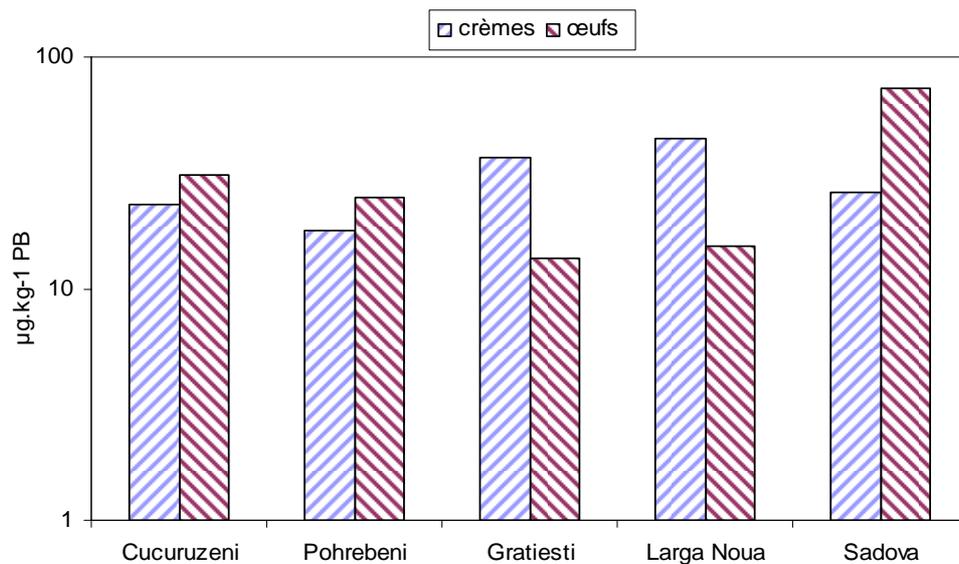
Dans les annexes 22-24 nous présentons la corrélation entre les concentrations en PB et MG. Nous avons déterminé un facteur de corrélation de 0,864 (annexe 22). Cette absence de corrélation peut avoir plusieurs explications : l'âge des volailles est différent, l'alimentation diffère d'une famille à une autre, des sources de pollution ponctuelle peuvent exister.

Les résultats obtenus montrent que dans 36% d'échantillons d'œufs analysés des dépassements de LMR pour le DDT-total ( $LMR=50 \mu\text{g.kg}^{-1}$  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 œuf de Cucuruzeni, 19 fois dans un échantillon de Pohrebeni, et 15 fois dans un œuf de Larga Noua.

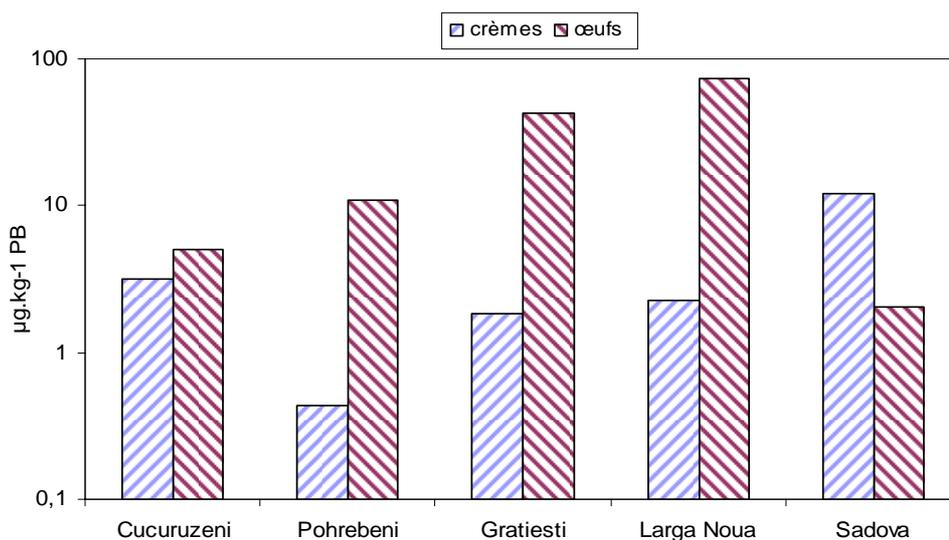
Nous avons constaté des dépassements des LMR pour le  $\beta$ -HCH ( $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PB) dans 40 % d'échantillons. Nous avons trouvé que tous les œufs de Gratiesti excèdent les normes de 3 à 4,8 fois. Un léger dépassement a été constaté dans l'œuf n°1 de Cucuruzeni (1,1 fois). Les plus importants 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 POC que nous avons obtenues montrent des niveaux de contamination beaucoup plus élevés que dans les œufs de Suède (Darnerud et al., 2006) et Espagne (Lazaro et al., 1996, Falco et al., 2004) où ils sont de l'ordre de quelques  $\text{ng.g}^{-1}$ . 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  $0,010 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $0,018 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$  respectivement, le  $\beta$ -HCH a été déterminé à  $0,004 \text{ mg.kg}^{-1}$  (De Vos et al., 1984).

Dans les figures 53 et 54 nous avons représenté les résultats obtenus dans les crèmes et les œufs (valeur moyenne). Nous pouvons constater que les œufs présentent des contaminations plus importantes que les crèmes dans les échantillons de Cucuruzeni, Pohrebeni et Sadova.



**Figure 53 : Les concentrations de DDT-total dans les crèmes et les œufs**



**Figure 54 : Les concentrations de HCH-total dans les crèmes et les œufs**

En ce qui concerne la contamination avec du HCH-technique, nous constatons le même phénomène que dans la figure précédente, mais encore plus accentué. Les œufs contiennent des taux beaucoup plus élevés que les crèmes avec un écart assez important. Une situation inverse est constatée pour les échantillons de Sadova (figure 54). Les concentrations de HCH-total sont les plus élevées dans les œufs de Larga Noua.

D'après les valeurs des POC relevées dans les sols et les légumes de Sadova, nous avons formulé l'hypothèse que ce site était le moins contaminé et que les produits alimentaires d'origine animale ne seraient pas pollués. Le tableau obtenu montre que des résidus des POC sont présents dans tous les échantillons de Sadova, les échantillons des crèmes étant les plus contaminés.

Nous avons comparé les concentrations obtenues dans les crèmes d'un côté (tableau 35) et les teneurs des POC dans les œufs d'autre côté (tableau 40). Nous avons remarqué que la crème et l'œuf n°3 de Larga Noua sont les échantillons les plus contaminés par le DDT-total et le HCH-total. La même comparaison a été faite sur la crème et l'œuf n°3 de Pohrebeni et n°1 de Sadova.

Les résultats obtenus indiquent que dans les familles stipulées plus haut 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'autre côté. Nous estimons que des résultats similaires peuvent être déterminés dans d'autres familles si des échantillonnages supplémentaires sont effectués.

### III.5. Evaluation de risque pour la santé humaine

Pour déterminer si les concentrations des POC observés dans les produits alimentaires peuvent engendrer un risque pour la santé humaine nous avons fait des estimations de l'Apport Journalier Théorique (AJT) de pesticide.

La Dose Journalière Admissible (DJA) chez l'homme est la quantité d'une substance donnée qui peut être ingérée quotidiennement durant toute une vie sans entraîner de risque appréciable pour la santé d'un individu. DJA est exprimée par rapport au poids corporel (p.c.), (données de l'OMS). La comparaison entre AJT et DJA est recommandée par le « Codex Alimentarius » pour un poids corporel de 70 kg et elle est présentée dans le tableau 42. L'estimation de l'AJT de DDT, HCH et HCB par jour dans cette étude a été effectuée en concordance avec les quantités de produits consommées par un citoyen moldave ( $\text{g.jour}^{-1}$ ) : poissons : 70 g ; crèmes : 25 g ; œufs : 53 g ; céréales : 50 g ; fruits et légumes : 430 g.

Nous avons rapporté dans le tableau 42 les estimations de l'apport moyen et maximal de DDT, HCH et HCB pour différents produits alimentaires. Nous pouvons constater que les doses de DDT les plus importantes peuvent être administrées avec les poissons ( $18,18\text{-}44,61 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ ) et les œufs ( $1,67\text{-}50,30 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ ). Les populations peuvent introduire dans leur organisme jusqu'à  $3,10 \mu\text{g}$  de DDT avec les crèmes consommées (tableau 42).

Les apports journaliers de HCH sont moins élevés que celles de DDT. Nous constatons que les plus grandes quantités peuvent pénétrer dans l'organisme humain avec les œufs ( $1,41\text{-}7,63 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ ). L'organisme peut recevoir jusqu'à  $0,51 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$  avec les crèmes et entre  $0,06\text{-}0,14 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$  avec les céréales. Les céréales, servent à la fois de nourriture pour le bétail et aussi pour la fabrication de produits de panification pour les gens. D'après nos résultats, entre  $0,41\text{-}1,02 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$  peuvent être apportés dans l'organisme humain avec les céréales.

Les plus bas apports de pesticides par jour sont estimés pour le HCB. Nos estimations montrent que les valeurs varient entre  $0,007\text{-}0,03 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$  avec l'utilisation des

crèmes, d'œufs, des céréales. Des valeurs plus élevées (0,04-0,10  $\mu\text{g}\cdot\text{personne}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$ ) peuvent être administrées en consommant des poissons des lacs étudiés.

Notre étude a montré que les fruits et les légumes ne contiennent pas de traces des POC, mais il faut considérer que notre étude reste partielle et ne concerne pas l'ensemble de produits végétaux moldaves.

**Tableau 42: Estimation de l'apport journalier de pesticides en République de Moldavie**

Produit alimentaire	Insecticide	Résidus	Résidus	AJT	AJT
		moyenne ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	maximum ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	moyenne ( $\mu\text{g}\cdot\text{personne}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$ )	maximum
Poissons	DDT-total	259,71	637,36	18,18	44,61
	HCH-total	6,21	13,65	0,43	0,96
	HCB	0,57	1,44	0,04	0,10
Crèmes	DDT-total	29,59	124,00	0,74	3,10
	HCH-total	3,99	20,61	0,10	0,51
	HCB	0,61	1,00	0,02	0,03
Œufs	DDT-total	31,49	948,36	1,67	50,30
	HCH-total	26,59	144,00	1,41	7,63
	HCB	0,28	0,41	0,01	0,02
Céréales	DDT-total	0,19	2,89	0,06	0,14
	HCH-total	8,18	20,34	0,41	1,02
	HCB	0,15	0,21	0,01	0,007
Fruits	DDT-total	ND	ND	-	-
	HCH-total	ND	ND	-	-
	HCB	ND	ND	-	-

Nous avons comparé les valeurs obtenues dans le tableau 42 avec l'AJT de POC dans les années 70 en République de Moldavie. Nous avons déterminé que nos valeurs sont moins élevées de celles déterminées en 1965-1972 en Moldavie (tableau 43). Nous pouvons voir dans le tableau 43 que les concentrations les plus élevées de HCH étaient ingérées avec le lait (280  $\mu\text{g}\cdot\text{personne}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$ ). Nous n'avons pas trouvé l'apport quotidien de HCB en République

de Moldavie pendant cette période. Après l'interdiction du DDT en Moldavie, d'autres études similaires n'ont pas été effectuées.

**Tableau 43 : Estimation de l'apport journalier de pesticides en République de Moldavie pendant 1965-1972, ( $\mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ )**

Produit alimentaire	DDT	HCH
Poissons	60	210
Lait	40	280
Œufs	70	-
Céréales	30	30

Dans le tableau 44 nous avons rapporté les quantités journalières des POC qui peuvent pénétrer dans l'organisme des gens avec les produits alimentaires et les DJA pour le DDT et HCH. Nous pouvons voir que les résultats obtenus sont loin des DJA fixées par l'OMS (tableau 44). Les apports quotidiens estimés pour le DDT, HCH et HCB sont de  $20,65 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ ,  $2,30 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$  et  $0,08 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$  respectivement. Il faut quand même signaler que les doses maximales de DDT peuvent s'élever dans certains cas jusqu'à  $98,15 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$  (tableau 44).

**Tableau 44 : Les apports journaliers des POC déterminés dans notre étude et les doses journalières admissibles de l'OMS, ( $\mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ )**

Insecticide	Moyenne	Maximum	DJA
DDT	20,65	98,15	1200
HCH	2,35	10,12	600
HCB	0,08	0,16	-

Nous avons comparé nos valeurs avec d'autres études similaires. Nous avons trouvé que nos chiffres sont très loin de ceux déterminés en Inde, où l'apport quotidien de DDT dépasse les  $100 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$  (Gupta et al., 1982, Singh and Chawla, 1988). Nos résultats sont proches des estimations effectuées dans quelques pays du monde dans les années 1970-1980. Nous avons comparé nos valeurs (surtout pour DDT) avec les estimations de l'apport de pesticides rapportées dans quelques pays industrialisés. Nous avons trouvé que l'AQP en Espagne de DDT était de  $78,40 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$  (Carrasco et al., 1976), en Nouvelle Zélande, l'AQP de DDT était de  $10,00-107,00 \mu\text{g.personne}^{-1}.\text{jour}^{-1}$  (Dick et al., 1978), au

Etats-Unis, l'AJT de DDT était de 29,00  $\mu\text{g}\cdot\text{personne}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$  (Duggan and Corneliussen, 1972) et au Canada, l'AJT de DDT était de 20,00  $\mu\text{g}\cdot\text{personne}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$  (MacLeod et al., 1980). L'Apport Journalier de HCH dans notre étude est aussi proche et comparable avec les valeurs déterminées dans la même période dans différents pays du monde (tableau 45).

Nous avons comparé nos valeurs avec les estimations effectuées dans les pays industrialisés pendant les années 1990-2000. Nous avons constaté que nos estimations sont beaucoup plus élevées que celles déterminé au Japon (Nakagawa et al., 1995, Chen and Gao,1993), en Chine (Bai et al., 2006 et Nakata et al., 2002), au Etats-Unis (Chen and Gao, 1993) et en d'Espagne, (Urieta et al., 1996).

**Tableau 45 : Les AJT dans d'autres pays du monde, ( $\mu\text{g}\cdot\text{personne}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$ )**

Pays	DDT	HCH	HCB
Etats-Unis, (Duggan and Corneliussen, 1972)	29,00	1,00	
Espagne, (Carrasco et al., 1976)	78,40		
Nouvelle Zélande, (Dick et al., 1978)	10,00-107,00	13,00	
Canada, (MacLeod et al., 1980)	20,00	-	traces
Royaume Unis, (Tincknell, 1980)	5,00	3,90	
Australie, (NHMRC,1981)	20,00	-	
Inde, Gujarat, (Gupta et al., 1982)	141,30	2,90	
Pays Bas, (De Vos, 1984)	6,00	2,00	1,00
Etats-Unis, (Gartrell et al., 1986)	2,30	0,10	
Finlande, (Moilanen et al., 1986)			0,024
Inde, Punjab, (Singh and Chawla, 1988)	225,0	22,00	
Etats-Unis, (Chen and Gao, 1993)	1,30	0,16	
Japon, (Chen and Gao,1993)	1,30	0,88	
Japon, (Nakagawa et al., 1995)	1,42		
Suède, (Vaz, 1995)			0,005
Espagne, (Urieta et al., 1996)	1,40		0,003
*Chine, (Bai et al., 2002)	4,40	1,40	
*Chine, (Nakata et al., 2002)			0,008
Espagne, (Falco et al., 2004)			0,002
Suède, (Darnerud et al., 2006)	0,52	0,08	0,114

\*- le p.c. en Chine est estimé à 60 kg

L'apport journalier estimé de HCB dans notre étude est comparable avec les doses administrées en Suède,  $0,114 \mu\text{g}\cdot\text{personne}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$  et plus élevées que celles relevées en Espagne (Urieta et al., 1996, Falco et al., 2004), en Chine (Bai et al., 2006, Nakata et al., 2002) et en Suède, (Vaz, 1995).

L'évaluation critique de l'exposition alimentaire est nécessaire pour obtenir des données concernant la sécurité des produits alimentaires et les problèmes qui sont liés à l'accumulation des POC dans l'organisme humaine.

En conclusion, nous pouvons dire que les doses des POC administrées par jour en République de Moldavie sont moins élevées que le standard de sécurité établi par l'OMS, mais elles sont beaucoup plus élevées par rapport aux valeurs déterminées dans d'autres pays du monde et il est donc absolument nécessaire de continuer le monitoring dans plusieurs zones du pays, afin d'assurer la sécurité alimentaire des gens.



## **IV. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS**



Les résultats de nos études démontrent que les paramètres les plus importants qui contribuent à la pollution chronique des sols et à la dispersion dans l'environnement sont : les dépôts de stockage et le manque d'information et de sensibilisation de la population. Nous avons vu dans le chapitre III.1. que les sols autour des dépôts de stockage contiennent de très fortes concentrations de pesticides organochlorés et qu'avec le temps ces polluants migrent dans différents écosystèmes et s'accumulent dans les organismes vivants.

Nous avons vu dans le chapitre III.4.2. et III.4.3. que dans certaines familles les produits alimentaires d'origine animale contiennent des concentrations très élevées de POC. Nous avons formulé l'hypothèse que les habitants utilisent des pesticides prélevés dans les dépôts abandonnés à des fins de santé publique ou dans leurs jardins. Nous avons aussi été témoins de l'utilisation des matériaux de construction des dépôts non surveillés dans les habitations. Le manque d'information sur l'utilisation des POC, sur le danger d'une application excessive et sur les effets sur la santé humaine, fait que les gens continuent d'être soumis à un risque de contamination.

La réduction et/ou l'élimination des pesticides demandée par la Convention de Stockholm offre l'occasion et le défi de repenser les stratégies utilisées dans la lutte contre les déprédateurs et les vecteurs. L'élimination des pesticides et autres produits persistants est le point de départ à l'élaboration de solutions durables.

Dans ce contexte et dans le cadre du projet de la Banque Mondiale sur la mise en œuvre de la Convention de Stockholm en Moldavie, certaines actions ont été effectuées. Tous les déchets chimiques périmés ont déjà été soumis à un inventaire, re-emballés et déposés dans des locaux bien aménagés et surveillés.

Une enquête sociale mise au point par les sociologues moldaves (Projet GEF, 2005) a été effectuée par les acteurs du projet POP et aussi par nous, dans les familles où les échantillons de produits alimentaires ont été collectés. Les résultats montrent que la population n'est pas consciente ou ne connaît pas quels sont les problèmes liés à l'utilisation des POC. Les habitants savent l'existence des produits probablement nuisibles à la santé et que les personnes ayant travaillé dans ces lieux ont de sérieux problèmes de santé.

Il est donc indispensable de sensibiliser le public sur les impacts potentiels des activités de gestion des déprédateurs et vecteurs (y compris l'efficacité des solutions de remplacements aux pesticides POP).

Il sera possible de faire participer et de soutenir dans toutes les actions les fermiers et la population des communautés locales. Leur implication dans la gestion des problèmes doit aussi viser dès le départ la possibilité d'élaborer ensemble des solutions durables comme le remplacement de ces pesticides par des produits non nuisibles pour la santé. Leur participation accélérera le processus et augmentera l'acceptabilité du changement.

Un grand problème reste encore à résoudre : il s'agit de la gestion des sites où sont placés les dépôts partiellement détruits. Dans le chapitre III.2. nous avons effectué une étude de risque d'un site contaminé avec des POC. Selon les résultats obtenus à l'aide d'une méthodologie française, ce site est de « classe 2 » ce qui signifie qu'il nécessite d'être suivi et surveillé. Il faut mentionner que 80% des dépôts du pays, voire plus, sont dans le même état, certains étant encore plus délabrés. Les résidus des polluants qui sont dispersés sur une grande surface autour des sites continuent de polluer fortement les sols autour de ces lieux. Les bâtiments, partiellement détruits, sont aussi une menace pour ces sites qui se trouvent toujours à proximité des localités rurales.

Il est alors indispensable de neutraliser les déchets qui restent sur ces sites, évacuer et neutraliser les matériaux de construction contaminés et ensuite remédier les sols pollués afin de pouvoir les utiliser à des fins agricoles sans aucun risque de contamination de produits agricoles cultivés sur ces sols.

Une méthode très efficace et bien connue pour la rémédiation des sols pollués par des produits pétroliers, huiles et pesticides est le « landfarming ». C'est une méthodologie de grand potentiel et à bas prix qui est très utilisée au Etats-Unis et en Europe (Harmsen, 1991, Pope and Matthews, 1993, Marin et al., 2005).

La biodégradation à l'aide des populations microbiennes représente un des mécanismes primordiaux par lequel les polluants peuvent être éliminés de l'environnement (Aislabie, 1997, Foght et al., 2001, Philips et al., 2005 ). La dégradation des produits peut être effectuée à l'aide de divers microorganismes du sol : les bactéries, les algues, les champignons, les

protozoaires et les actinomycètes. Dans les sols ces organismes se développent en conditions aérobies et dégradent les polluants en les utilisant comme nourriture.

Pour appliquer cette méthodologie il faut prévoir une grande surface de terrain près des sites pollués pour éviter le transport des sols vers la plateforme de dépollution. Cette surface varie selon les quantités des sols pollués (0,2-2,0 ha). La plateforme doit être aménagée sur une surface d'environ 2 ha, le sol est excavé (environ 100 cm) et le fond doit être imperméabilisé afin d'éviter le transfert des polluants vers la nappe phréatique (annexe 25). Les quantités de sol pollué sont réparties sur cette plateforme et mélangées ensuite avec le sol « non pollué » afin de diminuer la concentration des polluants.

Dans le chapitre I.2. nous avons vu que plusieurs paramètres influencent la migration et la dégradation des pesticides dans les sols. Pour que le « landfarming » soit efficace il faut régler ces paramètres :

1. le pH du sol : les études montrent que pour le bon développement des microorganismes il faut maintenir le pH entre 6 et 8 (Philips et al., 2005).

2. la densité de la population : avant de démarrer le « landfarming » il faut analyser la flore du sol et son abondance. Il faut bien choisir les organismes pour qu'ils puissent dégrader les molécules des polluants. Il existe beaucoup d'études sur la dégradation des pesticides par les microorganismes. Certains organismes sont capables de dégrader soit une molécule soit plusieurs. Dans notre choix nous avons tenu compte des études effectuées (Juc et al., 2007) qui montrent que les sols autour des dépôts contiennent des résidus de fongicides. Par conséquent, pour que ce processus fonctionne bien il faut éviter la biodégradation par les champignons. Nous avons consulté les recherches effectuées sur la dégradation de DDT et de HCH (Foght et al., 2001, Philips et al., 2005, Kuritz et al., 1995, Tu, 1976, Katayama, et al., 1993). Le tableau 46 présente quelques exemples de microorganismes qui participent à la dégradation de ces deux molécules. Pour que le procédé de bio-rémediation soit efficace il est nécessaire que la densité de la population soit entre  $10^4$  -  $10^7$  microorganismes par gram de sol ([www.epa.gov/OUST/pubs/tum\\_ch5.pdf](http://www.epa.gov/OUST/pubs/tum_ch5.pdf)). Il est indispensable de surveiller la stabilité de la population microbienne, pour que le procédé continue d'être efficace. Nous pouvons voir dans ce tableau que *Pseudomonas aeruginosa* est un microorganisme qui dégrade à la fois le DDT et le HCH.

**Tableau 46 : Décomposition du DDT et du HCH par les microorganismes**

Microorganismes	Mécanisme de dégradation	Référence
Bacillus sp.	Déchlorination de DDT	Katayama and al. (1993)
Bacillus sp.	Déchlorination de $\gamma$ -HCH	Yule and al. (1967)
Pseudomonas sp.	Déchlorination de DDT	Subba-Rao and Alexander (1977)
Pseudomonas sp.	Déchlorination de $\gamma$ -HCH	Tu CM (1976)
Pseudomonas sp.	Minéralisation de $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -HCH Déchlorination de $\delta$ -HCH	Sahu and al. (1992, 1995)
Pseudomonas sp.	Déchlorination de $\gamma$ -HCH	Nawab and al. (2003)
Cyanobactérie	Déchlorination de DDT	Megharaj and al. (2000)
Cyanobactérie : Anabaena sp.	Déchlorination de $\gamma$ -HCH	Kuritz and Wolk (1995)

3. l'humidité est nécessaire pour le développement des microorganismes et augmente la capacité de minéraliser la matière organique. L'excès d'humidité peut empêcher la circulation de l'air dans de sol. Pour que le processus soit efficace l'humidité du sol doit être entre 40-85%. D'après la bibliographie, les précipitations annuelles en République de Moldavie sont d'environ 20-25% pendant les périodes froides et de 75-80% pendant les périodes chaudes (Ursu et Sinchevich, 1988). Il est souhaitable d'arroser le sol pendant les périodes de sécheresse.

4. la température est très importante dans l'activité des microorganismes. La température favorable pour le bon développement des organismes est située entre 10-45°C. Les meilleurs résultats de dégradation des pesticides sont obtenus à 36-38°C. A une température plus élevée de 40°C le processus est ralenti. Pendant les périodes froides de l'année la dépollution des sols devient plus lente aussi. Les températures moyennes pour la période chaude en République de Moldova sont de 19,5-22°C, et pour la période froide sont de 7,7-9,9°C.

5. les substances nutritives comme l'azote et le phosphore sont nécessaires pour le développement des microorganismes. Le rapport C : N : P nécessaire pour la dégradation doit être 100 :10 :1 ou 100 :10 :0,5. Ces substances nutritives peuvent être en quantités satisfaisantes dans le sol, dans le cas contraire elles peuvent être ajoutées. La teneur en carbone organique à la fois augmente l'activité microbienne et la conservation des polluants dans la matière organique (les POC sont lipophiles). Les sols moldaves de types tchernoziom contiennent un grand pourcentage d'humus, il est donc possible que la dépollution soit plus difficile (Ursu and Sinchevich, 1988).

6. les propriétés du sol (la texture, la granulométrie, le contenu d'argile, la perméabilité) jouent un rôle important dans la diffusion et la migration de l'oxygène dans le sol (Pope and Mathews, 1993). L'oxygène est vital pour le développement des microorganismes. Par exemple, les sols argileux, ont tendance au tassement, rendant la distribution de l'oxygène difficile.

7. la volatilité des polluants est très importante dans le procédé « landfarming », car le labourage périodique du sol permet aux molécules plus volatiles de s'évaporer avant d'être dégradées. Les molécules de DDT et de HCH n'étant pas très volatiles ( $1,9 \times 10^{-7}$  mm Hg, et  $9,4 \times 10^{-6}$  mm Hg respectivement) le risque de volatilisation est moins élevé.

8. les concentrations des POC doivent être suivies dans les sols soumis au « landfarming ». Les fortes teneurs de pesticides peuvent être toxiques pour les microorganismes. Philips et al. (2005) indiquent que les concentrations ne doivent pas être plus élevées de  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Les microorganismes vont dégrader plus facilement et plus vite ces concentrations. Des tests de toxicité doivent être effectués périodiquement.

9. les conditions climatiques peuvent avoir un impact sur l'efficacité du procédé. La température, le vent, les précipitations atmosphériques et le soleil sont malheureusement des paramètres que nous ne pouvons pas gérer. Pendant les périodes froides de l'année le procédé peut être ralenti. Les précipitations en excès et l'action du vent peuvent provoquer l'érosion du sol sur la plateforme. Un système de collecte de l'eau de drainage et du lyxiviat formé peut être installé (annexe 25). Le soleil peut accélérer la dégradation des pesticides. Katayama et Matsumura (1991) ont montré que le DDT peut être minéralisé sous l'action des rayons Ultra Violets (UV).

Les coûts associés à ce procédé sont très bas par rapport aux coûts des autres méthodes de remédiation. Line et al. (1996) estiment que le coût pour une tonne de sol est de 5-25 dollars, par rapport au 100-150 dollars par tonnes, dans d'autres méthodes (Steinweide ,1995).

Pour notre pays cette méthode peut être très raisonnable et pendant 10-12 mois un site pollué pourra être remédié. Afin d'établir si cette méthode peut être mise en route rapidement nous avons complété notre étude avec quelques analyses complémentaires.

Nous avons effectué quelques analyses du sol du site de Gratiesti. Nous avons déterminé que le sol agricole de Gatiesti est de type tchernoziom. Il contient environ 1,76% de carbone organique et 3,04% d'humus. Le pH du sol agricole est situé entre 6,84-7,25. La composition granulométrique et les autres paramètres sont relevés dans le tableau 47.

**Tableau 47 : Caractéristique du sol agricole de village de Gratiesti**

Paramètres	Valeur
Contenu de l'eau hygroscopie, %	4,86
Densité de la phase solide, g.cm <sup>-3</sup>	2,64
Composition granulométrique :	
1. Contenu d'argile physique (<0,01 mm), %	53,5
2. Contenu d'argile fine (<0,001 mm), %	31,4
Contenu d'humus, %	3,04
Contenu de carbone organique, %	1,76
pH <sub>H2O</sub>	7,25
pH <sub>KCl</sub>	6,84

Nous avons effectué des analyses microbiologiques au sein de Laboratoire Santé Environnement et Hygiène de Lyon (CARSO). Les résultats obtenus nous sont présentés dans le tableau 48. Nous avons remarqué que dans le sol pollué destiné à être dépollué nous avons très peu de microorganismes aérobies, environ 43 000, et *Pseudomonas aeruginosa* est totalement absente. Par contre dans le sol agricole, où nous proposons de faire la plateforme de remédiation nous avons trouvé environ 6 000 000 microorganismes aérobies, parmi lesquels 180 000 de microorganismes *Pseudomonas aeruginosa* (tableau 48).

**Tableau 48 : Résultats d'analyse microbiologique du sol de village de Gratiesti**

Echantillon	Nombre de bactéries aérobies à 30°C par gram de sol	Indentification de <i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i>
Sol à côté du dépôt	43 000	< 10
Sol agricole	6 000 000	180 000

Ces résultats nous indiquent que cette méthodologie peut être rapidement mise en place sans beaucoup de dépenses, mais avec des résultats fructueux. Cette méthode de remédiation peut être mise en œuvre dans chaque localité rurale où il y a de gros problèmes avec les anciens dépôts de produits chimiques.

Nous avons consacré notre travail à l'étude de pollution par des pesticides organochlorés de plusieurs sites moldaves. Nous avons essayé d'effectuer un diagnostic selon nos possibilités et surtout selon le temps disponible pour la réalisation des objectifs.

Après la réalisation de ce travail nous avons tiré les conclusions suivantes :

1. Les échantillons ont été analysés selon les normes internationales **ISO** (10382; 1528; 12393). Les résultats obtenus sont pertinents et une nouveauté pour la Moldavie puis que les chercheurs utilisent encore les normes russes « **GOST** », qui ne sont plus appropriées aux nouveaux types d'appareillages analytiques.
2. Nous avons trouvé que les POC sont présents dans 100% d'échantillons. Le DDT-total et le HCH-total ont été constatés dans 100% d'échantillons et 45,50% d'échantillons respectivement. Le HCB a été relevé seulement dans 27,30% d'échantillons. Les concentrations du DDT, du HCH et du HCB sont très élevées et elles dépassent les LMR dans 91%, 72,70% et 18,20% d'échantillons de sol respectivement. Les valeurs excèdent les normes de 2 à 26 fois pour le DDT-total et de 2 à 9162 fois pour le HCH-total. Les valeurs de HCB dépassent les LMR 5 fois seulement dans un échantillon
3. Nous avons constaté que les sols agricoles situés en aval des dépôts de stockage sont aussi contaminés par les POC (45%). Les concentrations de pesticides sont beaucoup moins élevées (environ 100-1000 fois). Les concentrations trouvées dépassent peu

les LMR. Les dépassements sont constatés seulement dans 11% d'échantillons et ils sont supérieurs aux LMR de 1 à 20 fois. Le HCB n'a pas été trouvé dans les sols agricoles.

4. Nous avons analysé le rapport p,p'DDT/ $\Sigma$ DDT. Dans nos études ce rapport dépasse 0,5 seulement dans les « sols sources » de Chiperceni et Pohrebeni et sols agricoles de Gratiesti, Biesti et Pohrebeni. Cela indique que de nouvelles sources existent. Le rapport (p,p'DDD+p,p'DDE)/ $\Sigma$ DDT est >0,5 dans les « sols sources » de Gratiesti, Cucuruzeni, Biesti et Sadova et dans les sols agricoles de Cucuruzeni et Sadova et il indique la longue dégradation du DDT. Le rapport  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH est >0,5 dans les « sols sources » de Larga Nous, Cucuruzeni, Biesti, Chiperceni et Gratiesti. Il montre que le HCH-technique a été récemment utilisé.

5. Nous avons effectué une estimation de risque du site de Gratiesti selon une méthodologie française. Nous avons évalué que ce site est de « classe 2 » - un site qui nécessite des investigations approfondies et doit être suivi et surveillé. L'étude de risque du site de Gratiesti nous a permis de conclure que les dépôts de stockage sont les sources primaires de contamination de l'environnement par les POC. Leur état (non clôturés, non surveillés, délabrés) contribue à la pollution des sols autour des dépôts, migration en aval, accumulation dans les produits agricoles et dans les lacs et en particulier dans les sédiments et les poissons.

6. Nous avons étudié la migration des POC dans les sédiments et les poissons de quelques lacs du pays. Le o,p'DDT est la molécule constatée dans les sédiments de Gratiesti. Les POC ont été relevés dans 84% d'échantillons de poissons. Les métabolites de DDT et les isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -HCH sont les molécules prépondérantes dans les poissons et elles sont constatées dans 100% d'échantillons. Selon les LMR européennes, les concentrations des POC excèdent les normes dans 54% d'échantillons soit de 1,2 fois à 3,12 fois. Selon la directive moldave, les teneurs de POC dépassent les normes pour le DDT dans 100% d'échantillons. Nous avons constaté que les poissons de village de Biesti sont les plus contaminés. Les teneurs de POC dépassent les LMR de 13 à 21 fois dans ces poissons.

7. Nous avons étudié la contamination de certains produits d'origine végétale qui sont cultivés sur les sols agricoles près des dépôts de stockage. Nous avons constaté des résidus de POC seulement dans les produits agricoles (maïs, tournesol, blé) soit dans 28%

d'analyses effectuées. Les concentrations les plus élevées sont du HCH-total. Nous avons relevé des dépassements des normes (pour  $\alpha$ -HCH) dans 25% d'échantillons ce qui correspond à des excès de 2,75 à 4 fois.

8. Nous avons étudié l'accumulation des POC dans les produits alimentaires d'origine animale : crèmes et œufs. Le DDT-total et le HCH-total ont été détectés dans 100% et 81,80% d'échantillons de crèmes respectivement. Le métabolite p,p'DDE a été déterminé dans 100% d'échantillons de crèmes et il était la molécule prépondérante. Les isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -HCH ont été constatés dans 50% d'échantillons. Nous avons déterminé de légers dépassements des LMR (de 1 et 3 fois) pour le DDT dans 9% de crèmes. Nous avons constaté que les œufs sont beaucoup plus contaminés avec des POC, car leurs teneurs étaient plus élevées. Nous avons constaté des dépassements des LMR pour le  $\beta$ -HCH ( $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  PB) dans 40 % d'échantillons. Nous avons trouvé que les valeurs de POC excèdent les normes, de 3 et 4,8 fois dans tous les œufs de Gratiesti. 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).

9. Nous avons fait une estimation de l'Apport Journalier Théorique (AJT) de pesticide pour un citoyen moldave. Nous avons conclu que ces doses n'excèdent pas les DJA établies par l'OMS, mais elles sont beaucoup plus élevées par rapport aux autres pays du monde. Nous avons trouvé que les AJT déterminés dans notre étude sont comparables aux AJT de certains pays du monde dans les années 1970-1980.

10. L'indentification des POC dans les produits alimentaires est une nouveauté pour la Moldavie, car des études similaires n'ont pas été effectuées dans le pays depuis 1972.

11. Nous avons conclu qu'il existe un manque d'information de la population sur le danger de ces polluants et leurs effets sur la santé humaine. Nous pensons que les fortes concentrations dans certains produits alimentaires d'origine animales sont liées à l'utilisation inconsciente des matériaux de construction contaminés et des pesticides chlorés à des fins de santé publique. Il est alors indispensable de sensibiliser le public sur ce problème.

12. L'estimation du risque, l'étude de contamination des sols et de différents produits alimentaires nous indiquent que la solution la plus efficace pour la réduction de risques des sites contaminés est la remédiation des sites pollués. Nous avons proposé une

méthode à bas prix et très efficace pour notre pays : « le landfarming ». Cette méthode de remédiation repose sur l'activité des microorganismes aérobies des sols qui dégradent les produits chimiques tels que les pesticides (*Pseudomonas sp.*).

Les études effectuées ont montré que certains pesticides organiques de synthèse sont très rémanents et peuvent s'accumuler dans différents composants de l'environnement. L'élimination complète de pesticides organiques de synthèse contribuera certainement à la réduction des résidus dans les produits susceptibles d'être utilisés pour la consommation humaine.

Il est indispensable de faire appel à des méthodes et/ou des produits alternatifs de lutte phytosanitaire susceptibles de promouvoir une agriculture durable dans le pays. Il est aussi nécessaire de développer le système d'homologation des pesticides et de perfectionner le réseau de surveillance des dangers et des risques liés à l'utilisation de ces produits.

## **V. ANNEXES**

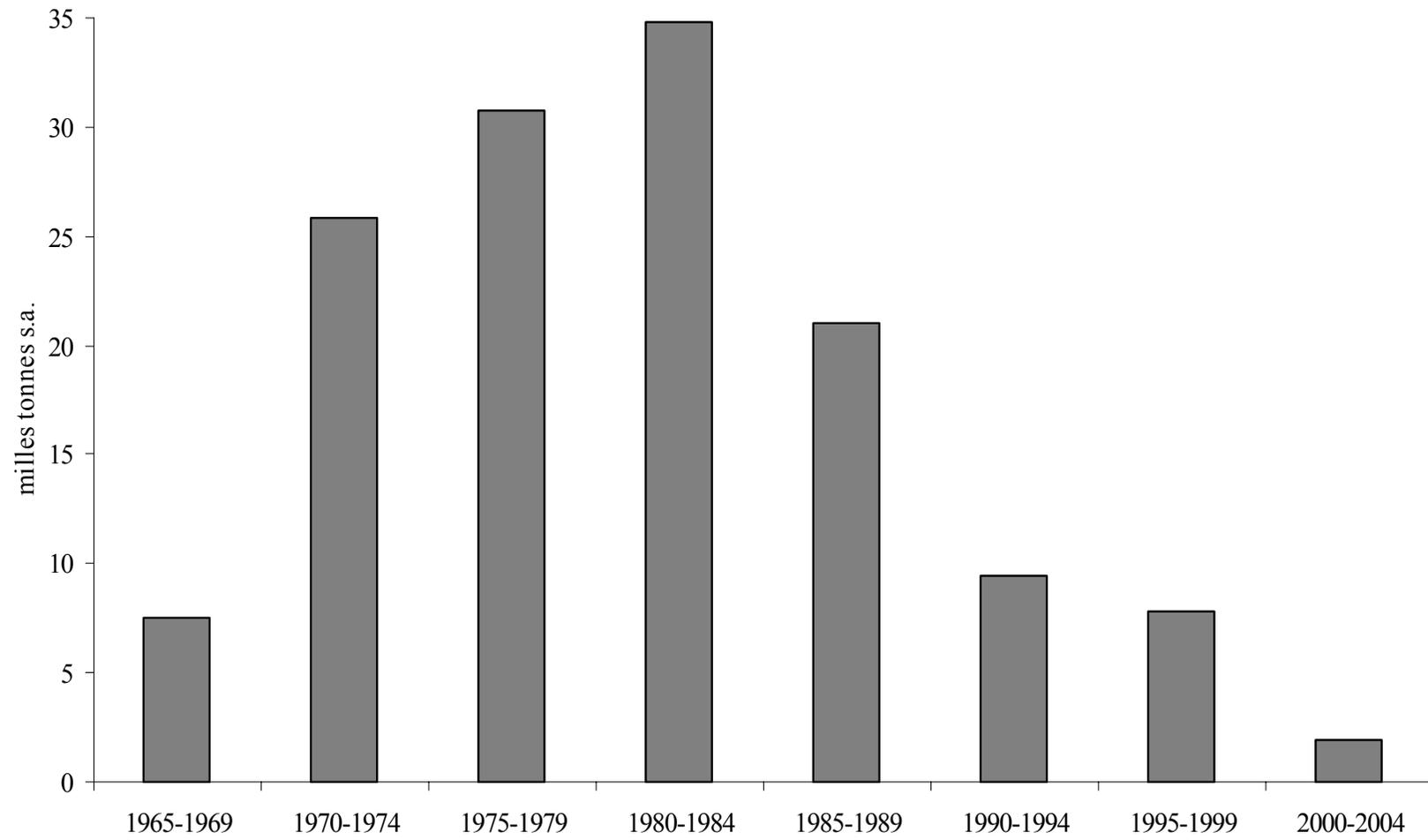


Nr.	Paramètres	Chemical Abstract	Formules	Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	Description des cristaux	Point de fusion °C	Solubilité		logK <sub>ow</sub>	Volatilité mm Hg à 20-25 °C
	Substance chimique						eau (mg.l <sup>-1</sup> à 25°C)	autres produits		
1	p,p'DDT	50-29-3	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>	354,5	Colorés	108,5	1,2-5,5 x10 <sup>-3</sup> 3,4 x10 <sup>-3d</sup>	S-graisses, solvants organiques	4,89-6,19 6,20 <sup>d</sup>	1,9x10 <sup>-7</sup> 2,5x10 <sup>-5d</sup>
2	o,p'DDT	789-02-6	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>	354,5	Solides, blancs	74-75	0,085	S-graisses, solvants organiques	6,02 <sup>b</sup>	-
3	p,p'DDD (TDE)	72-54-8	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>4</sub>	320,1	Colorés	109-110	1,2-5,5 0,1 <sup>d</sup>	S-graisses, solvants organiques	5,5 6,02 <sup>d</sup>	1,0x10 <sup>-4d</sup>
4	p,p'DDE	72-55-9	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>4</sub>	318,0	Solides, blancs	88-89	0,12 2,4x10 <sup>-3d</sup>	S-graisses, solvants organiques	5,7	9,9x10 <sup>-4d</sup>
10	Haxachlorobenzène (HCB)	118-74-1	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	285	Solides, blancs, jaune pale	227-230	50 80 <sup>d</sup>	S-benzène, acétone	3,03-6,42 5,80 <sup>d</sup>	1,09x10 <sup>-5</sup>
11	Lindane	58-89-9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,85	Blanc, faible odeur	112-113	7,3 6,2 <sup>d</sup>	S-benzène, acétone	3,73 3,66 <sup>d</sup>	9,4x10 <sup>-6</sup> 4,34-8,6x10 <sup>-3c</sup>
12	α-HCH	319-84-6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,85	Colorés	159-160	2,0 <sup>c</sup> 1,6 <sup>d</sup>	S-benzène, acétone	3,9 3,8 <sup>c</sup>	2,5x10 <sup>-5</sup> 7,3x10 <sup>-3c</sup>
13	β-HCH	319-85-7	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,85	Colorés	309-310	0,2 <sup>c</sup> 3,2 <sup>d</sup>	S-benzène, acétone	3,9 3,81 <sup>c</sup>	2,8x10 <sup>-7</sup> 4,8x10 <sup>-5c</sup>
15	δ-HCH	319-86-8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,85	Colorés	141-142	10 <sup>c</sup> 9 <sup>d</sup>	S-benzène	4,1	3,6x10 <sup>-7</sup> , 4,6x10 <sup>-3c</sup>
16	ε-HCH	610-81-07	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,85		219				
17	ξ-HCH	610-81-18	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,85						
18	η-HCH	610-81-29	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,85						
19	θ-HCH	610-81-30	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,85						

**Annexe 1 : Propriétés physico-chimiques des pesticides organochlorés**

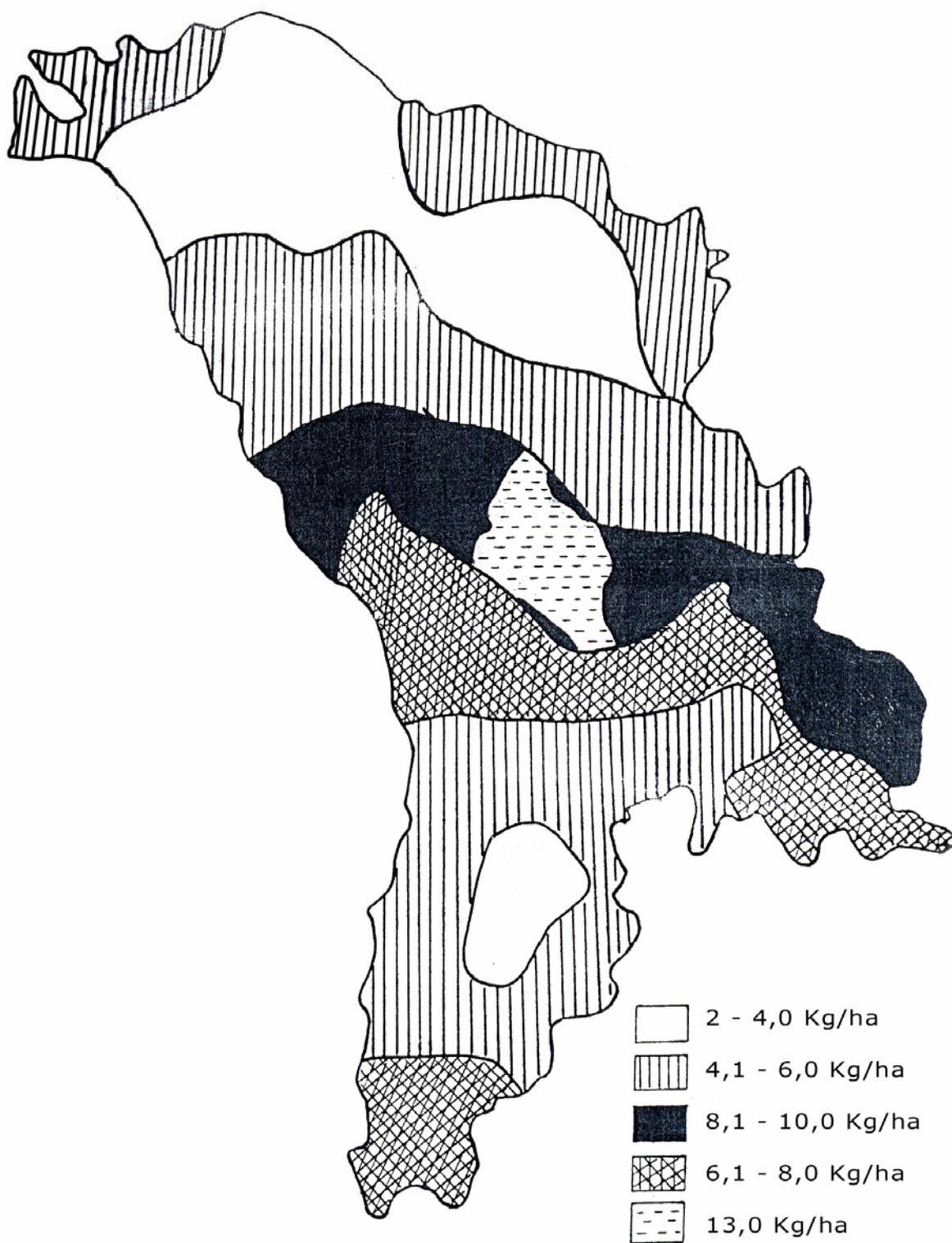
Source : IARC (1974), ATSDR (1989), <sup>c</sup>Fabre et al. (2005), <sup>c</sup>Mackay et al. (1997)





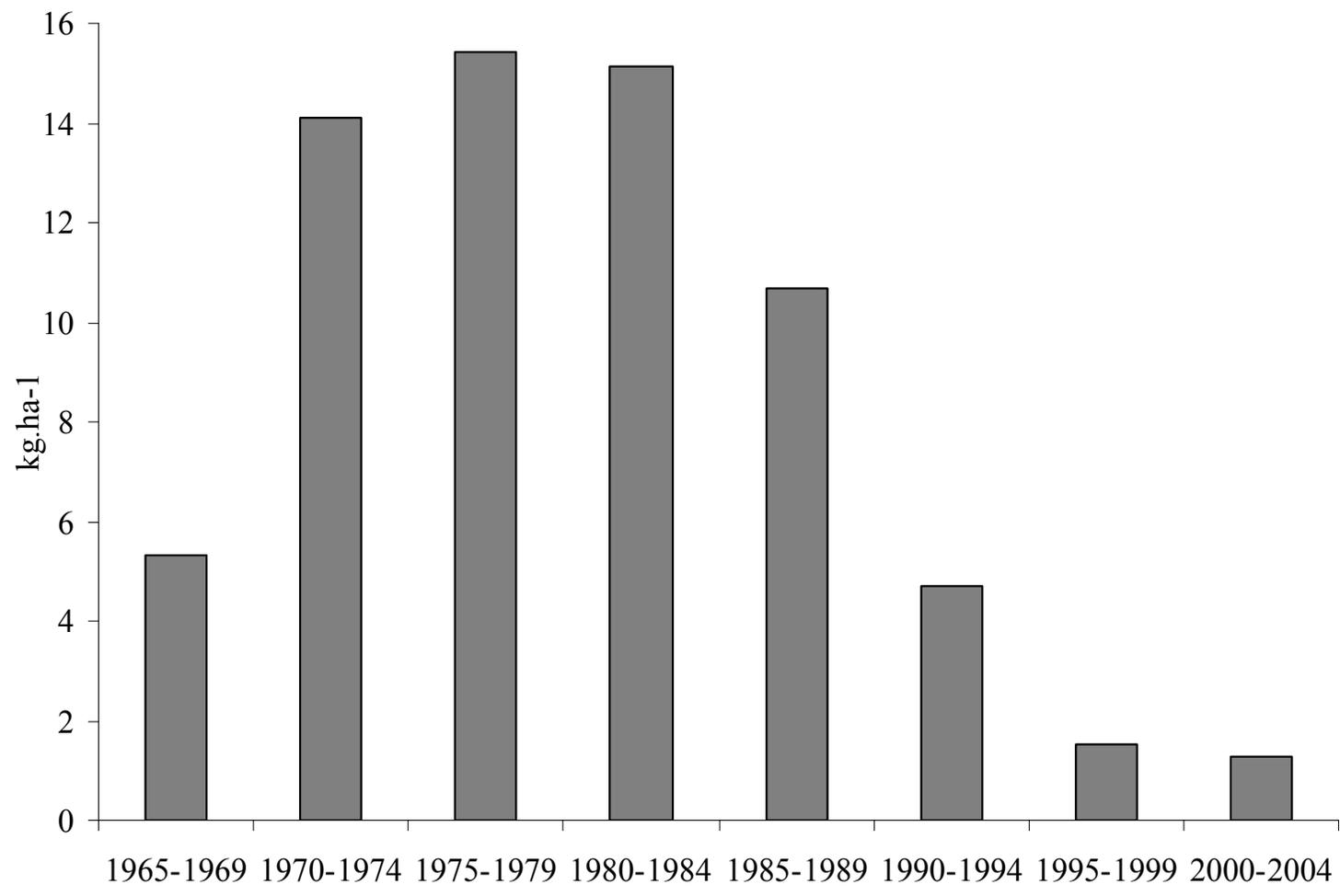
**Annexe 2 : Les quantités de pesticides utilisées en République de Moldova entre 1965-2004**





**Annexe 3 : Cartographie de l'application des pesticides en République de Moldavie**





**Annexe 4 : Application des pesticides en République de Moldavie entre 1965-2004**







Département	Situation géographique	Village	Population		
			1979	1989	2004
Calarasi	Centre	Sadova	3507	3023	2731
Criuleni	Centre	Grătiești	2967	4157	4703
Orhei	Centre	Chiperceni	3012	2664	2275
		Biești	1510	1469	1401
		Pohrebeni	2019	2036	2133
		Cucuruzeni	2137	1985	1803
Glodeni	Nord	Cuhnești	3141	2782	1835
Cahul	Sud	Larga Nouă	1767	1660	1542

**Annexe 6: Population des sites étudiés**



	Les sites							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Département	Cahul	Calarasi	Glodeni	Straseni	Orhei	Orhei	Orhei	Orhei
Villages	Larga Noua	Sadova	Cuhnesti	Gratiesti	Biesti	Chiperceni	Cucuruzeni	Pohrebeni
Surface totale (ha)	2625,8	4536,3	5230,4	2833,7	4749,0	5249,2	3743,1	4643,5
Champs labourés(%)	50,0	18,3	55,0	46,0	63,0	53,3	56,1	45,5
Plantations multi annuelles (PA), (%)	16,3	17,2	3,7	12,3	8,1	10,6	8,5	8,9
PA: vergers (%)	5,1	7,2	1,6	4,4	5,6	7,0	6,9	5,7
PA: vignes (%)	10,9	9,5	0,2	7,8	1,9	29,7	0,7	2,2
Terrains plantés: pâturage (%)	-	-	-	-	-	-	-	-
Pépinières (%)	-	-	-	-	-	-	-	-
Autres plantations (%)	0,3	-	-	-	-	-	-	-
Fenaison (%)	-	0,02	-	-	-	-	-	-
Pâturage (%)	7,0	5,7	12,0	7,2	10,8	17,7	18,5	6,8
Total de terrains agricoles (%)	73,0	41,8	71,0	65,3	81,8	81,6	83,0	61,7

**Annexe 7 : Informations concernant les sites** (Centre de Cadastre et Géodésie de Moldavie)



Village		o,p'DDT	p,p'DDT	p,p'DDD
Larga Noua	mg.kg <sup>-1</sup>	1,07	0,241	0,066
	%	77	18	5
Gratiesti	mg.kg <sup>-1</sup>	-	-	1,373
	%	-	-	-
Cucuruzeni	mg.kg <sup>-1</sup>	14,851	27,736	41,791
	%	18	33	49
Biesti	mg.kg <sup>-1</sup>	0,541	1,651	0,288
	%	22	66	12
Pohrebeni	mg.kg <sup>-1</sup>	4,246	73,191	34,573
	%	4	65	31
Chiperceni	v	0,062	0,285	0,037
	%	16	74	10
Sadova	mg.kg <sup>-1</sup>	-	0,014	0,013
	%	0	52	48

**Annexe 8 : Représentation du DDT-total dans les sols de la source**

Village		α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH
Larga Noua	mg.kg <sup>-1</sup>	136,816	41,542	8,545	15,05
	%	68	21	4	7
Gratiesti	mg.kg <sup>-1</sup>	134,468	31,938	4175,47	239,356
	%	3	1	91	5
Cucuruzeni	mg.kg <sup>-1</sup>	1170,647	239,552	164,179	188,806
	%	66	14	9	11
Biesti	mg.kg <sup>-1</sup>	0,425	0,386	0,09	-
	%	47	43	10	-
Pohrebeni	mg.kg <sup>-1</sup>	4,221	1,985	18,379	2,426
	%	16	7	68	9
Chiperceni	mg.kg <sup>-1</sup>	0,207	0,034	0,052	0,029
	%	64	11	16	9
Sadova	mg.kg <sup>-1</sup>	-	0,039	0,038	-
	%	-	51	49	-

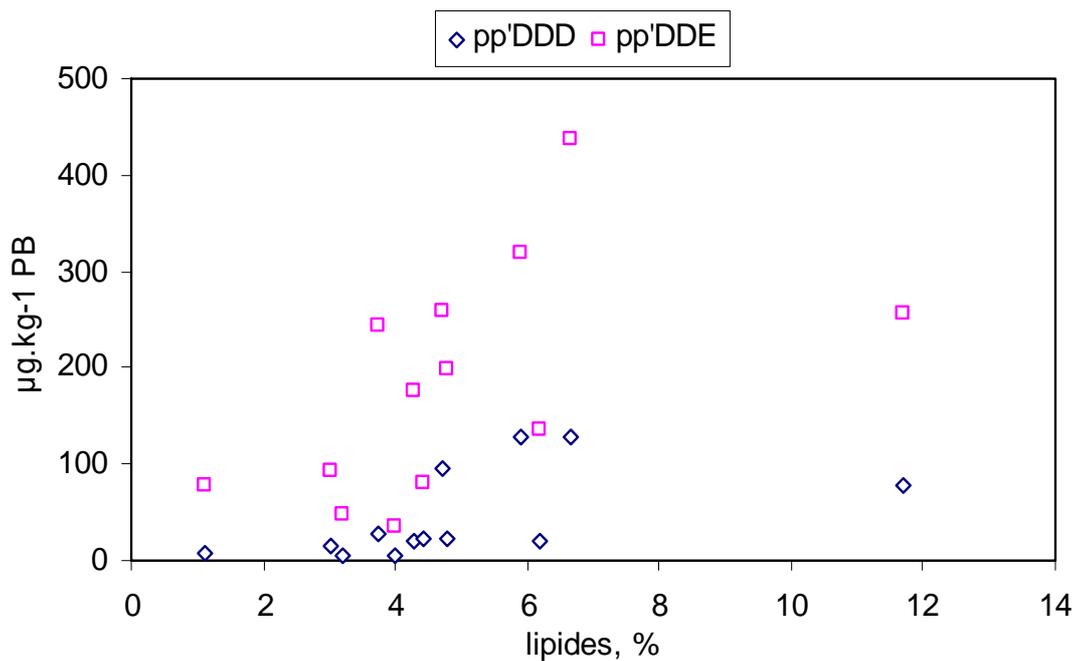
**Annexe 9: Représentation du HCH-total dans les sols de la source**



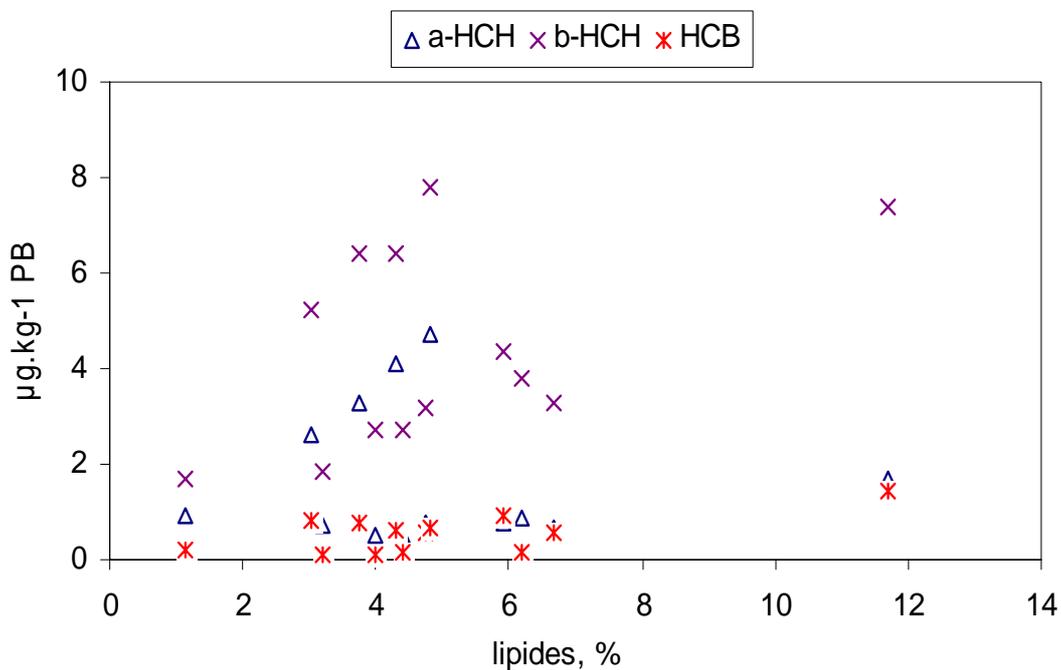
Nr.	Département	Village	Paramètres analytiques								
			o,p'DDT	p,p'DDT	p,p'DDD	p,p'DDE	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	HCB
1	Orhei	Biesti	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	Criuleni	Gratiesti	0,504	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	Criuleni	Gratiesti	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	Straseni	Sadova	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	Straseni	Ghidighici	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**Annexe 10 : Concentrations des POC dans les sédiments, (mg.kg<sup>-1</sup>)**

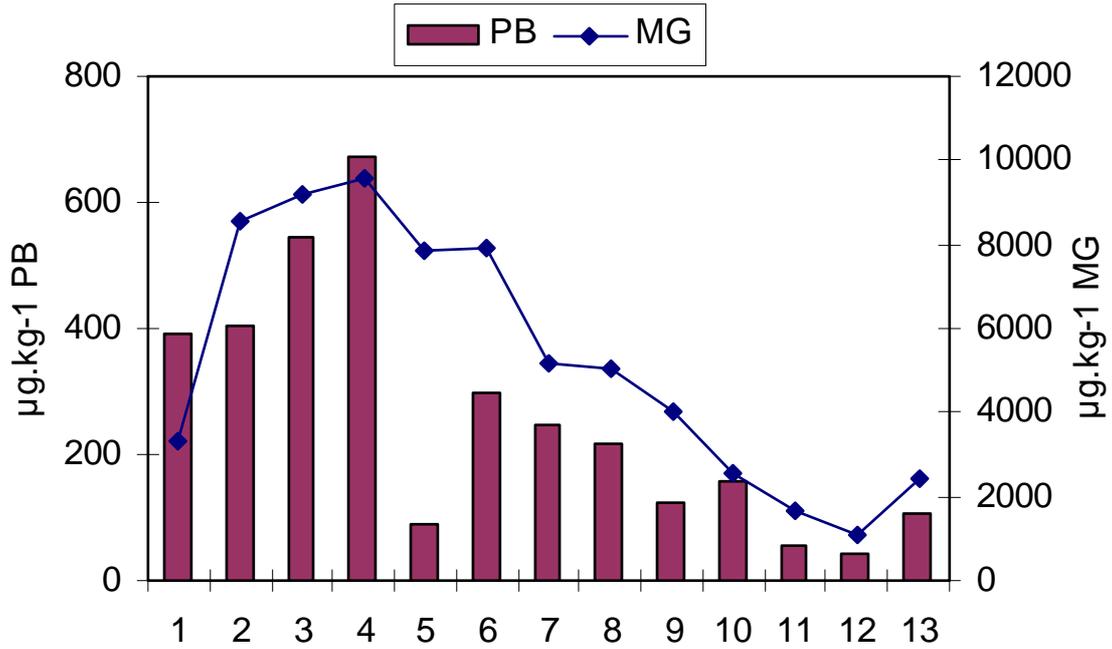




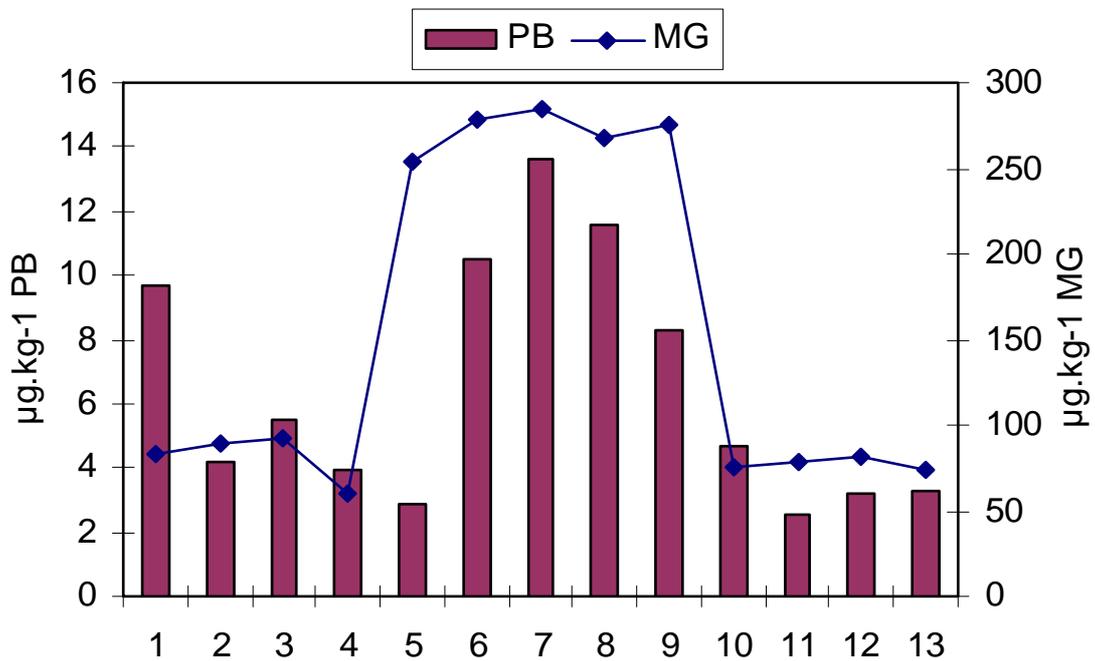
**Annexe 11 : Corrélation entre les concentrations de métabolites de DDT dans les poissons et le pourcentage de lipides**



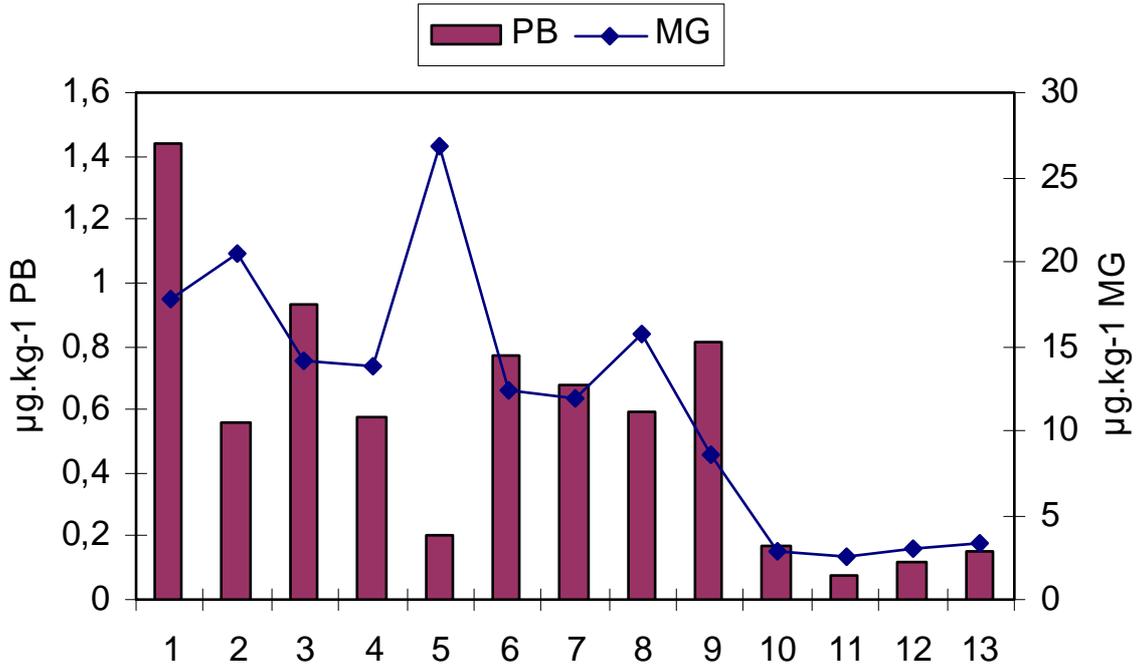
**Annexe 12 : Corrélation entre les concentrations des isomères de HCH, HCB dans les poissons et le pourcentage de lipides**



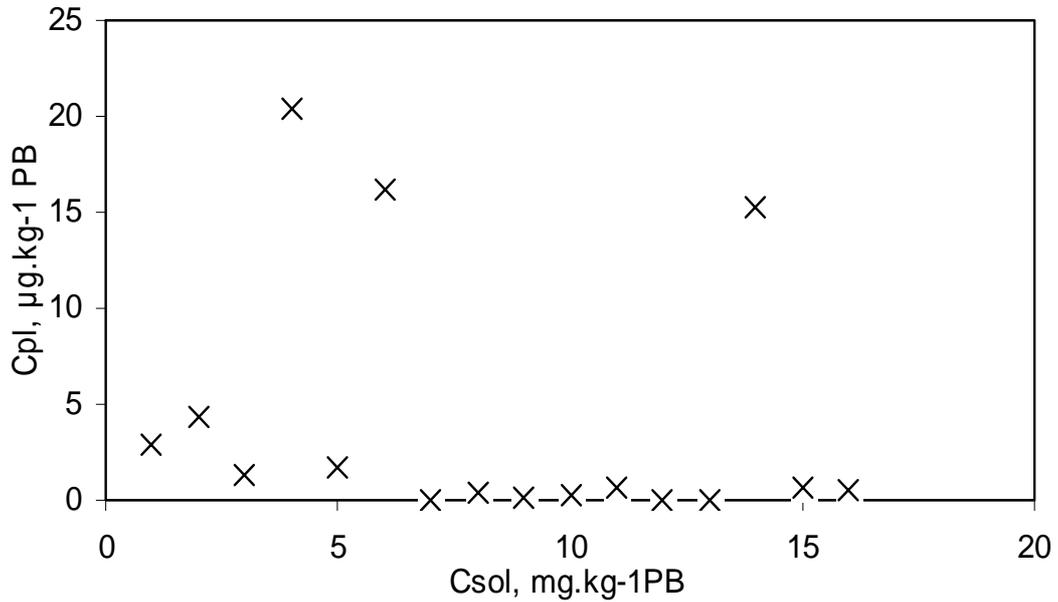
**Annexe 13 : Corrélation entre les concentrations de DDT-total dans les poissons exprimées en produit brut et en matière grasse**



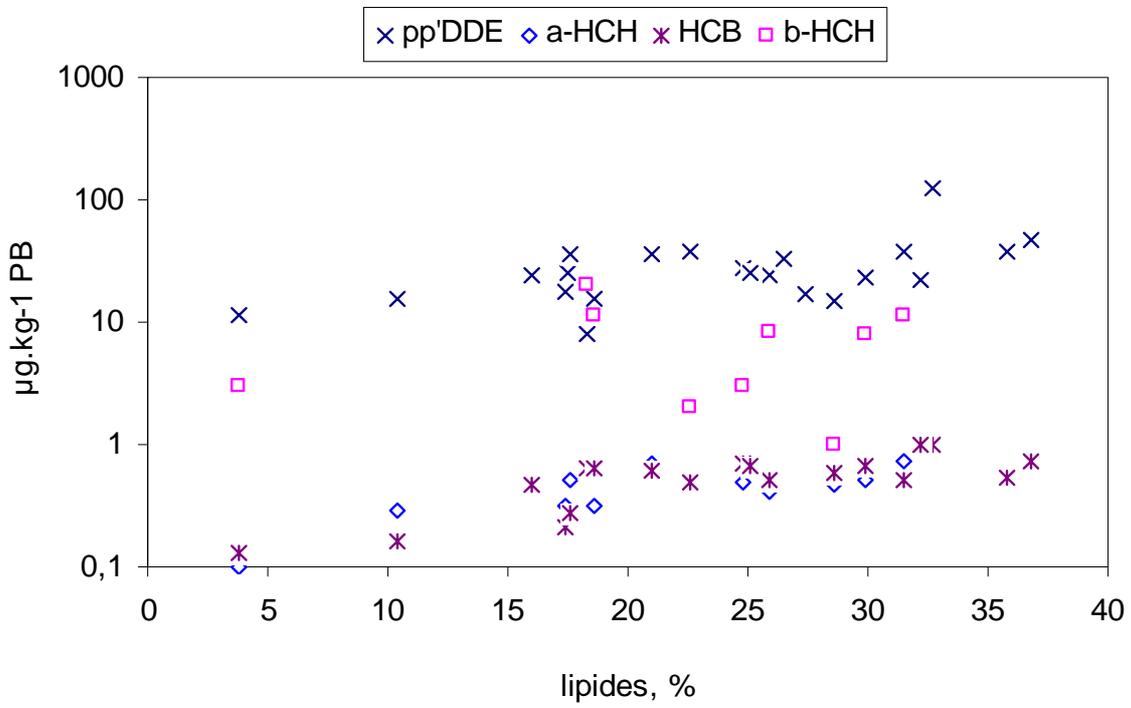
**Annexe 14 : Corrélation entre les concentrations de HCH-total dans les poissons exprimées en produit brut et en matière grasse**



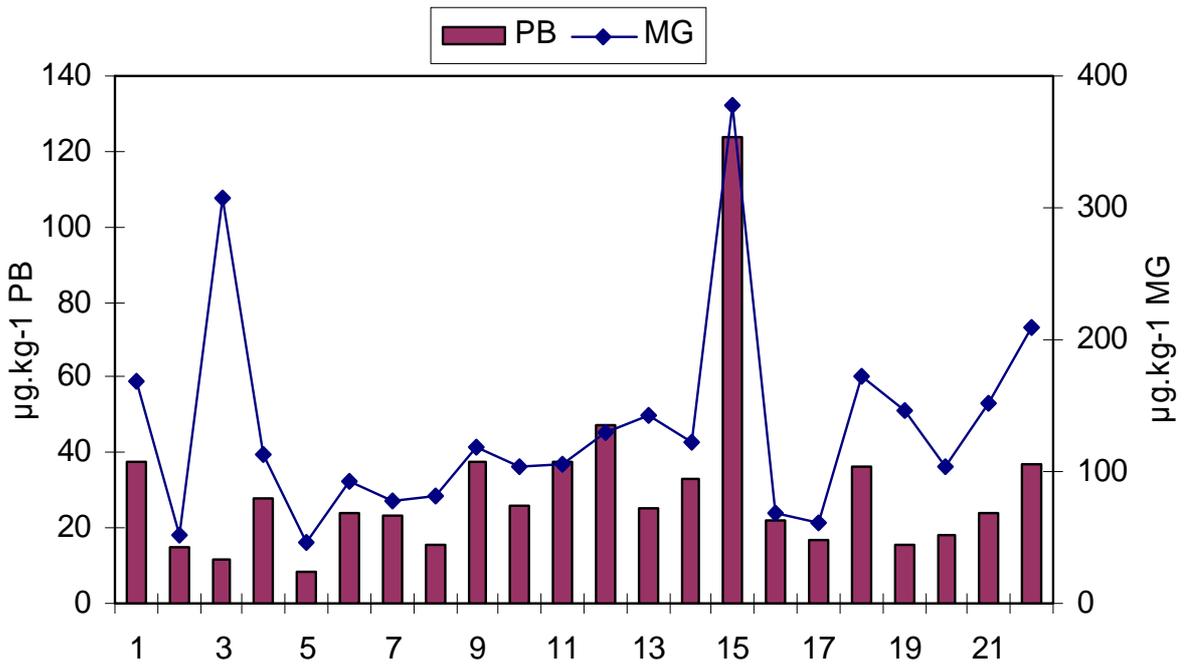
**Annexe 15 : Corrélation entre les concentrations de HCB dans les poissons exprimées en produit brut et en matière grasse**



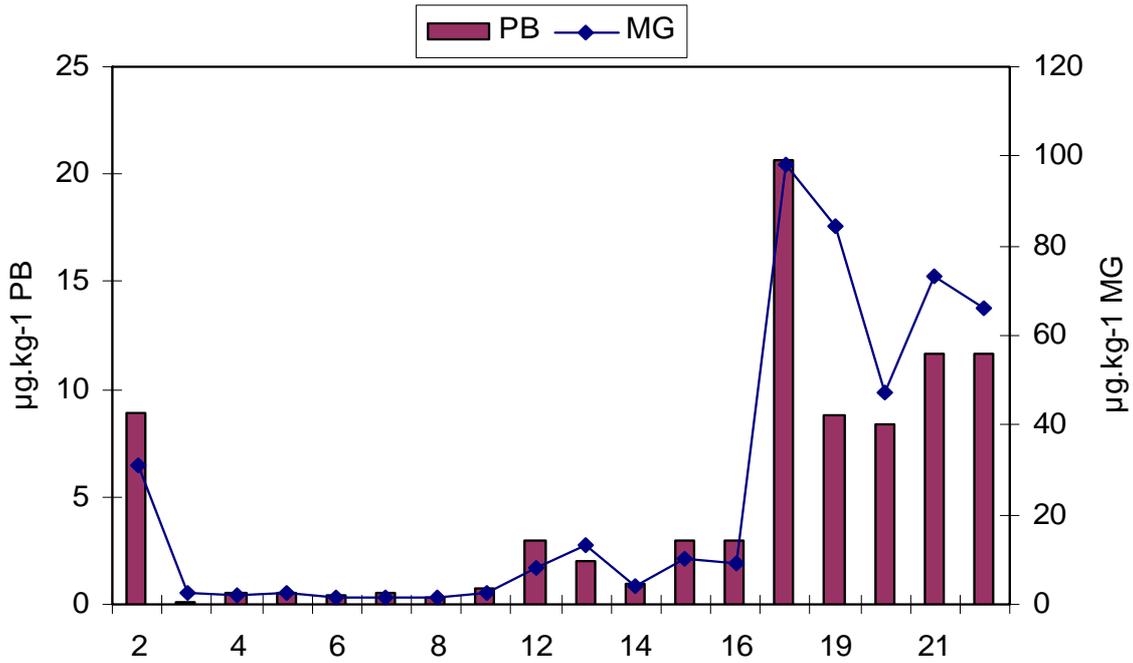
**Annexe 16 : Corrélation entre les concentrations des POC dans les sols et dans les cultures agricoles**



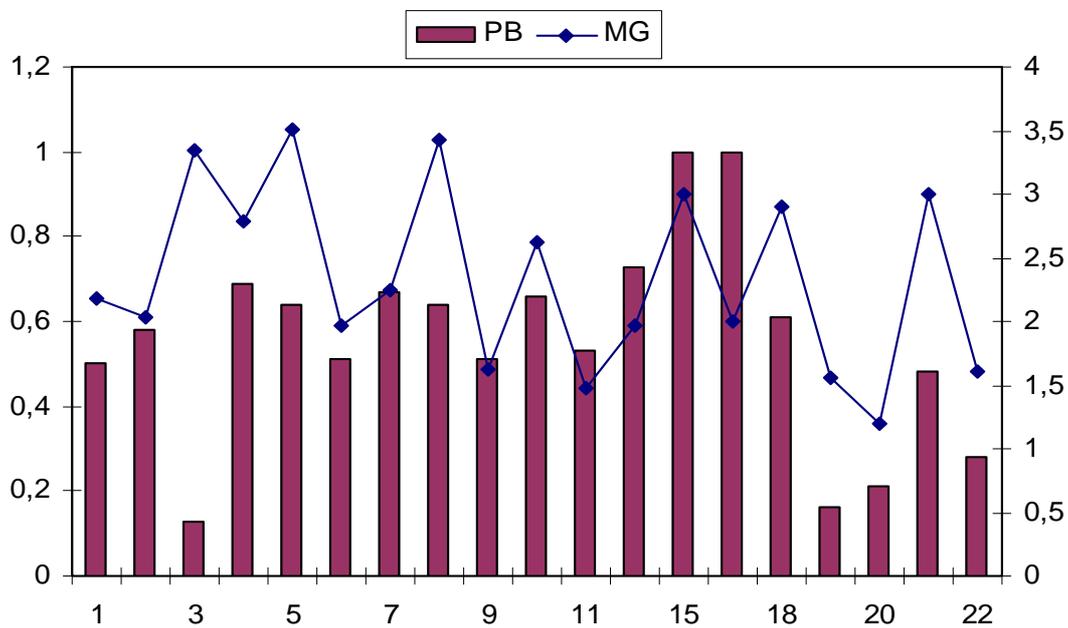
**Annexe 17 : Corrélation entre les concentrations des POC dans les crèmes et le pourcentage de lipides**



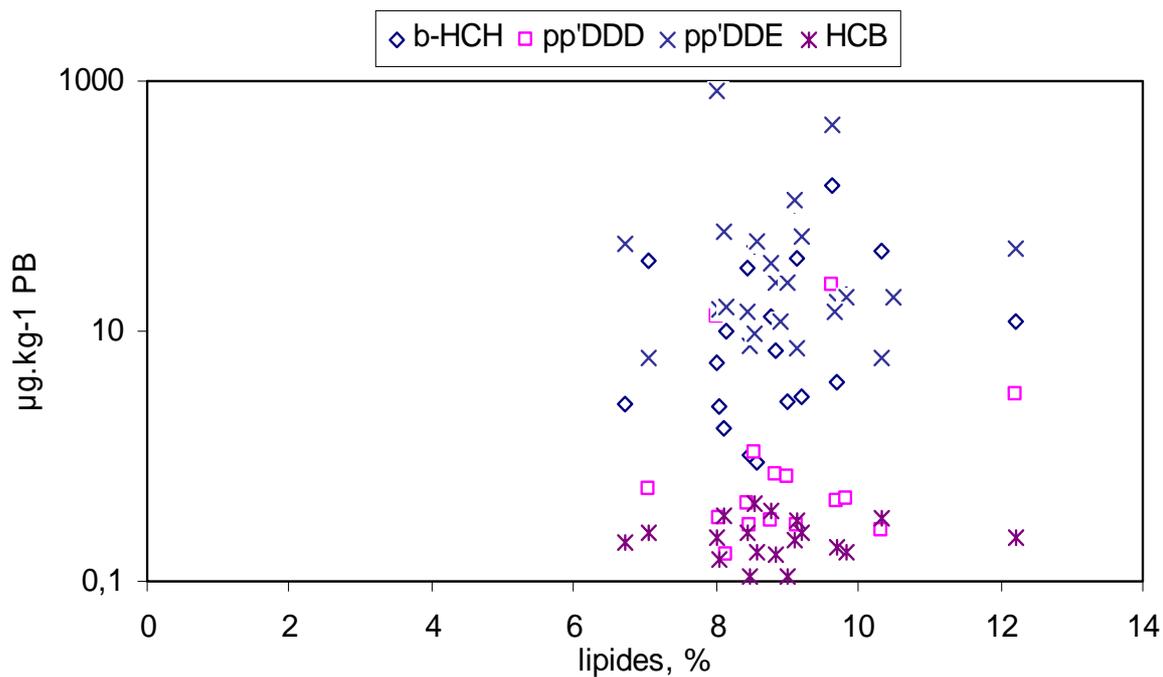
**Annexe 18 : Corrélation entre les concentrations de DDT-total dans les crèmes exprimées en produit brut et en matière grasse**



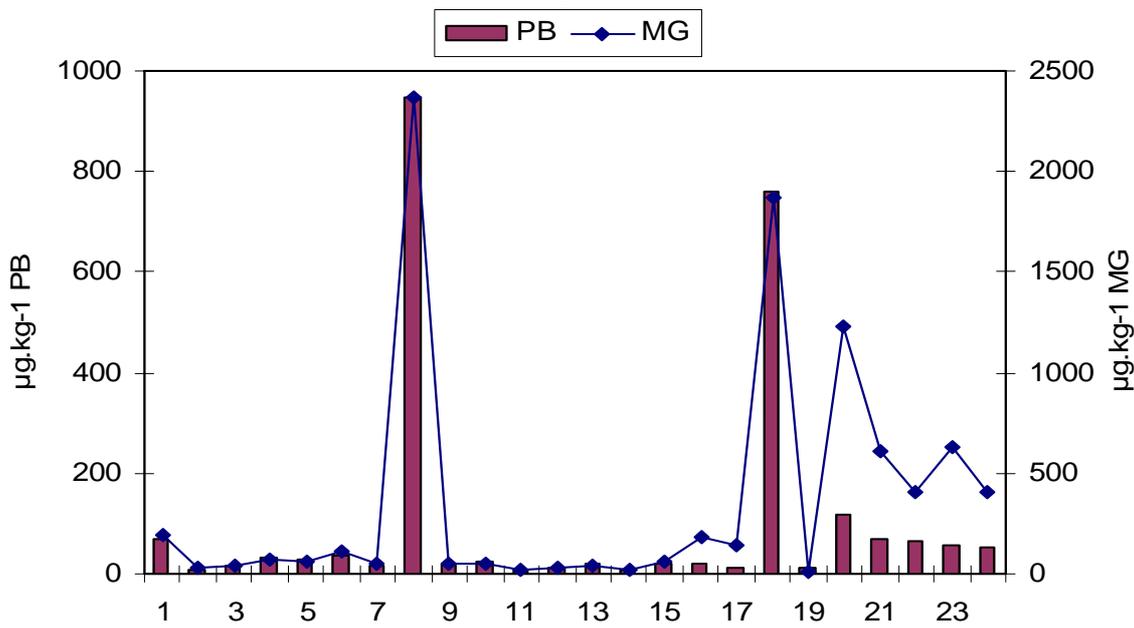
**Annexe 19 : Corrélation entre les concentrations de HCH-total dans les crèmes exprimées en produit brut et en matière grasse (dans les crèmes n°1, 17 et 23 les POC sont ND)**



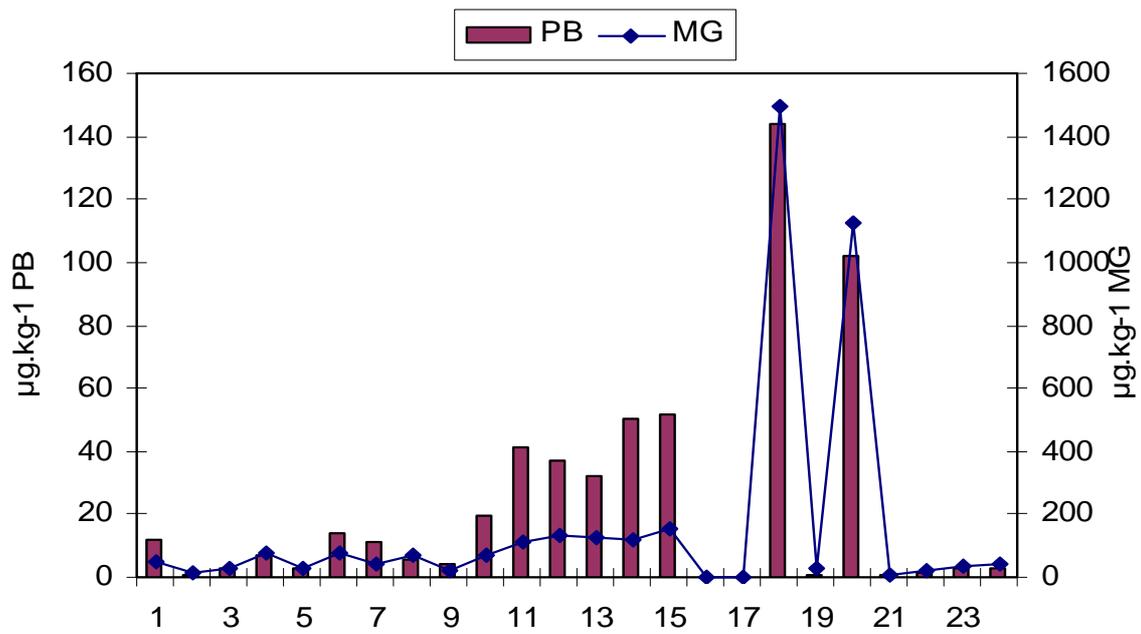
**Annexe 20 : Corrélation entre les concentrations de HCB dans les crèmes exprimées en produit brut et en matière grasse (dans les crèmes n° 13, 14 et 17 les POC sont ND)**



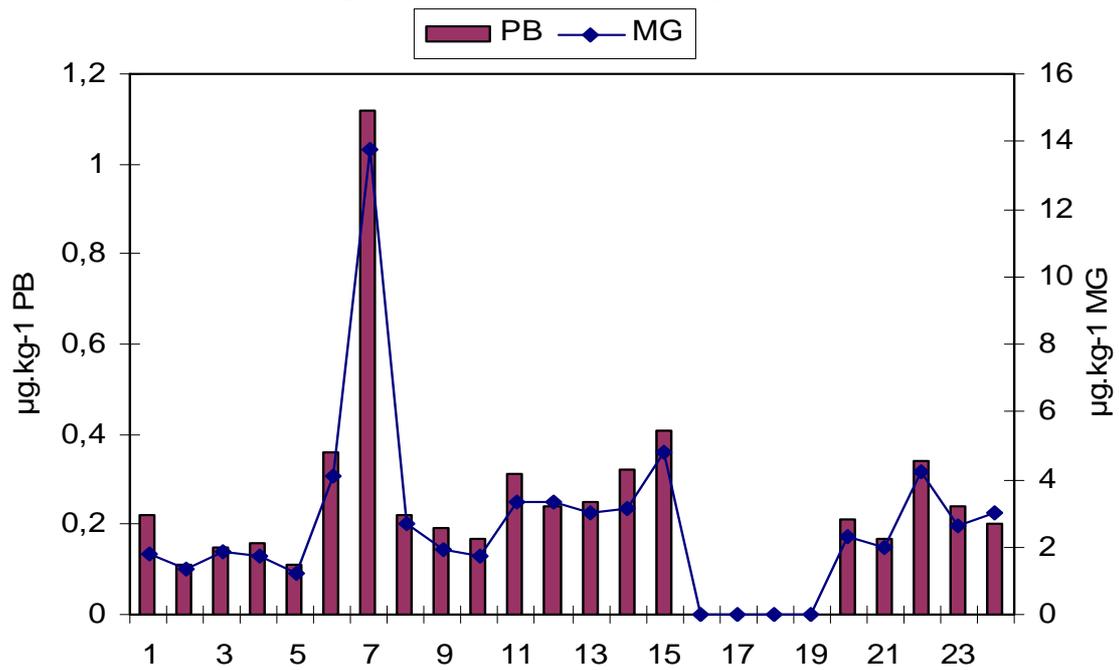
**Annexe 21 : Corrélation entre les concentrations des POC dans les œufs et le pourcentage de lipides**



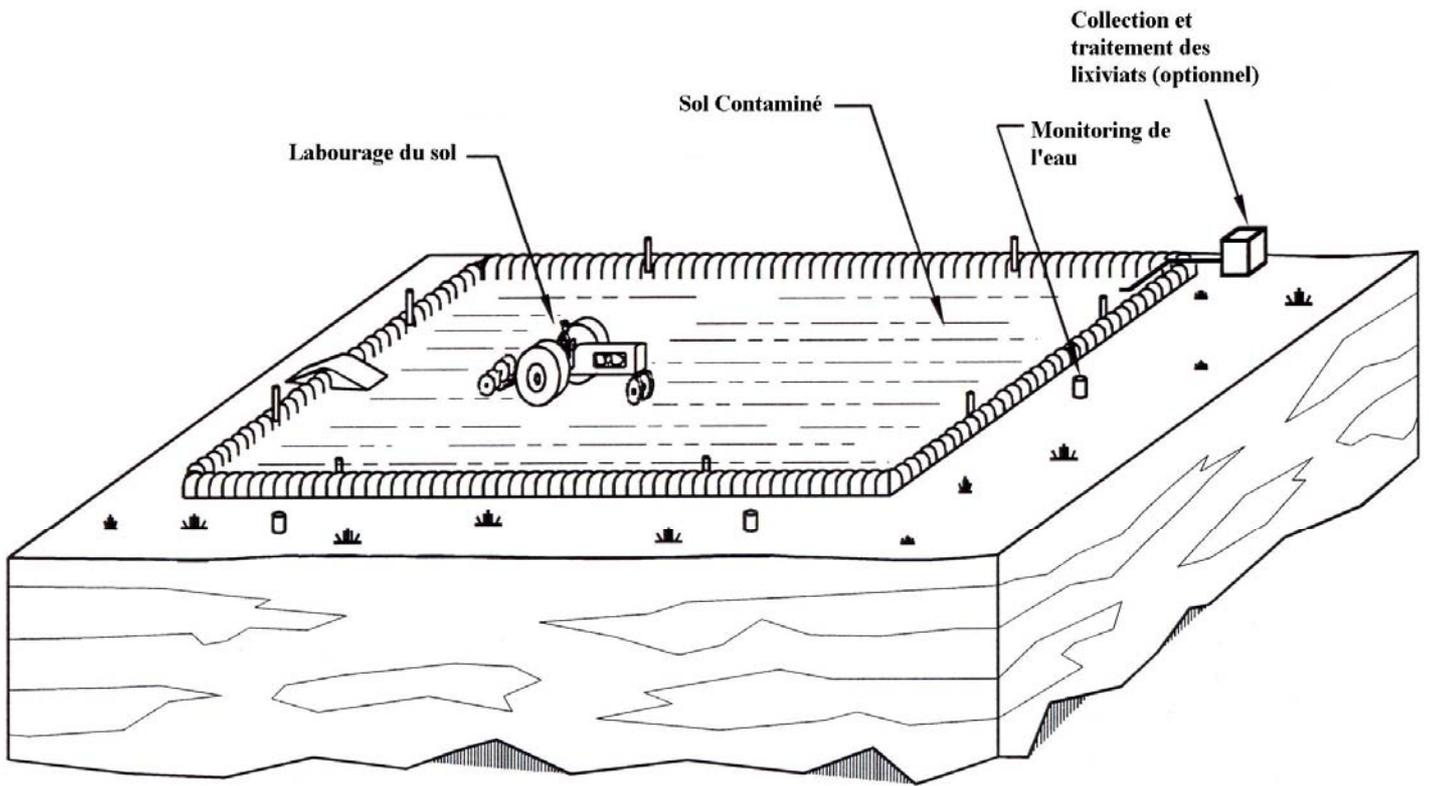
**Annexe 22 : Corrélation entre les concentrations de DDT-total dans les oeufs exprimées en produit brut et en matière grasse**



**Annexe 23 : Corrélation entre les concentrations de HCH-total dans les oeufs exprimées en produit brut et en matière grasse**



**Annexe 24 : Corrélation entre les concentrations de HCB dans les oeufs exprimées en produit brut et en matière grasse**



**Annexe 25 : Landfarming classique**

## **VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



- 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
- Agarwal, H.C., Singh, D.K., Sharma, V.B., (1994). Persistence and binding of p,p'-DDE in soil. *Journal of environmental science and health, part B* 29: 87-96
- 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
- AMAP, (1998). AMAP assessment report: Arctic pollution issues. Arctic monitoring and assessment programme (AMAP), Oslo, Norway. 859, ISBN 82-7655-061-4
- Andreu, V. and Pico, Y., (2004). Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends of analytical chemistry* 23 (10-11): 772-789
- ATDSR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2002). Toxicological profile for DDT, DDE, and DDD. US department of Health and Human Services, Atlanta, GA, p.2
- Axenfeld, F., Pacyna, J.M., Duiser, J., Munch, J., Veldt, C., (1992). Test emissions databases for the trace elements (As, Cd, Hg, Pb, Zn) and special organic compounds (lindane, HCB, PCB, PAH) from air pollution modelling in Europe. Umweltbundesamt Berlin, Report UBA-FB 104 02 558
- Ayas, Z., Ekmekci, G., Ozmen, M., Yerli, S.V., (2007). Histopathological changes in the livers and kidneys of fish in Sariyar reservoir, Turkey. *Environmental toxicology and pharmacology* 23: 242-249
- Aydin, A. and Yurdin, T., (1999). Residues of organochlorine pesticides in water sources of Istanbul. *Water, air and soil pollution* 111: 385-398
- 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
- Bailey, R.E., (2001). Global hexachlorobenzene emissions. *Chemosphere*, 43: 167-182
- Banerjee, B.D., Zaidi, S.S.A., Pasha, S.T., Rawak, D.S., Koner, B.C., Hussain, Q.Z., (1997). Levels of HCH residues in human milk samples from Delhi, India. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 59: 403-406
- Barber, J.L., (2005). Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes: a review. *Science of the total environment*, 349: 1-44
- Barriada-Pereira, M., Gonzalez-Castro, M.J., Muniategui-Lorenzo, S., Polze-Mahia, P., Prada-Rodriguez, D., Fernandez-Fernandez, E., (2005). Organochlorine pesticides accumulation and degradation products in vegetation samples of a contaminated area in Galicia (NW Spain). *Chemosphere* 58: 1571-1578

Barrie, L.A., Gregor, D., Hargrave, B., Lake, R., Muir, D., Shearer, R., Tracey, B., Bidleman, T., (1992). Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. *Science of the total environment*, 122: 1-74

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

Beard, J., (2006). DDT and human health. *Science of the total environment* 355: 78-89

Bidleman, T.F. and Leone, A.D., (2004). Soil-air exchange of organochlorine pesticides on the southern United States. *Environmental pollution* 128: 49-57

Binelli, A. and Provini, A., (2003). DDT still a problem in developed countries: the heavy pollution of Lake Maggiore. *Chemosphere* 52: 717-723

Binelli, A. and Provini, A., (2004). Risk for human health of some POPs due to fish from Lake Iseo. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 58: 139-145

Boul, H.L., (1994). DDT residues in the environment –a review with a New Zealand perspective. *New Zealand Journal of agricultural research*, 38: 257-277

Boul, H.L., (1995). DDT residues in the environment –a review with a New Zealand perspective. *New Zealand journal of agricultural research* 38: 257-277

Boul, H.L., Garnham, M.L., Hucker, D., Balrd, D., Aislabie, J., (1994). Influence of agricultural practices on the levels of DDT and its residues in soil. *Environmental science of technology* 28 (8): 1397-1402

Bradatan, M., Hura, C., Leanca, M., Palamaru, I., Rusu, L., (1997). Investigation of transfer of some chemical effluents from water to risk-fish. *Congrès des hygiénistes, épidémiologistes, microbiologistes et parasitologistes de la République de Moldavie, Chisinau, actes de congerès*, p. 58-59

Bradatan, M., Leanca, M., Iorga, I., Rusu, L., (1997). Pesticides contamination of the river Prut and the efficacy of adherent water station installations in holding of these effluents. *4ème Congrès des hygiénistes, épidémiologistes, microbiologistes et parasitologistes de la République de Moldavie, Chisinau, actes de congrès*, p. 13-15

Breivik, K., Pacyna, J.M., Munch, J., (1999). Use of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996. *The science of the total environment*, 239:151-163

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

Buser, H.R. and Muller, M.D., (1995). Isomer and enantioselective degradation of hexachlorocyclohexane isomers in sewage sludge under anaerobic conditions. *Environmental science of technology* 29: 664-672

Cadastrul funciar al Republicii Moldova la 1 ianuarie 2005, Chisinau, 2005

Calvet, R., Terce, M. and Arvieu, J.-C., (1980). Mise au point bibliographique - Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. I. – Description du phénomène d'adsorption. *Annales Agronomiques* 31 (1) : 33-62

Carrasco, M., Cunat, P., Martinez, M. and Primo, E., (1976) Contamination por plaguicidas de alimentos constituyentes de la dieta media espanola. *Pesticides monitoring journal* 10 : 18-23

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, 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

Chen, J.S. and Gao, J.Q., (1993). The Chinese total diet study in 1990 Part I. Chemical Contaminants. *Journal of hygienic research* 22: 1-20

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

Cheung, K.C., Leung, H.M., Kong, K.Y., Wong, M.H., (2007). Residual levels of DDT and PAHs in freshwater and marine fish from Hong Kong markets and their risk assessment. *Chemosphere* 66: 460-468

Chevreuril, M., Garmouma, M., Teil, M.J., Chesterikoff, A., (1996). Occurrence of organochlorine (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from the urban and rural stations of the Paris area. *Science of total environment* 182: 25-37

Cocco, P., Blair, A., Congia, P., Saba, G., Ecça, A.R., Palmas, C., (1997). Long term health effects of the occupational exposure to DDT. *Annals of the New York Academy of Science* 837: 246-256

Cocco, P., Kazerouni, N., Zahm, S.H., (2000). Cancer mortality and environmental exposure to DDE in United States. *Environmental health perspective* 108: 1-4

Concalves, C., Alpendurada, M.F., (2005). Assessment of pesticide contamination in soil samples from an intensive horticulture area, using ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 65: 1179-1189

Conte, E., Milani, R., Morali, G., Abballe, F., (1997). Comparison between accelerated solvent extraction and traditional extraction methods for the analysis of the herbicide diflunican in soil. *Journal of chromatography A* 765: 121-125

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

Conelius, P.E. (1970). Pesticides residues in total diet samples (V). *Pesticide monitoring* 4: 89-96

Corona-Cruz, A., Gold-Bouchot, M., Gutierrez-Rojas, O., Monroy-Hermosillo, E., (1999). Anaerobic-aerobic biodegradation of DDT in soils. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 63: 219-225

Courtney, K.D., (1979). Hexachlorobenzene (HCB): A review. *Environmental Research*, 2 : 225-266

Cousins, I.T., Bondi, G., Jones, K.C., (1999). Measuring and modeling the vertical distribution of semivolatile organic compounds in soils. I: PCB and PAH soil core data. *Chemosphere* 39: 2507-2518

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

Covaci, A., Gheorghe, A., Hulea, O., Schepens, P., (2006). Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania. *Environmental pollution* 140: 136-149.

Dalla Villa, R., Carvalho Dores, E.F.G., Carbo, L., Ferreira Cunha, M.L., (2006). Dissipation of DDT in a heavily contaminated soil in Mato Grosso, Brasil. *Chemosphere* 64: 549-554

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

Demchenko, V.F., Zaets, E.R., Eampeka, E.G., Zhabchenko, E.A., Demcheko, P.I., (1989). The content of some important environmental pollutants in biological milieu of practically normal pregnant women. (in ukrainian). In: *Actual problems of ecohygiene and toxicology*, p. 83-86

Denis-Lampereur, J., (1989). Un conteneur de lindane dans la mer : moins grave que 300 dans les champs. *Sciences et vie*, 860 : 107-110

Déoux, S. and Déoux, P., (1998). *L'écologie, c'est la santé*. 5<sup>ème</sup> tirage. Edition Frison-Roche. p.272-277

Diaconu, R., Vasilov, M., Diaconu, D., Navrotescu, T., Palamaru, I., (2003). Poluarea mediului cu compusi organici persistenti. Masuri pentru prevenirea imbolnavirilor si ameliorarea sanatatii populatiei. Matrialele congresului V al igienistilor, epidemilogilor si microbiologilor din Republica Moldova. p. 85-90

Dick, G., L., Heenan, M.P., Love, J.L., Udy, P.B., Davidson, F., (1978). Survey of trace elements and pesticides residues in the New Zealand diet. 1. Trace elements content. New Zealand journal of science 21: 71-76

Discalenco, (1972). Rapport scientifico-recherche sur le sujet: « Importance hygiénique de l'accumulation des pesticides dans différentes matrices ». Chisinau, Ministère de la Santé de R.S.S.M.

Dobrovolskii, G.V., Grishina, L.A., (1985). Protection des sols. Moskva. p. 224 (en langue russe).

Duchaufour, Ph., (1988). Pédologie. Ouvrage, Masson, p.33-50

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

Duggan, R.E., and Corneliussen, P.E., (1972). Dietary intake of pesticides chemicals in the United States (III) June 1968-April 1970. Pesticides monitoring journal 5:331-337

Dumitrachi, S., Telniceanu, A., (1997). Organochlorine pesticides contents in cow's and human milk. Congrès des hygiénistes, épidémiologistes, microbiologistes et parasitologistes de la République de Moldavie, Chisinau, acte de congrès, p. 176-177

Dutta, M. et Schafer, K.S., (2003). International POPs Elimination Network, Lindane, Answers to common questions

ECDIN, (1998). Environmental chemicals data information network. Database. Joint Research Centre, Ispra

Erdogrul, O., Covaci, A., Kurtul, N., Schepens, P., (2004). Levels of organohalogenated persistent pollutants in human milk Kahramanmaras region, Turkey. Environmental international 30: 659-666

Fabre, B., Roth, E., Heintz, V., (2005). Les isomères de l'hexachlorohexane. ADEME

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

FAO, (1960). FAO annual production statistics. Rome, Italy: Food and Agriculture Organisation; 1954-1960

Faraday, M., (1825). On new compounds of carbon and hydrogen, and on certain other products obtained during the decomposition of oil by heat, philosophical transactions of the royal society of London. p.440-466

- Fatherpure, B.Z., Tiedje, J.M., Boyd, S.A., (1988). Reductive dechlorination of hexachlorobenzene to tri- and dichlorobenzene in anaerobic sewage sludge. *Applied to environmental microbiology* 54 (2): 327-330
- Fedorov, L.A., (1999). Persistent organic chemicals in the former Soviet Union. *Environmental pollution*, 105: 283-287
- Ferrary M., (2003). Use of accelerated solvent extraction (ASE). For the analysis of organochlorine pesticide residues in soils. Thèse N°2794, Laussane, EPFL
- Ferreira, M., Antunes, P., Gil, O., Vale, C., Reis-Henriques, M.A., (2004). Organochlorine contaminants in flounder (*Platichthys flesus*) and mullet (*Mugil cephalus*) from Douro estuary, and their use as sentinel species for environmental monitoring. *Aquatic toxicology* 69: 347-357
- Foght, J., April, T., Biggar, K., Aislabie, J., (2001). Bioremediation of DDT-Contaminated Soils: A review. *Bioremediation Journal* 5(3): 225-246
- Food and Drug Administration, (FDA). Pesticides Analytical Manual”, Volume I, Methods which detect multiple residues, U.S. Department of Health and Human Services: Washington, DC, 1999
- 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
- Gan, J., Papiernik, S.K., Koskinen, W.C., Yates, S.R., (1999). Evaluation of Accelerated Solvent Extraction (ASE) for analysis of pesticides residues in soil. *Environmental science technology* 33: 3249-3253
- Garaba, V., Plesca, V., Isac, I., (2005). Les POP, l’environnement et la santé. *L’environnement* 1 (18) : 38-41 (en langue roumaine)
- Gartrell, M.J., Craun, J.C., Podrebarac, D.C., Gunderson, E.L., (1986). Pesticides, selected elements, and other chemicals in adult total diet samples, October 1980-March 1982. *Journal - Association of Official Analytical Chemists*. 69: 146-159
- Gaw, S.K., Wilkins, A.L., Kim, N.D., Palmer, G.T., Robison, P., (2006). Trace elements and  $\Sigma$ DDT concentrations in horticultural soils from the Tasman, Waikato and Auckland regions of New Zealand. *Science of the total environment* 355: 31-47
- Gestion des sites (potentiellement) pollués, (2002). Annexe 14 : Fiches d’évaluation simplifiée des risques. BRGM.
- Gfrerer, M., Chen, S., Lankmayr, E.P., Quan, X., Yang, F., (2004). Comparison of different extraction techniques for the determination of chlorinated pesticides in animal feed. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378(7): 1618-2642
- Gladen, B.C., Monaghan, S.C., Lukyanova, E.M., Hulchiy, O.P., Shkyryak-Nyzhnyk, Z.A., Sericano, J.L., Little, R.E., (1999). Organochlorines in breast milk from two cities in Ukraine. *Environmental health perspectives* 107: 459-462

- Global Report, (2003). Regionally based assessment of persistent toxic substances, UNEP
- Goncha-Grana, E., Carou-Turnes, M. I. et al., (2006). Evaluation of HCH isomers and metabolites in soils, leachates, river water and sediments of a highly contaminated area. *Chemosphere* 64(4):588-595
- Gong, Z.M., Tao, S., Dawson, R., Cui, Y.H., Cao, J., Liu, W.X., Li, B.G., Shen, W.R., Qing, B.P., Sun, R., (2004). Level and distribution of DDT in surface soils from Tianjin, *Chemosphere* 54: 1247-1253
- Goring, C.A.I., Hamaker, J.W., (1972). *Organic chemicals in the soil environment*, Vol. I. Edition Marcel Dekker Inc., New York, p.611
- Gretch, F.M., Rosen, J.D., (1984). Automated sample clean-up for pesticide multiresidue analysis. Part II: design and evaluation of column chromatography module. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists (J.A.O.A.C.)* 67(4): 783-789
- Guenzi, W.D., (1974). *Pesticides in soil and water*. Soil Science Society of America Journal Publisher, Madison, Wisconsin, USA. p. 562
- Guenzi, W.D. and Beard, W.E., (1976). DDT degradation in flooded soil as related to temperature. *Journal of environmental quality* 5: 391-394
- Gupta, S.K., Veghese, B., Chatterjee, S.K., Kashyap, S.K., (1982). Organochlorine insecticides residues in evoked meal samples in India. *Pesticides* 16: 8-9
- Guzzella, L., C., Roscioli, C., Vigano, L., Saha, M., Sarkar, S.K., Bhattacharya, A., (2005). Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB and BCP and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India. *Environmental International* 31: 523-534
- Harmsen, J., (1991). Possibilities and limitations of landfarming for cleaning contaminated soils. In: Olfenbittel, R.F.H. (Ed), *on site remediation process for xenobiotic and hydrocarbons treatment*. Butterworth-Hetmann, Stoneham, MA, p. 255-272
- Hayes, W.J., Laws, E.R., (1991). *Handbook of Pesticide Toxicology*. Volume 1, Academic Press, p. 245
- Hayes, W.J., (1992). *Pesticides studied in man*. Baltimore London: Williams and Wilkins, ISBN 0-683-03896-6
- Hitch, R.K., Day, H.R., (1992). Unusual persistence of DDT in some western USA soils. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 5: 277-280
- Hitch, R.K., Day, H.R., (1992). Unusual persistence of DDT in some western USA soils. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 48: 259-264
- Holmetskii, A.M., Mereniuk, G.V., Timchenko, L.A., (1977). Pollution des sols moldaves par des pesticides et leur toxicité par rapport aux microorganismes pathogènes. Etude et exploitation des sols de la Moldova. Chisinau, p. 5-59, (en langue russe)

Hardie, D.W.S., (1964). Benzene hexachloride, *Encyclopaedia of Chemical Technology*, Volume 5, 2<sup>nd</sup>, New York, John Wiley & Sons, p. 267-281

Hong, Z., Yonglong, L., Tieyu, W., Yajuan, S., (2004). Accumulation features of organochlorine pesticide residues in soils around Beijing Guanting Reservoir. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 72: 954-961

Hura, C. and Leanca, M., (1997). The presence of pesticides residues in foods –risk factor for health. *Congrès des hygiénistes, épidémiologistes, microbiologistes et parasitologistes de la République de Moldavie, Chisinau, actes de congrès*, p. 178-179

Hura, C., Leanca, M., Rusu, L., Hura, B.A., (1999). Risk assessment of pollution with pesticides in food in the Eastern Romania areas (1996-1997). *Toxicology letters* 107: 103-107

IARC, (1974). International agency for research on cancer monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man. Some organochlorine pesticides.vol. 5, Lyon

Jantunen, L.M.M. and Bidleman, T.F., (1998). Organochlorine pesticides and enantiomers of chiral pesticides in arctic ocean water. *Archives of environmental contamination toxicology* 35: 218-228

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

Juc, L., Stratulat, T.G., Bouvet, Y., Ungureanu, D., Volneanschi, A., (2007). Quelques aspects de la pollution des sols en République de Moldova. *Mediul Ambient* 1(31) : 9-17

Kan, C.A., Tuinstra, G.M., (1976). Accumulation and excretion of certain organochlorine insecticides in broiler breeder hens. *Journal of agriculture food and chemistry*, 24 (4): 775-778

Kan, C.A., Jonker-den Rooyen, J.C., (1978). Second cycle effects of a mixture of organochlorine insecticides on broiler breeder hens. *Journal of agriculture food and chemistry*, 26 (2): 470-472

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

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

Kagan, Y.S., (1981). *Toxicologie Générale*, Kiev, URSS. Zdorovye, (en langue russe)

Kannan, K., Battula, S., Loganathan, B.G., Hong, C.S., Lam, W.H., Villeneuve, D.L., Sajwan, K., Giesy, J.P., Aldous, K.M., (2003). Trace organic contaminants, including toxaphene and trifluralin, in cotton field soils from Georgia and South Carolina, U.S.A. *Archives of environmental contamination and toxicology* 45: 30-36

Kalbitz, K., Popp, P., Geyer, W., Hanschmann, G., (1997).  $\beta$ -HCH mobilisation in polluted wetland soils as influenced by dissolved organic matter. *Science of total environment* 204: 37-48

Kaloyanova, F.P., El Batawi, M.A., (1991). *Human Toxicology of Pesticides*. CRC Press

Katayama, A., Masumura, F. (1991). Photochemically enhanced microbial degradation of environmental pollutants. *Environmental science and technology* 61: 1329-1333

Katayama, A., Fijimuran Y., and Kuxatsuka, S., (1993). Microbial degradation of DDT at extremely low concentrations. *Pesticide Science* 18: 353-359;

Khan, S.U., (1972). Adsorption of pesticides by humic substances. A review. *Environmental letters* 3: 1-12

Khim, J.S., Lee, T., Kannan, K., Villeneuve, D.L., Giesy, J.P., Koh, C.H., (2001). Trace organic contaminants in sediment and water from Ulsan Bay and its vicinity, Korea. *Archives of environmental contamination toxicology* 40: 141-150

Kishimba, M.A., Henry, L., Mwevura, H., Mmochi, A.J., Mihale, M., Hellar, H., (2004). The status of pesticide pollution in Tanzania. *Talanta* 64: 48-53

Krieger, R.I., (2001). *Handbook of pesticide toxicology*; 2<sup>nd</sup> edition. Academic Press. p.727-871

Kuritz, T., Wolk, C.P., (1995). Use of filamentous cyanobacteria for biodegradation of organic pollutants. *Applied environmental microbiology* 61:234-238

Kutz, F.W., Wood, P.H., Bottimore, D.P., (1991) Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenils in human adipose tissue. *Reviews of environmental contamination and toxicology* 120:1-82

Lammel, G., Ghim, Y-S., Grados, A., Gao, H., Hühnerfuss, H., Lohmann, R., (2007). Levels of persistent pollutants in air in China and over the Yellow Sea. *Atmospheric environment* 41: 452-464

Lane, D.A., Johnson, N.D., Hanely, M.J., et al., (1992). Gas-and particle-phase concentrations of alpha-hexachlorocyclohexane, gamma-hexachlorocyclohexane, and hexachlorobenzene in Ontario air. *Environmental science technology* 26(1): 126-133

Lang, Y.H., Cao, Z.M., Jiang, X., (2005). Prediction of solvents extraction-the organochlorine pesticides in soil using solubility parameter. *Talanta* 66: 249-252

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

- Lederman, S.A., (1995). Environmental contaminants in breast milk from the central Asian Republics. *Reproductive toxicology* 10 (2): 93-104
- Lee, K.T., Tanabe, S., Koh, C.H., (2001). Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi bay and nearby areas, Korea. *Environmental pollution* 114: 207-213
- Li, J., Zhang, G., Qi, S., Li, X., Peng, X., (2006). Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China. *Science of the total environment* 372: 215-224
- Li, Y.F., (1999). Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948-1997. *The science of the total environment* 232: 121-158
- 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
- Li, Y.F., MacDonald, R., (2005). Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of the total environment*
- Li, Y.F., McMillan, A., Scholtz, M.T., (1996). Global HCH usage with 1°X1° longitude/latitude resolution. *Environmental science and technology* 30, 3525-3533.
- 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
- Libershtein, I.I., (1973). Les herbicides sur les cultures de champs moldaves. Kishivev. p. 295 (en langue russe)
- Lichtenstein, E.P., (1959). Adsorption of some chlorinated hydrocarbon insecticides from soils into various crops. *Journal of agriculture, food and chemistry* 7: 430-433
- Line, M.A., Garland, C.D., Crowley, M., (1996). Evaluation of landfarm remediation of hydrocarbon contaminated soil at the Inveresk railway yard, Launceston, Australia. *Waste management* 16 (7): 567-570
- 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
- Lutter, C., Iyengar, R., Barnes, T., Kazbekova, G., Scharmanov, T., (1998). Breast milk contamination in Kazakhstan: implications for infant feeding. *Chemosphere* 38 : 1761-1772
- Mackay, D., Fraser, A., (2000). Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. *Environmental pollution* 110: 375-391

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., (1997). Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties of Environmental Fate of Organic Chemicals. Vol. V, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Magill, F.N., (1995). Great Events from History II: Ecology and Environment Series. The United States Bans DDT. Vol.3, Salem Press, Pasadena, CA

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

Mansour, S., A., (2004). Pesticides exposure-Egyptian scene. Toxicology, 198 :91-115

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

Marin, J.A., Hernandez, T., Garcia, C. (2005). Bioremediation of oil refinery sludge by landfarming in semiarid conditions: Influence of soil microbial activity. Environmental research, 98: 185-195

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

Matsumura, F., (1975). Toxicology of insecticides. Plenum Press. New York

McEwen, F.L., Stephenson, G.R., (1979). The use and significance of pesticides in the environment. John Wiley & Sons; New York

McLeod, H.A., Smith, D.C., Bluman, N., (1980). Pesticide residues in the total diet in Canada, V: 1976-1978. Journal of food safety 2: 141-146

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

Metcalf, R.L., (1955) Organic Insecticides, Their Chemistry and Mode of Action; Interscience: New York

Middeldorp, P.J.M., Jaspers, M., Zhender, A.J.B., Schraa, G., (1996). Biotransformation of  $\alpha$ -;  $\beta$ -;  $\gamma$ - and o-hexachlorocyclohexane under mutagenic conditions. Environmental science technology 35: 1989-1995

Miglioranza, K.S.B., Aizpun de Moreno, J.E., Osterrieth, M.L., Escalante, A.H., (1999). Fate of organochlorine pesticides in soils and terrestrial biota of « Los Padres » pond watershed, Argentina. Environmental pollution, 105: 91-99

Miroux, I., (1985). „Devenir des pesticides dans l'environnement aspect écotoxicologique”. Thèse, Université de Lille II

Moilanen, R., Pyysalo, H., Kumpulainen, J., (1986). Average total dietary intakes of organochlorine compounds from the Finnish diet. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 182: 484-488

- Mukherjee, I., Gopal, M., (1996). Chromatographic techniques in the analysis of organochlorine pesticide residues. A review. *Journal of chromatography A* 754: 33-42
- Nakagawa, R., Hirakawa, H. and Hori, T., (1995). Estimation of 1992-1993 dietary intake of organochlorine and organophosphorus pesticides in Fukuoka, Japan, *Journal AOAC International* 78: 921-929
- Nakata, H., Kawazoc, M., Arizono, K., Abe, S., Kitano, T., Shuimada, H., Li, W., Ding, X., (2002). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl residues in foodstuffs and human tissues from China: status of contamination, historical trend, and human dietary exposure. *Archives of environmental contamination toxicology* 43: 473-480
- Nash, R.G., Woolson, E.A., (1967). Persistence of chlorinated hydrocarbon insecticides in soils. *Science* 157: 924-927
- Nawab, A., Aleem, A., Malik, A., (2003). Determination of organochlorine pesticides in agricultural soils with special reference to  $\gamma$ -HCH degradation by *Pseudomonas* strains. *Bioresource technology* 88: 41-46
- NF 12393 Aliment non-gras : Méthodes multirésidues de détermination par chromatographie en phase gazeuse de résidus de pesticides ; partie 1-4
- NF 1528 Aliment gras : « Dosage des pesticides organochlorés et des biphényles polychlorés » ; partie 1-4
- NF ISO10382 Qualité des sols : « Dosage des pesticides organochlorés et des biphényles polychlorés »
- NF ISO 10381-1 Qualité du sol – Echantillonnage : lignes directrices pour l'établissement des programmes d'échantillonnage
- NF ISO 10381-2 Qualité du sol – Echantillonnage : lignes directrices pour les techniques d'échantillonnage
- Ngabe, B., Bidleman, T.F., (2006). DDT concentrations in soils of Brazzaville, Congo. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 76: 697-704
- NHMRC, (1981). Market basket (noxious substances) survey on food. Report on national health and medical research council. Australian government publishing service, Canberra.
- OMS, (1962). Rapport technique Nr 227; La toxicité des pesticides pour l'homme. 6p.
- Pazou, A.E.Y., Lalèyè, Ph., Boko, M., van Gestel, C.A.M., Ahisou, H., Akpona, S., van Hattum, B., Swart, K., van Straalen, N.M., (2006). Contamination of fish by organochlorine pesticide residues in the Ouémé River catchment in the Republic of Bénin. *Environmental international* 32: 594-599
- Perrugini, M., Cavaliere, M., Giammarino, A., Mazzone, P., Olivieri, V., Amorena, M., (2004). Levels of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in some edible marine organisms from Central Adriatic Sea. *Chemosphere* 57: 391-400

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

Polder, A., Odland, J.O., Tkachev, A., Foreid, S., Savinova, T.N., (2003). Geographic variation of chlorinated pesticides, toxaphene and PCB in human milk from sub arctic and arctic locations of Russia. *The science of the total environment* 306: 179-195

Pope, D.F., Matthews, J.E., (1993). Bioremediation using the land treatment concept. USEPA/600/R6-93/164. Robert S. Kerr, Environmental Research Laboratory. US Environmental Protection Agency, Ada

Projet GEF, 2005. Evaluation de l'enquête sociale en République de Moldova

Ramade, F., (1995). *Eléments d'écologie appliquée*. 5<sup>ème</sup> édition. Ediscience international. p.193-230

Raport National, 2003. Starea mediului inconjurator in Republica Moldova. p.55-57

Raport National, 2005. Implementation de la convention de Stockholm en Moldavie

Regnault-Roger, C., Fabre, G., Philogène, J.R., (2005). Enjeux phytosanitaires pour l'agriculture et l'environnement

Rippen, G., Frank, R., (1986). Estimation of hexachlorobenzene pathways from the technosphere into the environment. In: Morris, C.R., Cabral, J.P.R., editors. *Hexachlorobenzene: Proceedings of an international symposium*, vol. 77. IARC Sci Publ; p. 45-52. Lyon

Sahu, S.K., Patnaik, K.K., Sharmila, M. and Sethunathan, N., (1990). Degradation of alpha-, beta-, and gamma-hexachlorocyclohexane by a soil bacterium under aerobic conditions. *Applied environmental microbiology* 56: 3620-3622

Sankar, T.V., Zynudheen, A.A., Anandan, R., Viswanathan Nair, P.G., (2006). Distribution of organochlorine pesticides and heavy metal residues in fish and shellfish from Calicut region, Kerala, India. *Chemosphere* 62: 583-590

Santillo, D., Johnston, P., Tinger, R., (1997). A catalogue of gross contaminations. Organochlorine production and exposure in India. *Pesticide news* 36: 4-6

Schechter, A., Frst, P., Frst, C., Groebel, W., Kolesnikov, S., Savchenkov, M., Beim, A., Boldonov, A., Trubitsum, E., Vlasov, B., (1990). Levels of dioxins, dibenzofurans and other chlorinated xenobiotics in human milk from the Soviet Union. *Chemosphere* 20: 927-934

Scheyer, A., Graeff, C., Morville, S., Mirabel, Ph., Millet, M., (2005). Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere* 58: 1517-1524

Schoula, R., Hajslova, J., Poustka, J., Holadova, K., Vizek, V., (1996). Occurrence of persistent organochlorine contaminants in human milk collected in several regions of Czech Republic. *Chemosphere* 33 (8): 1485-1494

Schwesig, D., Göttlein, A., Haumaier, L., Blasek, R., Ilgen, G., (1999). Soil organic matter extraction using water at high temperature and elevated pressure (ASE) as compared to conventional methods. *International journal of environmental analytical chemistry* 73 (4): 253-268

Shi, Y., Meng, F., Guo, F., Lu, Y., Wang, T., Zhang, H., (2005). Residues of chlorinated pesticides in agricultural soils of Beijing, China. *Archives of environmental contamination and toxicology* 49: 37-44

Schmitt, C.J., Hinch, J.E., Blazer, V.S., Denslow, N.D., Dethloff, G.M., Bartish, T.M., Coyle, J.J., Tillitt, D.E., (2005). Environmental contaminants and biomarker responses in fish from the Rio Grande and its U.S. tributaries: spatial and temporal trends. *Science of the total environment* 350: 161-193

Singh, P.P., Chawla, R.P., (1988). Insecticides residues in the total diet samples in Punjab, India. *Science of the total environment* 76: 139-146

Singh, K.P., Malik, A., Sinha, S., (2005). Persistent organochlorine pesticide residue in soil and surface water of northern Indo-Gangetic alluvial plains. *Environmental monitoring and assessment* 125: 147-155

Smith, A.G., (1991). Chlorinated hydrocarbon insecticides. In: *Handbook of Pesticides Toxicology*. San Diego/New York: Academic Press Inc., 731-915 p.

Spark, K.M., Swift, R.S., (2002). Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *The science of the total environment* 298: 147-161

Spencer, W.F., Cliath, M.M., Farmer, W.J., Shepherd, R.A., (1974). Volatility of DDT residue in soil as affected by flooding and organic matter applications. *Journal of environmental quality* 3: 126-129

Stalling, D.L., Tindle, R.C., Johnson, J.L., (1972). Clean up of pesticide and PCBs residues in fish extracts by gel permeation chromatographic. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists (J.A.O.A.C.)*, 55: 28-32

Stasiev, Gh., Grigheli, Gh., Nedelcov, S., Statiev, St., (2005). Substante chimice periculoase, *Natura*; N4 (157), (en langue roumaine)

Steinwede, P., (1995). Development of a computer system to assess remediation technologies and develop expenditure scenarios for contaminated sites. In: *Waste management institute New Zealand incorporated. Proceedings of the 7<sup>th</sup> annual conference and exhibition*, p. 221-232, Auckland, New Zealand

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

Stoleru, I., (1990). *Aplicarea agrochimicelor, situatia ecologica si sanatatea omului*, Chisinau, p. 2-24

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

Subba-Rao, R.V., 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;

Svobodova, Z., Zlabek, V., Randak, T., Machova, J., Kolarova, J., Hajslova, J., Suchan, P., (2003). Profiles of persistent organochlorine pollutants (POPs) in tissues of marketable common carp and in bottom sediments of selected ponds of South and West Bohemia. *Acta veterinaria Brno* 72: 295-309

Szeto, S.Y., Price, P.M., (1991). Persistence of pesticide residues in mineral and organic soils in the Frazer valley of British Columbia. *Journal of agricultural and food chemistry* 39: 1679-1684

Tarita, A., (1998). Distribution des substances organo-halogénés et des métaux lourds dans les sols de la République de Moldova. Thèse. Chisinau

Tao, S., Guo, L.D., Wang, X.L., Liu, W.X., Ju, T.Z., Dawson, R., Cao, J., Xu, F.L., Li, B.G., (2004). Use of sequential ASE extraction to evaluate the bioavailability of DDT and its metabolites to wheat roots in soils with various organic carbon contents. *The science of the Total Environment* 320: 1-9

Teil, M., -J., Blanchard, M., Chevreuil, M., (2004). Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in northern France. *Chemosphere* 55: 501-514

Tieyu, W., Yonlong, L., Hong, Z., Yajuan, S., (2005). Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China. *Environmental international* 31: 813-821

Tincknell, R.C., (1980). Pesticides: an industry view of safety. *Pesticide Information* 6: 22-25  
Tsviliovskii, V.I., Melniciuc, S.D., Lohanska, V.I., (2004). Monitoring hlororganicheskikh pestitsidov u proridnii ta pitanii vodi M. Kieva. Conference scientifique: Chistota dovkillia v nashemu misti. Acte de congres (en ukrainien): p : 109-110

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

Turusov, V., Rakitsky, V., Tomatis, L., (2002). Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT): Ubiquity, Persistence, and Risks. *Environmental health perspectives*, 110: 125-128

UNEP (2003). Regionally based assessment of persistent toxic substances. Global Report. UNEP Chemicals, Geneva, p. 29

UNEP, (1995). Towards global action. International experts meeting on persistent organic pollutants. Meeting Background Report. Vancouver, Canada, June 4-8

- Urieta, I., Jalon, M., Eguileor, I., (1990). Food surveillance in the Basque Country (Spain). Estimation of the dietary intake of organochlorine pesticides, heavy metals, arsenic, aflatoxin M1, iron and zinc through the Total Diet Study, 1990-1991. Food additional contamination 13: 29-52
- Ursu, A.F., Krupenikov, U.A., Baltyanskii, D.M., (1984). Les sols de Moldavie Kishinev, v1, p. 44-50(en langue russe)
- Ursu A. F. et Sinkevich Z. A., (1988). Protection de sols, Chisinau, p45 (en langue russe)
- Vandenburg, H.J., Clifford, A.A., Bartle, K.D., Carlson, R.E., Carroll, J., Newton, I.D., (1999). A simple solvent selection method for accelerated solvent extraction of additives from polymers. Analyst 124: 1707-1710
- Vasilescu, M., (1997). Water pollution by pesticides (1988-1996). (1997). Congrès des hygiénistes, épidémiologistes, microbiologistes et parasitologistes de la République de Moldavie, Chisinau, actes de congres, p. 51-52
- Vasseur, P. and Cossu-Leguille, C., (2006). Linking molecular interactions to consequent effects of persistent organic pollutants (POPs) upon populations. Chemosphere 62: 1033-1042
- Vaz, R., (1995). Average Swedish dietary intake of organochlorine contaminants via foods of animal origin and their relation to levels in human milk, 1075-1990. Food addit contam 12: 543-558
- Venant, A., Cumont, G., Richou Bac, L., (1984). Détermination des résidus de composés organochlorés dans les produits laitiers par chromatographie d'exclusion. Analysis, 12 (5) : 266-268
- Voldner, E.C., Li, Y.F., (1995). Global usage of selected persistent organochlorines. Science of the total environment 160/161: 201-210
- Von Eichler, D., (1983) Physikochemische eigenschaften verhalten und analytic der HCH-isomeren (in German). Hexachlorocyclohexan als schadstoff in lebensmitteln. Deutsche forschungsgemeinschaft. Weinheim: Verlag Chemie
- Vronskih, M.D., (1978). La protection chimique des plantes en République Soviétique Socialistes Moldave et ces quelques particularités en relation avec l'intensification des cultures. Les questions de l'intensification chimiques en RSSM. Stiinta, Chisinau p. 73-89 (en langue russe)
- Vronskii, K.K., (1973). La distribution et la dynamique des résidus de DDT et  $\gamma$ -HCH dans les sols. Puchino-na-Oke, URSS. Ouvrage. Comportement, transformation et analyse de pesticides et de ces métabolites dans les sols. p. 59-63 (en langue russe)
- Vronskii, K.K., Makovskii, V.I., (1979). Utilisation des pesticides et la protection de l'environnement. Kiev, URSS (en langue russe)

Waliszewski, S.M., Pardo, 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

Walker, K., (1999). Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorohexanes in the environment. *Environmental science and technology* 33:4373-4377

Wang, X., Piao, X., Chen, J., Hu, J., Xu, F., Tao, S., (2006). Organochlorine pesticides in soil profiles from Tiajin, China. *Chemosphere* 64(9): 1514-1520

Wang, X.T., Chu, S.G., XU, X.B., (2003). Organochlorine pesticide residues in water from Guanting reservoir and Yongding River, China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 70: 351-354

Ware, G.W., (1991). *Fundamental of pesticides. A self-instruction guide.* 3<sup>rd</sup> edition. Thomson Publishing, Fresno, Canada

Westberg, H., Selden, A., (1994). Organohalogen compounds. p.355-358

Wilkinson, C.F., (1991). The health significance of pesticide residue in food and water. *Pesticide Outlook* 2: 27-32

Willet, K.L., Ulrich, E.M., Hites, R.A., (1998). Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environmental science and technology* 32: 2197-2207

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

World Health Organisation (WHO), (1989). DDT and its derivatives. *Environmental Health Criteria*, 83, Geneve :89-100

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

Yamaguchi, N., Gazzard, D., Scholey, G., Macdonald, D.W., (2003). Concentrations and hazard assessment of PCBs, organochlorine pesticides and mercury in fish species from the upper Thames: River pollution and its potential effects on top predators. *Chemosphere* 50: 265-273

Yang, R.Q., Lv, A.H., Shi, J.B., Jiang, G.B., (2005). The levels of distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from Haihe River, China. *Chemosphere* 61: 347-354

Yao, Y., Tuduri, L., Harner, T., Blanchard, P., Waite, D., Possant, L., Murphy, C., Belzer, W., Aulagnier, F., Li, Y-F, sverko, E., (2006). Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. *Atmospheric environment* 40: 4339-4351

Yehouenou, E., Pazou, A., Laèyè, Ph., Boko, M., Van Gestel, C.A.M., Ahisou, H., Akpona, S., Van Hattum, B., Swart, K., Van Straalen, N.M., (2006). Contamination of fish by

pesticides residues in the Ouémé River catchment in the Republic of Bénin. *Environment international* 32: 594-599

Younes, M., Galal-Gorchev, H., (2000). Pesticides in drinking water – a case study. *Food and chemical toxicology* 38: S87-S90

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

Zeidler, O., (1873). Beitrag zur Kenntniss der Verbindungen zwisschen Aldehyden und aromatischer Kohlenwasserstoffen. Inaugural Dissertation der Philosophen-facultat der Universitat-Strasbourg, Wien

Zhang, H.B., Luo, Y.M., Zhao, Q.C., Wong, M.H., Zhang, G.L., (2005). Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils. *Chemosphere* 63 (4): 633-641

Zhliudov, A.V., Headley, J.V., Pavlov, D.F., Robarts, D.R., Korotova, L.G., Vinnikov, Y.Y., Zhliudova, O.V., (2000). Riverine fluxes of the persistent organochlorine pesticides hexachlorocyclohexane and DDT in the Russian Federation. *Chemosphere* 41: 829-841

Zhou, R., Zhu, L., Kong, Q., (2007). Persistent chlorinated pesticides in fish species from Qiantang River in East China. *Chemosphere* 68: 838-847

Zhu, Y., Liu, H., Xi, Z., Cheng, H., Xu, X., (2005). Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China. *Chemosphere* 60: 770-778

Zimnitsa, N.I., (1973). L'hygiène de l'utilisation de pesticides toxiques et la clinique des intoxications. Volume 9, p. 65-71

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

Sites internet:

[www.inchem.org](http://www.inchem.org) - consulté le 15.01.2006

[www.epa.gov/OUST/pub/tum\\_ch5.pdf](http://www.epa.gov/OUST/pub/tum_ch5.pdf) - consulté le 24.03.2007

[www.epa.org](http://www.epa.org) – consulté le 12.01.2006, 16.03.2006

## **VII. LISTE DES TABLEAUX, FIGURES ET ANNEXES**



Tableau 1 : Composition du DDT-technique (%) .....	10
Tableau 2 : Distribution de différents isomères dans la composition du HCH-technique (%)	12
Tableau 3 : Utilisation globale des pesticides organochlorés .....	15
Tableau 4 : Utilisation du $\gamma$ -HCH (tonnes) en Moldavie .....	18
Tableau 5: Utilisation des pesticides au plan mondial, ( $\text{kg}\cdot\text{an}^{-1}$ ) .....	18
Tableau 6 : Inventaire des pesticides.....	23
Tableau 7 : Rémanence des Pesticides Organochlorés .....	33
Tableau 8 : Effets des POC .....	43
Tableau 9: Toxicité aiguë des pesticides chlorés DL50 orale et dermale sur rat .....	44
Tableau 10 : Les Limites Maximales de Résidus, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).....	45
Tableau 11 : Le DDT et ses métabolites dans les sols de la source, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) .....	69
Tableau 12 : Le HCH, ses isomères et le HCB dans les sols de la source, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).....	69
Tableau 13 : Les teneurs du DDT-total dans les sols à côté de la source, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) .....	71
Tableau 14 : Les teneurs du HCH-total dans les sols à côté de la source, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).....	71
Tableau 15 : Le DDT et ses métabolites dans les sols agricoles, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).....	75
Tableau 16: Le HCH et ses isomères dans les sols agricoles, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).....	75
Tableau 17 : Les teneurs du DDT-total dans les sols agricoles, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) .....	76
Tableau 18 : Les teneurs du HCH-total dans les sols agricoles, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).....	76
Tableau 19 : Degré de métabolisation de POC dans les sols de la source, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) .....	81
Tableau 20 : Degré de métabolisation de POC dans les sols agricoles, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).....	81
Tableau 21 : Les teneurs de POC dans le profil d'un sol à côté de la source, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) .....	82
Tableau 22 : Les teneurs de POC dans le profil d'un sol agricole, ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).....	82
Tableau 23 : Classement des milieux .....	95
Tableau 24 : Détermination du DDT et ses métabolites dans les poissons, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB).....	97
Tableau 25 : Détermination de HCH, ses métabolites et HCB dans les poissons, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB).....	97
Tableau 26 : Concentrations des POC dans les poissons, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB).....	99
Tableau 27 : Pourcentage de matière grasse dans les poissons.....	103
Tableau 28 : Le DDT et ses isomères dans les produits agricoles et maraîchers, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) .....	107
Tableau 29 : Le HCH, ses isomères et le HCB dans les produits agricoles et maraîchers, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) .....	107
Tableau 30 : Le DDT-total dans les produits agricoles et maraîchers, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB).....	109
Tableau 31 : Le HCH-total et le HCB dans les produits agricoles et maraîchers, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB) .....	109
Tableau 32 : L'accumulation des POC dans les produits agricoles et maraîchers.....	113
Tableau 33 : Détermination de DDT et ses métabolites dans les crèmes, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB) .....	114
Tableau 34 : Détermination de HCH, ses isomères et de HCB dans les crèmes, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB) .....	114
Tableau 35 : Concentrations des POC dans les crèmes, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB) .....	116
Tableau 36 : Pourcentage de matière grasse dans les crèmes .....	118
Tableau 37 : Teneurs des POC en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MG .....	120
Tableau 38 : Détermination du DDT et ses métabolites dans les œufs, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB).....	121
Tableau 39 : Détermination du HCH, ses isomères et de HCB dans les œufs, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB).	121
Tableau 40 : Concentrations de POC dans les œufs, ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PB) .....	123
Tableau 41 : Pourcentage de la matière grasse dans les œufs.....	126
Tableau 42: Estimation de l'apport quotidien de pesticides en République de Moldavie .....	131
Tableau 43 : Estimation de l'apport quotidien de pesticides en République de Moldavie pendant 1965-1972, ( $\mu\text{g}\cdot\text{personne}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$ ).....	132
Tableau 44 : Les doses journalières des POC déterminées dans notre étude et	

les doses journalières admissibles de l’OMS, ( $\mu\text{g}\cdot\text{personne}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$ ).....	132
Tableau 45 : Les AQP dans d’autres pays du monde, ( $\mu\text{g}\cdot\text{personne}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$ ) .....	133
Tableau 46 : Décomposition du DDT et du HCH par les microorganismes.....	138
Tableau 47 : Caractéristique du sol agricole de village Gratiesti.....	140
Tableau 48 : Résultats d’analyse microbiologique du sol de village Gratiesti .....	141

Figure 1 : DDT et ses métabolites .....	11
Figure 2: Isomères du HCH .....	13
Figure 3 : Le HCB .....	14
Figure 4 : L'utilisation des POC en République de Moldova .....	19
Figure 5 : Application des POC en République de Moldova .....	21
Figure 6 : Migration de pesticides dans l'environnement .....	28
Figure 7 : Devenir dans le sol.....	30
Figure 8 : Dégradation du DDT .....	35
Figure 9 : Déchlorination du HCB .....	36
Figure 10 : Modèle de transfert de pesticide .....	38
Figure 11 : Accumulation des POC dans les chaînes alimentaires .....	41
Figure 12: Carte de la République de Moldova .....	48
Figure 13 : Dépôt du village de Cuhnesti.....	49
Figure 14 : Station de préparation.....	49
Figure 15 : Dépôt du village de Larga Noua.....	50
Figure 16 : L'intérieur du dépôt .....	50
Figure 17 : Dépôt du village de Chiperceni .....	51
Figure 18 : Dépôt de village de Biesti.....	51
Figure 19 : Station de préparation de Biesti .....	51
Figure 20 : Lac du Biesti .....	51
Figure 21 : Dépôt du village de Cucuruzeni .....	52
Figure 22 : Les maisons à côté du dépôt .....	52
Figure 23 : Dépôt et station de préparation .....	53
Figure 24 : Les champs agricoles.....	53
Figure 25 : Dépôt du village de Gratiesti .....	54
Figure 26 : Station de préparation .....	54
Figure 27 : Vue du lac Ghidighici .....	54
Figure 28: Les voies de migration des pesticides organochlorés .....	55
Figure 29: Protocole expérimentale pour l'analyse des POC .....	60
Figure 30 : Extraction liquide-solide.....	62
Figure 31 : Extraction liquide-liquide (crèmes) .....	63
Figure 32 : Principe de l'évaporation au « syncore », (BÜCHI <sup>R</sup> ).....	65
Figure 33 : Colonne de Silice .....	66
Figure 34 : Courbe d'étalonnage.....	67
Figure 35 : Distribution des POC dans les sols de la source.....	70
Figure 36 : La variation des concentrations de DDT-total.....	72
Figure 37 : La variation des concentrations de HCH-total et HCB .....	72
Figure 38 : Distribution des POC dans les sols agricoles .....	75
Figure 39 : Variation des concentrations de DDT-total dans les sols agricoles.....	77
Figure 40 : Variation des concentrations de HCH-total dans les sols agricoles .....	77
Figure 41 : Vue en 3D du site Gratiesti.....	84
Figure 42 : Distribution des POC dans les poissons .....	98
Figure 43 : Variation du DDT-total dans les poissons.....	100
Figure 44 : Variation du HCH-total dans les poissons.....	101
Figure 45 : Distribution des POC dans les produits agricoles.....	108
Figure 46 : Variation des concentrations de DDT-total dans les produits agricoles et maraîchers .....	110
Figure 47 : Variation des concentrations de HCH-total dans les produits agricoles et maraîchers .....	111
Figure 48: Distribution des isomères de HCH et du HCB dans les crèmes .....	115

Figure 49 : Variation de concentrations des POC dans les crèmes.....	117
Figure 50 : Distribution des POC dans les œufs .....	122
Figure 51 : Variation du DDT-total dans les œufs .....	124
Figure 52 : Variation du HCH-total dans les œufs.....	125
Figure 53 : Les concentrations de DDT-total dans les crèmes et les œufs.....	127
Figure 54 : Les concentrations de HCH-total dans les crèmes et les œufs .....	128

Annexe 1 : Propriétés physico-chimiques des pesticides organochlorés .....	145
Annexe 2 : Les quantités de pesticides utilisées en République de Moldavie entre 1965-2004.....	146
Annexe 3 : Cartographie de l'application des pesticides en République de Moldavie .....	147
Annexe 4 : Application des pesticides en République de Moldavie entre 1965-2004.....	148
Annexe 5 : Dégradation du DDT .....	149
Annexe 6: Population de sites étudiés.....	150
Annexe 7 : Informations concernant les sites.....	151
Annexe 8 : Représentation du DDT-total dans les sols de la source.....	152
Annexe 9: Représentation du HCH-total dans les sols de la source .....	152
Annexe 10 : Concentrations des POC dans les sédiments, (mg.kg <sup>-1</sup> ) .....	153
Annexe 11 : Corrélacion entre les concentrations de métabolites de DDT dans les poissons et le pourcentage de lipides .....	154
Annexe 12 : Corrélacion entre les concentrations des isomères de HCH, HCB dans les poissons et le pourcentage de lipides.....	154
Annexe 13 : Corrélacion entre les concentrations de DDT-total dans les poissons exprimées en produit brut en en matière grasse .....	155
Annexe 14 : Corrélacion entre les concentrations de HCH-total dans les poissons exprimées en produit brut en en matière grasse .....	155
Annexe 15 : Corrélacion entre les concentrations de HCB dans les poissons exprimées en produit brut en en matière grasse .....	156
Annexe 16 : Corrélacion entre les concentrations des POC dans les sols et dans les cultures agricoles .....	156
Annexe 17 : Corrélacion entre les concentrations des POC dans les crèmes et le pourcentage de lipides .....	157
Annexe 18 : Corrélacion entre les concentrations de DDT-total dans les crèmes exprimées en produit brut en en matière grasse .....	157
Annexe 19 : Corrélacion entre les concentrations de HCH-total dans les crèmes exprimées en produit brut en en matière grasse .....	158
Annexe 20 : Corrélacion entre les concentrations de HCB dans les crèmes exprimées en produit brut en en matière grasse .....	158
Annexe 21 : Corrélacion entre les concentrations des POC dans les œufs et le pourcentage de lipides .....	159
Annexe 22 : Corrélacion entre les concentrations de DDT-total dans les œufs exprimées en produit brut en en matière grasse .....	159
Annexe 23 : Corrélacion entre les concentrations de HCH-total dans les œufs exprimées en produit brut en en matière grasse .....	160
Annexe 24 : Corrélacion entre les concentrations de HCB dans les œufs exprimées en produit brut en en matière grasse .....	160
Annexe 25 : Landfarming classique.....	161



## Le résumé

Ce travail a eu l'objectif d'étudier les risques de contamination du sol et des chaînes alimentaires avec des pesticides organochlorés (POC). Nous avons analysé les sols autour des entrepôts et la migration de POC en aval des sites. Nous avons effectué l'évaluation du risque d'un des sites pollués (ancien dépôt de pesticides) et nous l'avons estimé de « classe 2 » - site à surveiller. Nous avons étudié l'accumulation des POC dans les chaînes alimentaires : dans les produits végétaux, les poissons et les produits alimentaires d'origine animale (crèmes et œufs). Nous avons trouvé que les concentrations de POC dépassent les normes européennes dans beaucoup d'échantillons. Ces données indiquent que la contamination de produits alimentaires avec de pesticides est le résultat de l'interdiction de l'utilisation du DDT et du HCH en agriculture et dans le domaine de la santé publique. Dans cette étude, nous avons effectuées des estimations des apports quotidiens de pesticides (DDT, HCH et HCB). Les données obtenues ne dépassent pas les valeurs admissibles. Nous avons conclu que les anciens entrepôts sont la source principale de pollution de différents écosystèmes et nous avons proposé une méthode efficace pour la remédiation des sols pollués – le « landfarming ».

## Abstract

The objective of this work was to study the risks of contamination of soil and food chains with organochlored pesticides (OCP). We have analyzed the soils around stockpiles and the migration of OCP's downstream of the sites. We have evaluated the risk of a contaminated site (an old stockpile of pesticides) and we have estimated it of "type 2" – site to supervise. We have studied the accumulation of OCP's in food chains: in vegetables, fish and food products of animal origin (creams, eggs). We found that OCP concentrations exceeded European norms in a lot of samples. These data indicate that the contamination of the food products with pesticide residues is a result of the ban on the use of DDT and HCH in agriculture and public health programs. In the present study we have estimated daily intakes of pesticides (DDT, HCH and HCB). Our results don't exceed the admissible daily intakes (ADI). We concluded that the old stockpiles are the principal source of pollution of different ecosystems, and we propose an efficient method of remediation of contaminated soils - the "landfarming".