

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المدرسة الوطنية العليا للفلاحة

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONMIQUE

# Thèse

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTEUR EN  
SCIENCES AGRONOMIQUES

*Thème*

Recherche des résidus de pesticides  
appartenant à quelques groupes chimiques de  
pesticides dans les fruits et légumes récoltés en  
Mitidja

**Présenté par :** M. MOKHTARI Moussa

**Jury:**

Président : M. BELLAL M.M. : Professeur (ENSA).

Directrice de thèse : M<sup>me</sup> MOUHOUCHE F. : Professeur (ENSA).

Examineurs : M<sup>me</sup> HADDAM N.S. : Professeur (CHU Bab El Oued).

M<sup>me</sup> BEN MAHDI M. H. : Professeur (ESSAIA).

M. HAMMACHE M. : Maitre de Conférence classe A (ENSA).

M.MOUSSAOUI Y. : Maitre de Conférence classe A (UKMO).

*Année universitaire 2016/2017*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

- À mes chers parents.*
- À mes frères et ma sœur.*
- À ma tante et toute ma famille.*
- À tous mes amis.*
- À tous ceux qui me sont chers.*

*MOUSSA*

## **Remerciements**

*Au terme de ce travail, il m'est agréable d'exprimer mes sincères remerciements à ma directrice de thèse Mme MOUHOUCHE F., professeur à l'ENSA, pour la confiance qu'elle m'a toujours manifesté, l'aide, les orientations et les conseils judicieux prodigués tout le long de ce travail. Je lui souhaite toute la réussite le long de sa carrière.*

*Mes remerciements vont également à M. BELLAL M.M., professeur à l'ENSA, pour ses conseils précieux, son soutien et sa disponibilité, ainsi que le fait d'avoir accepté de présider le jury.*

*Sans oublier M<sup>me</sup> HADDAM N.S. Professeur au CHU Bab El Oued, d'avoir accepté d'examiner cette thèse et faire partie du jury.*

*Ainsi que M<sup>me</sup> BEN MAHDI M. H. Professeur et directrice de l'ESSAIA pour son acceptation d'examiner ma thèse et faire partie du jury.*

*Je tiens à dire merci à M. HAMMACHE M. Maitre de Conférence classe A à l'ENSA d'avoir accepté d'examiner cette thèse et faire partie du jury.*

*Je remercie M.MOUSSAOUI Y. Maitre de conférence classe A à l'UKMO pour son acceptation d'examiner cette thèse et faire partie du jury.*

*Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel de l'institut national de criminologie et criminalistique de la gendarmerie nationale (INCC/GN), en particulier le laboratoire de toxicologie, pour avoir accepté de m'accueillir pour la réalisation d'une partie de ma thèse, pour son intérêt dans la réussite du projet et son support compétent pour la résolution des problèmes rencontrés.*

*Un grand merci à l'ensemble du personnel du centre national de toxicologie (CNT) pour leur aide, leur soutien, et leurs efforts fournis pour la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier également l'ensemble de l'équipe du centre de recherche scientifique et technique en analyse physicochimique (CRAPC) et en particulier l'unité de recherche en analyse et développement technologique en environnement (UR-ADTE), pour leur grande aide, soutien et compréhension, lors de la réalisation de cette thèse.*

*Mes remerciements vont également à tout le personnel de Cevi-Agro d'avoir accepté de m'accueillir dans leur honorable société et pour leur grande aide pour la réalisation de ce travail.*

*Je remercie également l'ensemble du personnel du CFPA Bordj-Menaiel « 2 » pour leur aide et compréhension lors de la réalisation de ce travail.*

*Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.*

## ***LISTE DES ABREVIATIONS***

**ACh** : acétylcholine.

**AChEs** : acétylcholinestérase.

**ADN**: adenosine desoxyrebose.

**AJE** : apport journalier estimé

**CL** : chromatographie en phase liquide.

**CL50** : concentration létale 50.

**DAR** : délai d'application avant récolte.

**DES** : dose sans effet.

**DGCCRF** : direction générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des fraudes.

**DJA/ ADI** : dose journalière admissible.

**DL 50** : dose létale 50.

**DMEO** : Dose minimal ayant un effet observé.

**DSEO /NEL/ NOAEL**: dose sans effet Observé.

**EC** : Concentré émulsionnable.

**EEC**: European Economic Community

**FAO**: food and agriculture organization.

**GC/ CPG**: chromatographie en phase gaz.

**HRMS** : high resolution mass spectrometry.

**HS**: Valeur Hautement Significative au risque considéré.

**ISO**: International standardisation organization.

**JMPR** : Réunions conjointes FAO/OMS sur les résidus de pesticides.

**JORA** : journal officiel de la république algérienne.

**Kg** : kilogrammes

**LMR** : limite maximale de résidus.

**LOD** : limite analytique de détection.

**mAChR** : muscarinic acetylcholine receptor

**MADR** : ministère de l'agriculture et du développement rural.

**MS/SM** : spectrométrie de masse en tandem.

**MS**: mass spectrometry.

**NF**: norme française.

**NPD** : détecteur nitrogène-phosphore.

**NS**: Valeur Non Significative au risque considéré.

**OC** : organochlorés.

**OMS** : organisation mondiale de la santé.

**OPs** : organophosphorés.

**PCPA** : loi sur les produits antiparasitaires.

**ppb** : partie par billion.

**ppm** : partie par million.

**QTOF** : quadrupole time of flight.

**QuEChERS**: quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe.

**S.A.T** : Surface Agricole Totale.

**S.A.U** : Surface Agricole Utile.

**S**: Valeur Significative au risque considéré.

**SF** : facteur de sécurité.

**SFE** : extraction en phase super critique.

**SIR** : spectre ion mode

**SNC** : système nerveux central

**SPE** : extraction en phase solide.

**SPME** micro-extraction en phase solide.

**STP** : surface totale du pays.

**TOF** : time of flight.

**UPLC/UHPLC:** ultra-high performance liquid chromatography.

**USA:** united States of America.

**USDA:** united States department of agriculture.

**USEPA :** agence de protection de l'environnement des Etats unis.

**UV :** ultraviolets.

**WP :** Wettable Powders.

## **SOMMAIRE**

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : Importance des fruits et légumes .....	3
I.1. Définitions.....	3
I.2. Importance des fruits et légumes dans le monde .....	3
I.3. Les fruits et légumes en Algérie .....	4
I.4. Effets des fruits et légumes sur la santé.....	5
I.4.1. Les bienfaits de la consommation de fruits et légumes.....	5
I.4.2. Recommandations concernant la consommation de fruits et légumes.....	6
I.4.3. Consommation de fruits et légumes .....	6
Chapitre II : Importance des pesticides.....	7
II.1. Définition des pesticides.....	7
II.2. Utilisation des pesticides .....	8
II.2.1. Utilisation des pesticides dans le monde.....	8
II.2.2. Utilisation des pesticides en Algérie .....	10
II.3. Classement des pesticides.....	11
II.4. Toxicité des pesticides .....	13
II.4.1. Dangers et risques .....	13
II.4.2. Quelques définitions toxicologiques .....	15
II.4.3. Toxicité des pesticides pour l'environnement .....	16
II.4.4. Dispersion et effet des pesticides sur l'environnement.....	17
II.4.5. Effet des pesticides sur l'environnement aquatique .....	18
II.4.6. Effet des pesticides sur les invertébrés .....	18
II.4.7. Effet des pesticides sur les vertébrés .....	19
II.4.8. Toxicité pour l'homme .....	21
Chapitre III : Les résidus de pesticides dans les denrées alimentaires (Définitions, Règlementations et Méthodes d'Analyses) .....	28
III.1. Quelques définitions .....	28

III.1.1. Définition des résidus de pesticides .....	28
III.1.2. Définition du délai d'application avant récolte (DAR) .....	28
III.1.3. Définition de la limite maximale de résidus (LMR) .....	28
III.2. Réglementations sur les pesticides .....	28
III.2.1. Réglementations à travers le monde.....	28
III.2.2. Réglementations en Algérie .....	30
III.3. Méthodes de recherche des résidus de pesticides dans les aliments.....	31
Chapitre IV : Matériels et Méthodes .....	34
IV.1. Région d'étude.....	34
IV.2. Enquête sur les pesticides.....	35
IV.3. Analyses des échantillons de fruits et légumes récoltés auprès des marchés.....	35
IV.3.1. plan d'échantillonnage :.....	35
IV.3.2. Analyses des résidus de pesticides.....	37
IV.3.2.1 Réactifs .....	37
IV.3.2.2. Méthodes d'analyses.....	42
IV.3.2.2.1. Mise au point de la méthode d'analyse .....	42
IV.3.2.2.2. Protocole d'analyse .....	42
IV.3.2.2.4. Evaluation des performances analytiques de la méthode .....	44
IV.3.2.2.5. Quantification des résidus de pesticides recherchés dans les fruits et légumes étudiés .....	45
IV.4. Calcul des apports journaliers estimés :.....	45
IV.5. Analyse de résidus de pesticides dans des fruits et légumes dans une station de bonnes pratiques agricoles .....	45
IV.5.1. Description des stations d'expérimentations.....	46
IV.5.2. Matériel végétal .....	46
IV.5.3. Traitement avec les produits phytosanitaires .....	47
IV.5.3.1. Les pesticides choisis.....	47
IV.5.3.2. Application des traitements .....	48

IV.5.4. L'échantillonnage .....	49
IV.5.5. Conservation des échantillons .....	50
IV.5.6. Analyses des résidus de pesticides.....	50
IV.5.6.1 Réactifs .....	50
IV.5.6.2. Méthodes d'analyses.....	51
IV.5.6.2.1. Optimisation des paramètres chromatographiques .....	51
IV.5.6.2.2. Extraction des résidus de pesticides des fruits et légumes.....	51
IV.5.6.2.3. Conditions chromatographiques .....	53
IV.5.6.2.4. Evaluation des performances analytiques de la méthode .....	54
IV.5.6.2.5. Quantification des résidus de pesticides recherchés dans les fruits et légumes étudiés .....	56
IV.6. Analyses statistiques des données .....	56
Chapitre V : Résultats et Discussions .....	57
V.1. Résultats de l'enquête réalisée .....	57
V.1.1. Enquête auprès des vendeurs de produits phytosanitaires .....	57
V.1.2. Enquête auprès des agriculteurs.....	60
V.1.3. Résultats du questionnaire distribué aux agriculteurs : .....	62
V.1.3.1. L'âge des agriculteurs .....	62
V.1.3.2. Niveau d'instruction des agriculteurs.....	63
V.1.3.3. Langues maîtrisées par les Agriculteurs.....	63
V.1.3.4. Différenciation entre le nom commercial et la matière active .....	64
V.1.3.5. Conscience des risques liés à l'utilisation des pesticides .....	65
V.1.3.6. Accidents liés aux pesticides chez les agriculteurs.....	65
V.1.3.7. Devenir des emballages vides des pesticides .....	66
V.1.3.8. Respect des doses d'utilisation des pesticides homologuées .....	67
V.1.3.9. Formation des agriculteurs sur l'utilisation des pesticides .....	67
V.1.3.10. Nombre d'intervention des agriculteurs pour réaliser les traitements.....	68

V.2. Résidus de pesticides dans les échantillons collectés au niveau des marchés .....	69
V.2.1. Caractéristique de l'échantillon globale des tomates et des poivrons .....	69
V.2.1.1. Composition de l'échantillon collecté.....	69
V.2.1.2. Répartition des échantillons sur les wilayas de la Mitidja.....	69
V.2.1.3. Répartition des échantillons sur les marchés échantillonnés de la Mitidja....	70
V.2.1.4. Distribution des échantillons selon leur provenance.....	71
V.2.2. Analyse des résidus de pesticides dans les échantillons récoltés.....	71
V.2.2.1. Caractérisation des étalons et standards .....	71
V.2.2.2. Performances analytiques de la méthode.....	73
V.2.2.3. Quantification des résidus de pesticides dans les fruits et légumes récoltés à partir des marchés.....	74
V.2.2.3.1. Quantification des résidus de pesticides dans l'ensemble des échantillons de tomates et de poivrons .....	74
V.2.2.3.2. Quantification des résidus de pesticides dans les échantillons de tomates .....	76
V.2.2.3.3. Quantification des résidus de pesticides dans les échantillons de poivrons .....	78
V.3. Apports journaliers estimés (AJE).....	80
V.4. Résidus de pesticides dans les fruits et légumes issus d'une station de bonnes pratiques agricoles.....	80
V.4.1. Caractéristiques chromatographiques des molécules étudiées .....	80
V.4.1.1. GC-NPD .....	80
V.4.1.2. GC-MS .....	81
V.4.2. Analyse des extractum obtenus.....	83
V.4.2.1. Blanc de procédure et échantillons de cultures non traités .....	83
V.4.2.2. Rendements d'extractions.....	83
V.4.2.3. Performances analytiques de la méthode:.....	84
V.4.2.4. Quantification des résidus de pesticides dans les fruits et légumes.....	85
V.4.2.4.1. Bifenthrine.....	85

V.4.2.4.2. Methiocarbe : .....	86
V.4.2.4.3. Chlorpyrifos : .....	87
CONCLUSION GENERALE.....	92
PERSPECTIVES.....	95
Références bibliographiques	
Annexe	

## **Liste des tableaux**

<b>Tableau 1</b> : Classification des principaux pesticides contenant les molécules les plus commercialisées et leur effet toxique ( <b>Rapini et Marrazza, 2016</b> ).....	12
<b>Tableau 2</b> : Informations sur les marchés échantillonnés .....	36
<b>Tableau 3</b> : Pesticides utilisés pour le traitement des cultures retenues .....	47
<b>Tableau 4</b> : Informations concernant les modalités du traitement et les produits utilisés (DAR et Doses).....	48
<b>Tableau 5</b> : Echantillonnage des cultures étudiées .....	49
<b>Tableau 6</b> : LMRs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) fixées par le Codex Alimentarius, 2017.....	55
<b>Tableau 7</b> : Matières actives des pesticides distribuées par les vendeurs aux agriculteurs.....	58
<b>Tableau 8</b> : Pesticides distribués par les vendeurs selon le bio-agresseur visé.....	59
<b>Tableau 9</b> : Famille chimique des pesticides distribués par les vendeurs.....	60
<b>Tableau 10</b> : Matières actives des pesticides utilisées par les agriculteurs.....	62
<b>Tableau 11</b> : Taux d'utilisation des pesticides par les agriculteurs selon le bio-agresseur visé.....	63
<b>Tableau 12.</b> : Taux des familles chimiques de pesticides utilisés par les agriculteurs.....	64
<b>Tableau 13</b> : Quelques caractéristiques chromatographiques des pesticides étudiés..	75
<b>Tableau 14</b> : Paramètres de performance analytique de la méthode utilisée.....	76
<b>Tableau 15</b> : AJE calculés pour les pesticides quantifiés.....	83
<b>Tableau 16</b> : Temps de rétention des molécules analysées par GC-NPD.....	83
<b>Tableau 17</b> : Temps de rétention fragments de masse choisis des molécules analysées par GC-MS.....	84
<b>Tableau 18</b> : Rendements obtenus par la méthode d'extraction utilisée.....	86
<b>Tableau 19</b> : Résumé des différents paramètres étudiés dans l'essai de validation pour chaque molécule dans chaque matrice.....	87
<b>Tableau 20</b> : Teneurs en résidus de Bifenthrine dans la fraise et tomate.....	88
<b>Tableau 21</b> : Teneurs en résidus de Methiocarbe dans la courgette .....	89
<b>Tableau 22</b> : Teneurs en résidus de chlorpyrifos dans la fraise et la tomate.....	90

## **Liste des figures**

<b>Figure 1:</b> Evolution mondiale des (a) : surfaces et (b) : productions des fruits et légumes (FAOSTAT, 2017).....	4
<b>Figure 2 :</b> Evolution des (a) : surfaces, (b) : productions des fruits et légumes en Algérie (FAOSTAT, 2017).....	4
<b>Figure 3 :</b> Evolution mondiale du marché des pesticides (Matthews, 2016).....	8
<b>Figure 4 :</b> Evolution de l'utilisation des pesticides dans le monde (FAOSTAT, 2017).....	9
<b>Figure 5 :</b> Evolution du marché des pesticides selon les cultures majoritaire (Matthews, 2016).....	10
<b>Figure 6 :</b> Utilisation des pesticides en Algérie (FAOSTAT, 2017).....	10
<b>Figure 7 :</b> Schéma de naissance du risque (COLEACP, 2011).....	13
<b>Figure 8:</b> Les voies de diffusion des pesticides dans l'environnement (Rapini et Marrazza, 2016).....	17
<b>Figure 9:</b> Cartes géographiques de la plaine de Mitidja et les wilayas qui l'englobent (ANDI, 2013, Google earth 2017).....	34
<b>Figure 10 :</b> Réseau de distribution des fruits et légumes .....	35
<b>Figure 11 :</b> Positions géographiques des marchés échantillonnés (Google Earth, 2017).....	36
<b>Figure 12 :</b> Distribution des agriculteurs selon leurs âges .....	62
<b>Figure 13 :</b> Répartition des agriculteurs selon leurs niveaux d'instruction .....	63
<b>Figure 14 :</b> Pourcentages des langues maîtrisées par les agriculteurs.....	63
<b>Figure 15:</b> Distribution des agriculteurs selon leurs distinctions entre la matière active et le nom commercial du pesticide .....	64
<b>Figure 16:</b> Répartition des agriculteurs selon leur perception des risques liés à l'utilisation des pesticides .....	65
<b>Figures 17 :</b> Pourcentages des agriculteurs intoxiqués par les pesticides. ....	65
<b>Figure 18 :</b> Distribution des agriculteurs selon leurs réactions vis-à-vis des emballages vides des pesticides .....	66
<b>Figure 19 :</b> Distribution des agriculteurs en fonction du respect des doses homologuées.....	67

<b>Figure 20 :</b> Répartition des agriculteurs en fonction de leur formation sur les pesticides.....	67
<b>Figure 21 :</b> Répartition des agriculteurs selon le nombre d'intervention pour réaliser les traitements.....	68
<b>Figure 22 :</b> Composition de l'échantillon globale collecté .....	69
<b>Figure 23:</b> Distribution des échantillons collectés sur les wilayas de la Mitidja .....	69
<b>Figure 24 :</b> Distribution des échantillons sur les marchés échantillonnés de la Mitidja.....	70
<b>Figure 25 :</b> Distribution des échantillons sur leur provenance .....	71
<b>Figure 26 :</b> Chromatogramme de l'ensemble des pesticides étudié obtenu par GC/MS.....	72
<b>Figure 27:</b> Chromatogrammes superposés de la gamme étalon utilisée pour la quantification des résidus de pesticides dans les échantillons .....	74
<b>Figure 28 :</b> Taux de contamination des échantillons par les pesticides étudiés.....	74
<b>Figure 29 :</b> Distribution des échantillons selon le nombre de pesticides qui les contaminent .....	75
<b>Figure 30 :</b> Echantillon de poivron contaminé par 4 pesticides simultanément .....	76
<b>Figure 31:</b> Taux de contamination des tomates par les pesticides analysés.....	76
<b>Figure 32:</b> Echantillon de tomate contaminé par le dicofol et le metalaxyl simultanément .....	77
<b>Figure 33 :</b> Distribution des échantillons de tomate selon le nombre de pesticides qui les contaminent .....	78
<b>Figure 34:</b> Taux de contamination des poivrons par les pesticides étudiés .....	78
<b>Figure 35 :</b> Echantillon de poivron contaminé par le parathion (dépassant la LMR) et le metalaxyl simultanément .....	79
<b>Figure 36 :</b> Distribution des échantillons de poivron selon le nombre de pesticides qui les contaminent .....	79
<b>Figure 37 :</b> Chromatogramme de la mixture des trois molécules précédentes obtenu par GC-NPD .....	81
<b>Figure 38 :</b> Chromatogramme de la mixture de Bifenthrine et Fenpropathrine obtenu par GC-MS .....	82
<b>Figure 39 :</b> Evolution des teneurs en résidus de Bifenthrine dans la tomate et de la fraise .....	85
<b>Figure 40 :</b> Evolution des teneurs en résidu de Methiocarbe dans la courgette .....	86

**Figure 41** : Evolution des teneurs en résidu de chlorpyrifos dans la fraise et la tomate.....87

# ***INTRODUCTION***

## **INTRODUCTION**

La lutte chimique est actuellement dominante dans les pratiques agricoles de protection des cultures. Ceci malgré les orientations réglementaires qui semblent aller vers une réduction des pesticides. Elle intervient partout où les mesures biologiques naturelles deviennent insuffisantes à l'égard des bio-agresseurs et des insectes vecteurs de maladies à transmission vectorielle (*paludisme ou malaria, bilharziose...etc.*), dans l'hygiène publique et la conservation de cultures et produits agricoles, dans certaines industries en vue de la conservation de produits en cours de fabrication (textiles, bois, papiers), vis-à-vis des moisissures, dans des circuits de refroidissement vis-à-vis des algues et pour la désinfection des locaux.

Ces substances intègrent toutes les composantes de la biosphère : eau, sol, air, végétation, animaux et Homme. On les rencontre aussi dans les fruits (fraises, agrumes, pêches, pommes), les légumes (salade, tomate, poivron et courgette) les céréales (blé), les produits d'origine animale (viande et lait) et les produits dérivés (boissons et conserves). Ils existent sous leur forme initiale mais ils peuvent aussi exister sous forme partiellement dégradée ou de métabolites parfois plus toxiques que le produit initialement utilisé.

Les pesticides restent aujourd'hui largement utilisés en agriculture afin d'améliorer la qualité des produits et d'en augmenter les rendements. Donc nous sommes régulièrement exposés à ces pesticides par le biais de notre alimentation.

En Algérie les quantités de pesticides utilisés ont passé d'environ 3300 tonnes de matière active en 2005 à plus de 4000 tonnes de matière active en 2014 (**FAOSTAT, 2017**). Le problème des pesticides réside dans la façon dont ils sont utilisés. En effet la plus part des agriculteurs ne sont pas sensibilisés aux risques liés à l'utilisation des produits phytosanitaires. Ils ignorent et ne respectent pas la réglementation et manipulent incorrectement les pesticides.

La contamination de nos aliments par les pesticides constitue la plus grande cause de l'entrée dans nos organismes d'un véritable cocktail de molécules de

pesticides dont on sait que beaucoup sont des cancérogènes suspectés, des perturbateurs endocriniens, des neurotoxiques. Ce n'est donc pas pour rien que la présence de résidus dans l'alimentation est la première crainte alimentaire des pays développés alors qu'elle est ignorée par une grande partie de notre population. Le contrôle des pesticides sur les produits alimentaires est aujourd'hui indispensable. Actuellement, l'Algérie se base sur le Codex Alimentarius pour fixer les limites maximales de résidus de pesticides (LMRs) et les doses journalières admissibles (DJA) dans les aliments.

Ce travail a pour but de déterminer les résidus de quelques pesticides appartenant à quelques groupes chimiques de pesticides dans quelques fruits et légumes, issus de marchés de gros, de détails et de parcelles témoins, où les bonnes pratiques agricoles (BPA) sont respectés, de la région de la Mitidja qui regroupe 4 wilayas : Alger, Boumerdes, Tipaza et Blida, ainsi que d'estimer leur risque potentiel sur le consommateur Algérien. Ce travail est précédé d'une enquête à l'échelle de ses wilayas dans le but d'identifier les produits phytosanitaires les plus utilisés. Cette thèse comprend cinq chapitres :

- ❖ La synthèse bibliographique comportera 3 chapitres ; le premier chapitre qui sera consacré à l'importance des fruits et légumes, le deuxième chapitre qui illustrera l'importance des pesticides et le troisième chapitre qui portera sur les résidus de pesticides dans les denrées alimentaires ;

- ❖ Le quatrième chapitre sera réservé aux matériels et méthodes utilisées au cours de ce travail ;

- ❖ Le cinquième chapitre sera destiné aux interprétations des différents résultats obtenus ;

Ce travail sera finalisé par une conclusion générale et des perspectives.

# ***SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

# ***CHAPITRE I***

## ***Importance des Fruits et Légumes***

## Chapitre I : Importance des fruits et légumes

### I.1. Définitions

- **Définition des légumes**

Plante cultivée dont on consomme, selon les espèces, les feuilles, les racines, les tubercules, les fruits, les graines ; partie consommée de cette plante. On les trouve dans les salades et les soupes. Ils peuvent être transformés en boisson ou en confiture, mangés à l'état frais, transformés, desséchés ou congelés, ils confèrent leurs caractéristiques de saveur, couleur et texture aux plats et peuvent subir des changements lors de la cuisson ou le stockage.

- **Définition des fruits**

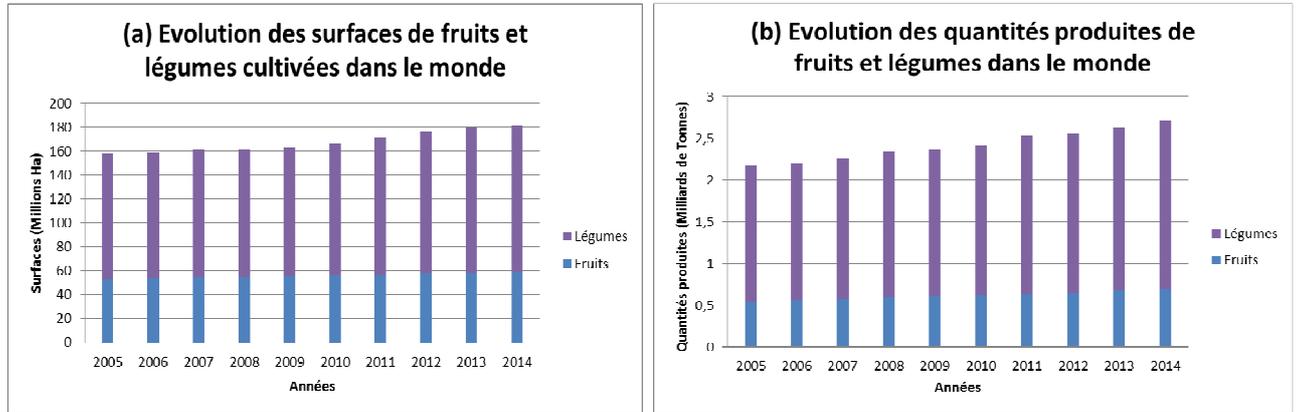
Les fruits sont définis selon différentes manières ; Pour les botanistes le fruit est l'organe végétal, issu du développement de l'ovaire, à la suite de la fécondation des ovules, et qui, à maturité, contient les graines. (Le fruit sert d'organe de protection pendant le développement des graines, puis participe à leur dissémination). Cependant cette définition inclut les grains, les légumes, les noix, les graines et les « fruits-légumes » communs comme le concombre, les olives, le poivron et la tomate. Quand on considère leur rôle culinaire, un fruit est la partie charnue de la plante souvent mangée seule ou servie comme dessert ou produit comestible de certains végétaux, de saveur généralement sucrée.

Les fruits sont plus riches en acides organiques et en sucre que les légumes. Les éléments nutritifs (vitamines, minéraux, fibres, etc...) contenus dans les fruits et légumes sont extrêmement importants dans le régime alimentaire. En outre les bonnes propriétés médicinales et diététiques des fruits et légumes, qui sont de plus en plus découvertes, les rendent de jour en jour plus consommables (**Vickie et al., 2008, Larousse, 2017**).

### I.2. Importance des fruits et légumes dans le monde

D'après les histogrammes ci-dessous on observe que les surfaces cultivées en fruits et légumes et les productions obtenues durant ces dernières années dans le monde sont en nette augmentation, ce qui peut être expliqué par le développement du

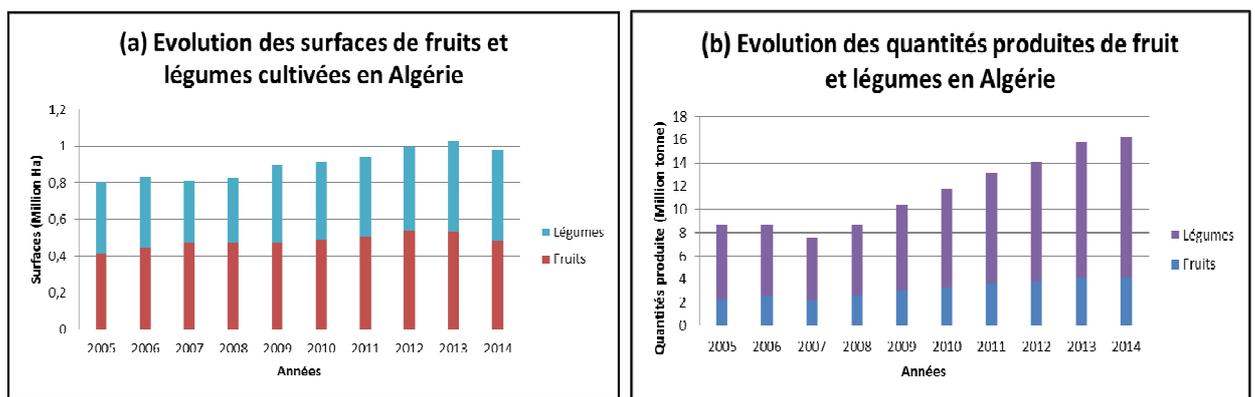
secteur agricole en terme d'utilisation des nouvelles technologies, d'amélioration des programmes de fertilisation et surtout la diminution des pertes dues aux ennemies des cultures par l'utilisation, de plus en plus intensives, des pesticides.



**Figure 1:** Evolution mondiale des (a) : surfaces et (b) : productions des fruits et légumes (FAOSTAT, 2017).

### I.3. Les fruits et légumes en Algérie

En 2014 la Surface Agricole Totale (S.A.T) était de 42,4 millions d'hectares, représentant 18% de la surface totale du pays (STP). La Surface Agricole Utile (S.A.U) était de 8,4 millions d'hectares, représentant 21% de la S.A.T et à peine 3,54% de STP. L'utilisation de la S.A.U était répartie en: Grandes cultures: 50,45% de la S.A.U, Jachère: 39%, Arboriculture: 6,39%, Cultures maraîchères et industrielles: 3,24% (ONS, 2017).



**Figure 2 :** Evolution des (a) : surfaces, (b) : productions des fruits et légumes en Algérie (FAOSTAT, 2017).

Après l'analyse des figures ci-dessus, qui représentent l'évolution des surfaces cultivées et des productions obtenues des fruits et légumes en Algérie, on peut conclure que l'allure générale de ces histogrammes tend vers l'augmentation, et les quantités de fruits et légumes produites ont doublés durant cette décennie, est cela signifie le passage de notre agriculture d'un système extensif vers un autre intensif qui utilise d'avantage les nouvelles techniques agricoles, les matériels végétaux plus adaptés ainsi que l'introduction massive des engrais et des produits phytosanitaires pour lutter contre les déprédateurs de culture.

#### **I.4. Effets des fruits et légumes sur la santé**

Actuellement, les maladies non transmissibles, notamment les maladies cardiovasculaires, les cancers, l'obésité et le diabète de type 2, provoquent chaque année plus de décès que toute autre cause de mortalité. Quatre facteurs dans l'épidémiologie de ces maladies ont une importance immense en santé publique: la mauvaise alimentation, le manque d'exercice physique, le tabac et l'alcool (**OMS 2017**).

##### **I.4.1. Les bienfaits de la consommation de fruits et légumes**

La consommation de fruits et légumes a plusieurs effets bénéfiques sur la santé en prévenant l'apparition de maladies chroniques. Elle permettrait de diminuer les risques de maladies coronariennes (**Hartley et al., 2013, Threapleton et al., 2013, Gan et al., 2015**). La consommation de fruits et légumes pourrait aussi prévenir l'apparition de divers types de cancers (pancréas, estomac, côlon, sein) (**Lunet et al., 2005, Vainio & Weiderpass, 2006, Aune et al., 2012, Zeng et al., 2014 et Wu et al., 2016**). La consommation de fruits et légumes pourrait aussi diminuer les risques de développer du diabète de type 2 et gestationnel (**Zhang et al., 2006, Wu et al., 2015**). Les fruits et légumes sont une composante importante d'une alimentation saine et ils pourraient aider à prévenir des affections d'importance majeure (**Ruel et al., 2013**).

Les effets positifs sur le risque de maladies coronariennes découleraient de leur teneur élevée en fibres (**Threapleton et al., 2013**) alors que ceux sur le cancer seraient plutôt dus à leur contenu en polyphénols (**Spagnuolo et al., 2012**). Leur effet

positif sur le diabète serait en partie causé par leur teneur élevée en fibres, en nutriments antioxydants et en magnésium (**Mann & Aune, 2010**). Il est toutefois prouvé que la consommation de fruits et légumes aide à la gestion du poids grâce à leur teneur élevée en fibres (**Schwingshackl et al., 2015**).

#### **I.4.2. Recommandations concernant la consommation de fruits et légumes**

L'OMS recommande une consommation d'au moins 400 g de fruits et légumes par jour, excluant les pommes de terre et autres féculents, soit cinq portions de fruits et légumes de 80 g chacune (**OMS, 2003**). Au Royaume-Uni, la recommandation est de consommer cinq portions de fruits et légumes par jour, excluant les pommes de terre (**National Health Service, 2015**). Aux États-Unis, les nouvelles recommandations quotidiennes sont de 2 tasses de fruits pour les femmes de 19 à 30 ans et de 1,5 tasses de fruits pour les femmes de 31 à 50 ans et de 2,5 tasses de légumes chez les femmes de 19 à 50 ans. Chez les hommes de 19 à 50 ans, il est recommandé de consommer 2 tasses de fruits et 3 tasses de légumes (**USDA, 2015**). Au Canada il est recommandé de consommer 7 à 8 portions de fruits et légumes par jour chez les femmes de 19 et 50 ans et 8 à 10 portions chez les hommes du même âge (**Santé Canada, 2011**). En résumé, les recommandations concernant la consommation de fruits et légumes varient d'un pays à l'autre, mais généralement il faut consommer au moins cinq portions de fruits et légumes par jour.

#### **I.4.3. Consommation de fruits et légumes**

En Europe, la consommation moyenne de fruits et légumes en 2012 était de 386 g par jour, ce qui est légèrement inférieur aux recommandations de l'OMS (**European Food Information Council, 2012**). Aux États-Unis, la fréquence médiane de consommation était de 2,7 fruits et légumes par jour en 2013 (**National Center for Chronic Disease Prevention and Health Promotion, 2013**). Au Canada, seulement 39,5% des personnes de 12 ans et plus qui consommaient des fruits et légumes au moins cinq fois par jour (**Statistics Canada, 2015**).

# ***CHAPITRE II***

## ***Importance des Pesticides***

## Chapitre II : Importance des pesticides

### II.1. Définition des pesticides

Il existe plusieurs définitions des pesticides :

On entend par "pesticide" toute substance destinée à prévenir, détruire, attirer, repousser ou combattre tout agent nuisible y compris toute espèce indésirable de plantes ou d'insectes pendant la production, le stockage, le transport, la distribution et la préparation d'aliments, de denrées agricoles ou de produits pour l'alimentation animale, ou pouvant être appliquée aux animaux pour les débarrasser d'ectoparasites. Ce terme englobe les substances utilisées comme régulateurs de croissance végétale, défoliants, agents d'ébourgeonnement ou inhibiteurs de germination, ainsi que les substances appliquées aux cultures avant ou après la récolte pour protéger le produit contre toute détérioration. Le terme exclut normalement les engrais, les éléments nutritifs destinés aux plantes et aux animaux, les additifs alimentaires et les médicaments vétérinaires. (Note: L'expression "denrées agricoles" désigne les produits tels que les céréales brutes, la betterave sucrière et les graines de coton qui ne peuvent, au sens propre, être considérés comme un aliment) (OMS 2017, Codex Alimentarius, 2017).

D'après le dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau, les pesticides sont des substances chimiques minérales ou organiques de synthèse utilisées à vaste échelle contre les déprédateurs des cultures, les animaux nuisibles et les agents vecteurs d'affections parasitaires ou microbiologiques de l'homme et des animaux domestiques (Gigleux, 2010).

Les pesticides de formulation commerciale sont composés de deux types de substances: (a) **Les substances actives** : On appelle **substance active** toute matière, pure ou technique, corps pur ou mélange isomérique, issue d'une réaction chimique ou extraite de plante, algue, production bactérienne, etc., dotée d'activité pesticide. Dans l'industrie parachimique (pharmaceutique et phytosanitaire), le mot «**molécule**» est employé avec le sens de substance active, que celle-ci soit moléculaire (comme l'atrazine), ionique (comme le paraquat), polymérique (comme le zinèbe) ou même un

mélange isomérique (comme le fenvalérate ou le dinocap). Les substances actives confèrent au produit son effet toxique. Ce sont elles qui sont analysées et qui sont réglementées. Plusieurs matières actives peuvent être mélangées dans un même produit commercialisé. (b) **Les adjuvants** : qui ont pour but de renforcer l'efficacité du produit. (c) **Spécialités commerciales** : On appelle **spécialités commerciales** les préparations d'une ou plusieurs substances actives additionnées de solvants, diluants, pigments, émulsifiants, conservateurs, etc., livrées à l'utilisateur (Fournier, 2009).

On note que la presse et le grand public ont adopté le nom de pesticide (qui vient du latin « *cida* » qui signifie tuer et de l'anglais « *pest* » qui signifie nuisible ou ravageur). Le terme produit phytosanitaire ou phytopharmaceutique est plus spécifique des pesticides utilisés pour la protection des végétaux, cependant les deux termes seront employés ici sans distinction.

## II.2. Utilisation des pesticides

### II.2.1. Utilisation des pesticides dans le monde

Le marché mondial représente environ 40 milliards de dollars et stable depuis les années 2000. La consommation mondiale de pesticides est en augmentation constante depuis les années 40, passant de 0,49 kg/ha en 1961 à 2 kg/ha en 2004. 20% de la surface totale des Etats-Unis et 35% de celle de la France, sont soumis à des traitements. Les Etats-Unis sont le premier consommateur mondial de pesticides, suivent, la France, 1er consommateur en Europe, puis l'Allemagne. Le Japon est le 1er consommateur de pesticides à l'hectare (DGCCRF 2006).

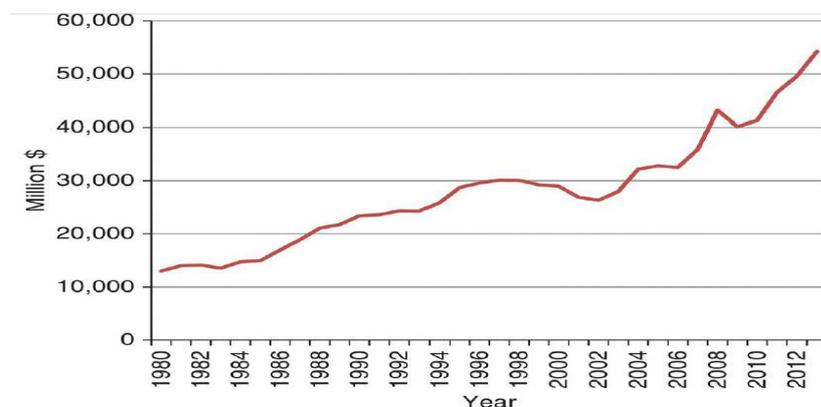
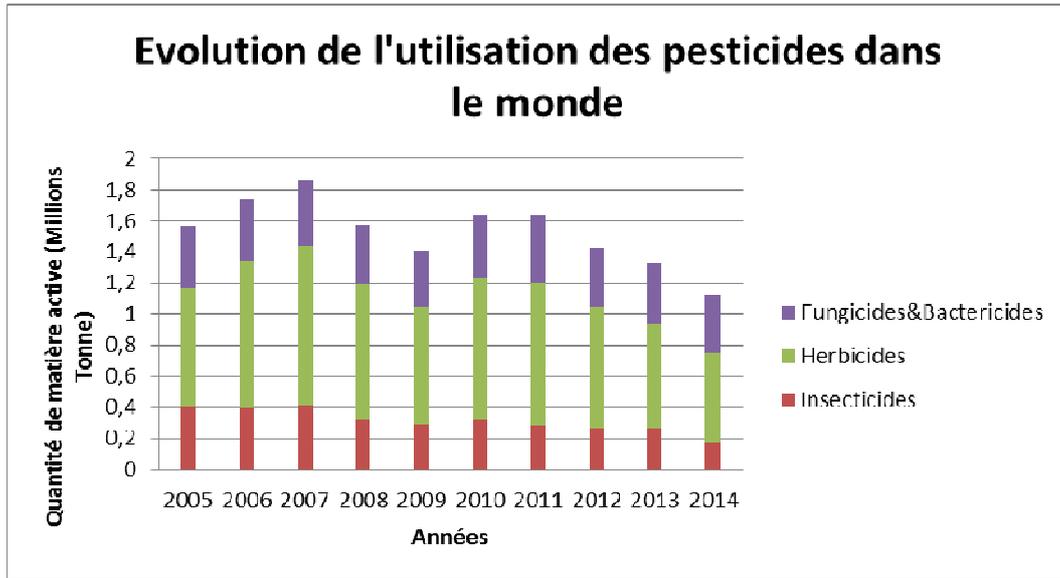


Figure 3 : Evolution mondiale du marché des pesticides (Matthews, 2016).

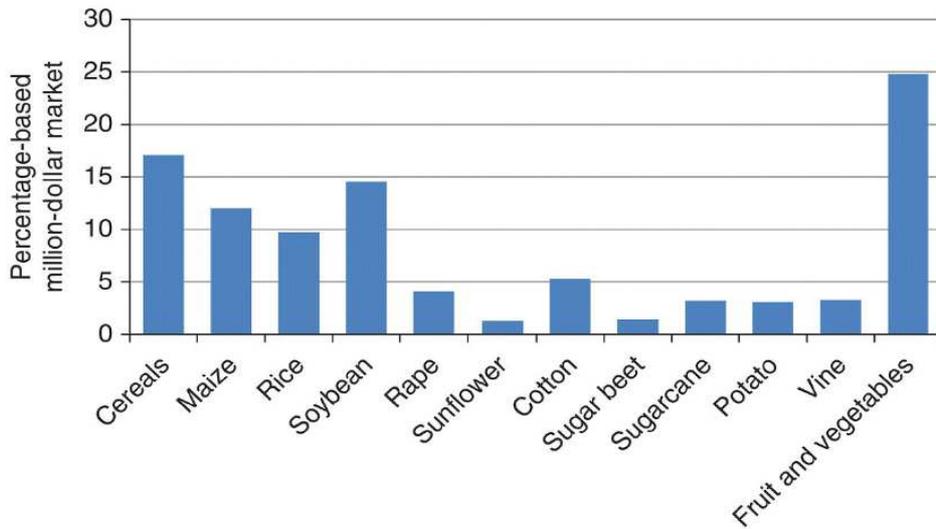
La **Figure 3** montre l'évolution mondiale du marché des pesticides depuis 1980 jusqu'à 2013. On remarque clairement que ce dernier est en nette augmentation. Il est passé d'environ 10.000 Millions de Dollars en 1980 à environ 60.000 Millions de Dollars en 2013, soit une multiplication de 6 fois durant cette période.



**Figure 4** : Evolution de l'utilisation des pesticides dans le monde (FAOSTAT, 2017).

Le graphique ci-dessus montre l'évolution mondiale de l'utilisation des pesticides exprimée en tonne de matière active épanchée. On remarque que les quantités utilisées varient entre 1,2 et 1,8 millions de tonne entre 2005 et 2014 à l'exception de l'année 2007 où les quantités ont dépassé 1,8 millions de tonne et 2014 où les quantités sont légèrement inférieures à 1,2 millions de tonne. Cette allure qui tend vers une stabilité voir une légère diminution exprime la nouvelle stratégie adoptée par la plus part des pays en vue de la rationalisation de l'utilisation des pesticides.

Donc des deux **Figures 3** et **4** on constate que durant le XXème siècle la tendance était de produire et d'utiliser de plus en plus les pesticides, mais cette tendance commence à changer au début des années 2000 vers une utilisation plus réfléchie des pesticides avec le renforcement des études qui ne cesse de prouver jour après jour les dangers liées à l'utilisation intense et anarchique des pesticides.

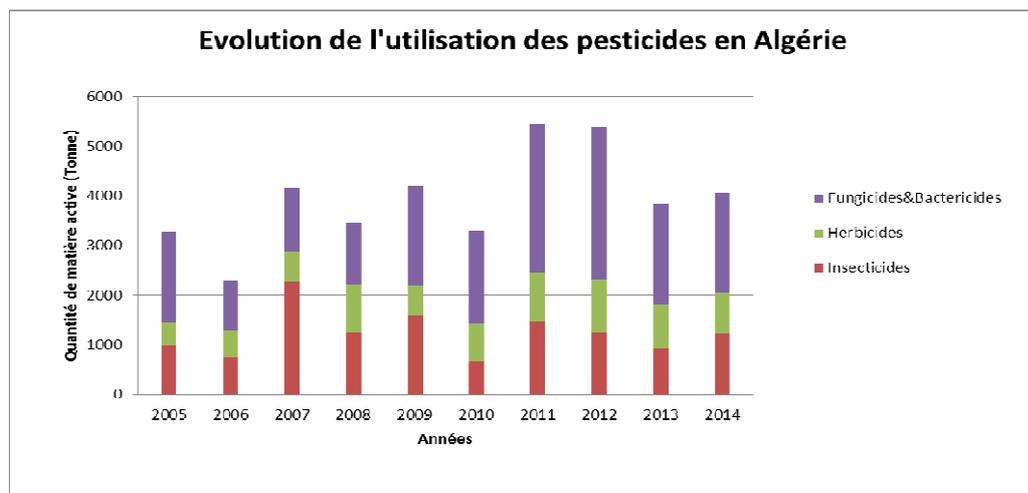


**Figure 5 :** Evolution du marché des pesticides selon les cultures majoritaire (Matthews, 2016).

De la **Figure 5** on constate que l’utilisation mondiale des pesticides dans le secteur des fruits et légumes est la plus abondante par comparaison aux autres cultures d’où l’augmentation du risque de contamination des fruits et légumes par ces substance et l’importance de la recherche et du contrôle des résidus de pesticides dans ces les fruits et légumes.

### II.2.2. Utilisation des pesticides en Algérie

Le graphique suivant illustre l’évolution de l’utilisation des pesticides en Algérie durant les années 2005 jusqu’à 2014 exprimées en tonne de matière active.



**Figure 6 :** Utilisation des pesticides en Algérie (FAOSTAT, 2017).

La **Figure 6** montre que l'utilisation des pesticides en Algérie varie entre 3000 et 5400 tonnes de matière active par an durant la période allant de 2005 à 2014, à l'exception de l'année 2006 où l'utilisation est inférieure à 3000 tonnes, et durant les années 2011 et 2012 où les quantités utilisées dépassent 5000 tonnes. Cette tendance de stabilité de l'utilisation des pesticides en Algérie s'explique par une volonté d'adoption d'une stratégie plus économiste à l'égard de l'utilisation des pesticides.

### **II.3. Classement des pesticides**

Il existe plusieurs classifications des pesticides, donc on a choisi la classification la plus adéquate à notre recherche et qui regroupe les principales familles de pesticides prises en considération dans cette étude.

**Tableau 1** : Classification des principaux pesticides contenant les molécules les plus représentatives et leur effet toxique (**Rapini et Marrazza, 2016**)

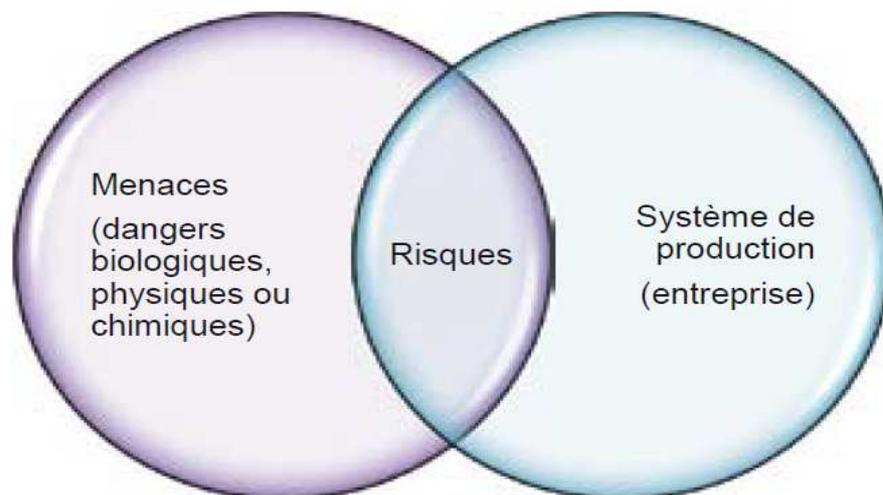
Groupe	Famille chimique	Exemple représentatif	Exemple d'effet toxique
<b>Herbicides</b>	Acides Phenoxique	2,4-D, 2,4-DB, dichloroprop, MCPA, MCPB, mecoprop, 2,4,5-T	Cancérogène
	Urées (phenylurée, sulfonurée)	Chlorotoluron, diuron, fenuron, isoproturon, linuron, metoxuron, monolinuron, neburon, chlorimuron ethyl, chlorsulfuron, metsulfuron methyl, sulfometuron-methyl, triasulfuron	Développement de maladies embryonnaire
	Triazines	Atrazine, ametryn, cyanazine, prometryn, propazine, simazine, terbutryn	Cancérogène
<b>Insecticides</b>	Organochlorés	DDT, chlordane, dicofol, endosulfan, endrin, heptachlor, lindane, methoxychlor	Stress Oxydative Cancérogène, Perturbateur endocrinien
	Organophosphorés	Malathion, parathion, acephate, azinphos-methyl, chlorpyrifos, diazinon, dimethoate, phosmet	Inhibition irreversible de l'AChE des globules rouges et du BChE du plasma, Stress Oxydative, Neurotoxique
	Carbamates	Aldicarb, carbaryl, carbofuran, fenoxycarb, methiocarb, methomyl, oxamyl, primicarb	Inhibition reversible de l'AChE des globules rouge et du BChE du plasma Maladies du système nerveux
	Pyrethroides	Allethrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, fenvalerate	Neurotoxique
	Neonicotinoides	Acetamiprid, imidacloprid, thiamethoxam, clothianidin, dinotefuran, nitenpyram	Activation des récepteurs de l'ACh (faible effet sur les mammifères) Génotoxique Cancérogène,
<b>Fongicides</b>	Dithiocarbamates	Mancozeb, ferbam, maneb, metiram, propineb, thiram, zineb, ziram	Neurotoxicité chronique
	Dicarboximides	Chlozolinate, iprodione, procymidone, vinclozolin	effets Antiandrogenique
	Organomercuriales	Methyl-mercure, phenyl-mercuric-acetate	Neurotoxique

## II.4. Toxicité des pesticides

Les pesticides sont des produits généralement toxiques pour les organismes vivants. Ils se dégradent difficilement alors qu'ils deviennent à long terme des agents toxiques s'accumulant fréquemment dans les organismes vivants. Cette toxicité liée à leur structure moléculaire, ne se limite pas en effet aux seules espèces que l'on souhaite éliminer. Beaucoup de pesticides ne sont pas mutagènes mais deviennent actifs après leurs transformations métaboliques (Aizel, 2004, Claver *et al.*, 2006, Calderon-Segura *et al.*, 2007, Pimentel et Burgess, 2014, Matthews, 2016)

### II.4.1. Dangers et risques

Produire, transformer, distribuer des produits alimentaires sont des activités «à risque». Dans leur pratique quotidienne, les entreprises agroalimentaires doivent intégrer le fait que leurs produits sont pour la plupart « périssables » et « sensibles », et qu'il ne s'agit pas de « biens de consommation » comme les autres car nous les ingérons. Le système de production de ces entreprises doit faire face à un certain nombre de «*menaces*» qui engendrent une série de «*risques* » (risques de non-conformité des produits, risques d'intoxication consommateur, risques de perte de marchés).



**Figure 7** : Schéma de naissance du risque (COLEACP, 2011).

Le schéma ci-dessus montre que la gestion des risques passe par la diminution de la zone de recouvrement entre la «*cible* », le système de production, et la «*menace* » (la possibilité d'une contamination par un danger biologique, physique ou chimique).

La gestion des risques représente un « challenge » en tout premier lieu pour les entreprises, mais aussi pour les autorités qui doivent « traiter les risques », et définir les limites entre ce qui est un risque « acceptable » et ce qui ne l'est pas.

**Il est important de distinguer les termes « danger » et « risque » :**

**Danger** : un agent physique, biologique ou une substance qui a le potentiel de causer un effet néfaste avéré sur la santé.

**Risque** : la probabilité d'un préjudice. Le degré de risque repose à la fois sur la probabilité et la gravité du résultat (type de préjudice, nombre de personnes touchées, etc.). Le « risque » est lié à l'exposition au danger, c'est-à-dire à la consommation de la denrée contaminée (quantité et fréquence de consommation).

Les études scientifiques des effets potentiels des produits chimiques dangereux pour la santé, comme les pesticides, permettent de les classer comme étant cancérigènes (pouvant provoquer le cancer), neurotoxiques (pouvant provoquer des lésions du cerveau) ou tératogènes (pouvant provoquer des lésions du fœtus). Ce processus de classification, appelé « identification des dangers », est la première étape de « l'évaluation des risques ». Un exemple de l'identification des dangers est la classification des substances selon leur cancérigénicité pour l'homme, faite par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), l'agence spécialisée de l'OMS dans ce domaine.

Le même produit chimique peut avoir différents effets selon la dose, c'est-à-dire que l'effet sera fonction de la quantité de produit à laquelle une personne est exposée. Il peut dépendre également de la voie d'exposition, ingestion, inhalation ou injection, par exemple.

L'OMS a deux processus distincts pour « l'identification des dangers » et « l'évaluation des risques » pour les raisons suivantes :

« L'identification des dangers », notamment la classification des substances par le CIRC en termes de cancérigénicité, est la première étape du processus « d'évaluation des risques ». La classification d'une substance en tant qu'agent cancérigène est une indication importante établissant qu'un certain niveau d'exposition, par exemple dans le cadre professionnel, dans l'environnement, dans l'alimentation, etc., peut entraîner une augmentation du risque de cancer.

L'évaluation des risques pour les résidus de pesticides dans l'alimentation, telle que menée par la Réunion conjointe sur les résidus de pesticides (JMPR), fixe un niveau d'absorption sûr. Les doses journalières admissibles (DJA) sont utilisées par les gouvernements et les gestionnaires du risque au niveau international, comme la Commission du Codex Alimentarius, pour fixer les limites maximales de résidus (LMR). Les autorités nationales font respecter les LMR pour s'assurer que les quantités de pesticides auxquelles les consommateurs sont exposés dans leur alimentation tout au long de leur vie n'auront pas d'effets indésirables pour leur santé. L'identification des dangers par le CIRC et l'évaluation des risques par la JMPR sont complémentaires. Par exemple, le CIRC peut trouver de nouvelles données factuelles dans les études scientifiques sur la cancérogénicité d'un produit chimique et, si nécessaire, la JMPR procède à une évaluation ou à une réévaluation de l'innocuité de ce produit chimique lors (COLEACP, 2011, OMS, 2017).

#### **II.4.2. Quelques définitions toxicologiques**

Les études toxicologiques faites pour déterminer la sécurité dans le cadre du processus de l'approbation peuvent être utilisées pour déterminer plusieurs paramètres importants, la dose sans effet observé (DSEO), la dose journalière admissible (DJA), dose minimal ayant un effet observé (DMEO) et la dose létale 50 (DL 50). Ce sont de véritables mesures de toxicité (Aguilar, 2005, Shaw, 2005, Fournier, 2009, Pohanish, 2015, Matthews, 2016).

- **Dose sans effet observé (DSEO ou NOAEL) :** Parfois appelée le seuil sans effet (NEL) ou la dose sans effet observé (DSEO), elle est la plus forte dose d'une substance (ex: pesticides) qui ne provoque aucun signe de toxicité ou c'est la dose maximale d'une substance qui, lors d'études expérimentales sur l'animal, s'est avérée ne pas causer d'effets observables (altération morphologique, capacité fonctionnelle, croissance, développement, durée de vie de l'animal). Généralement elle est exprimée en milligrammes de substance par kilogramme de poids corporel et par jour.

- **Dose journalière admissible (DJA ou ADI) :** C'est la dose d'une substance, si elle est donnée chaque jour durant toute la vie d'un organisme vivant, qui ne va pas se traduire par un effet mesurable pharmacologique (ou toxicologique). Elle est

calculée à partir de la DSEO :  $DJA = DSEO/SF$  où SF est le facteur de sécurité (généralement 1.000).

- **Dose minimal ayant un effet observé (DMEO) :** Dose minimale testée d'une substance qui, lors d'études expérimentales sur l'animal, s'est avérée causer des effets observables (altération morphologique, capacité fonctionnelle, croissance, développement, durée de vie de l'animal). Généralement elle est exprimée en milligrammes de substance par kilogramme de poids corporel et par jour.

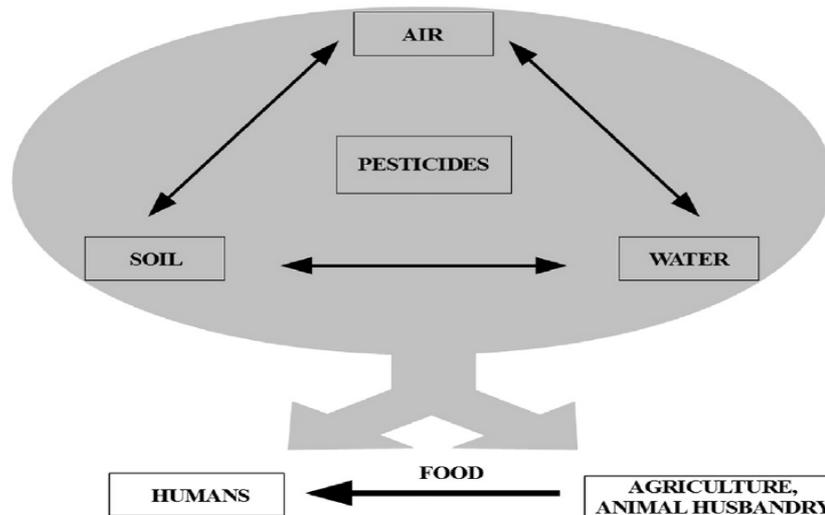
- **La dose létale 50 (DL 50) :** C'est la dose exprimée en mg de substance active par kg de poids vif (quelquefois donnée en ppm) qui tue 50 % d'un lot d'animaux de laboratoire auxquels elle est administrée en une seule prise.

#### **II.4.3. Toxicité des pesticides pour l'environnement**

Bien que l'utilisation des pesticides soit plus dirigée vers le contrôle des bio-agresseurs qui attaquent les plantes, une grande partie des pesticides atteint le sol. Mais ce dernier contient une population biologique qui se compose de bactéries, champignons, algues, vers de terre, acariens et insectes...etc. qui ont un rôle crucial dans le maintien de la fertilité des sols. Toutefois, il est difficile de prédire les effets à long terme de ces changements structurels sur la microflore du sol. Les vers de terre contribuent à la fertilité du sol et constituent un élément important des réseaux trophiques terrestres. La principale voie d'exposition des vers de terre aux pesticides se fait par l'eau du sol contaminé. Les dégâts sont souvent observés lorsque de fortes pluies se produisent après l'application. Les pesticides peuvent causer des dommages importants à la vie aquatique. La toxicité aquatique des pesticides est souvent évaluée en déterminant la toxicité pour les algues, les crustacés et les poissons, représentant les trois principaux niveaux trophiques. Il est clair que l'évaluation de l'écotoxicité d'une substance est compliquée, car elle implique des milliers d'espèces différentes qui réagissent différemment lorsqu'ils sont exposés (**Hayo et Werf, 1996 ; Polyrakis, 2009, Pimentel et Burgess, 2014, Stanley et Preetha, 2016**).

#### II.4.4. Dispersion et effet des pesticides sur l'environnement

Les pesticides sont principalement appliqués sur les cultures et/ou le sol. Parfois ils sont incorporés ou injectés dans le sol ou appliqués sous forme de granulé ou en enrobage des semences. Une partie de la quantité de ces pesticides appliqués contamine l'environnement (sol, eau et atmosphère). Il existe deux types de pertes: les pertes directes qui sont, d'un point localisé et sont de court terme, mais ils peuvent être de forte intensité (vidange des cuves, le débordement de la cuve,...etc.) et les pertes diffuses qui ont des origines variables et qui sont plus étendues dans le temps que les pertes directes. Lorsque les bonnes pratiques agricoles ne sont pas respectés, par exemple l'indication décrite sur l'étiquette du produit phytosanitaire à savoir le respect de la distance entre le lieu de réalisation du traitement et le plan d'eau (cas d'un pesticide toxique sur la faune aquatique). Lors du traitement du sol, le produit peut aussi atteindre les plans d'eau après une forte pluie et il est entraîné par lessivage. (Figure 8) (Vergucht, 2006, Rapini et Marrazza, 2016).



**Figure 8:** Les voies de diffusion des pesticides dans l'environnement (Rapini et Marrazza, 2016).

Les pesticides peuvent être dispersés dans l'eau par le drainage, l'infiltration, le ruissellement, l'essuyage des feuilles des plantes traitées par les pluies etc. dans certaines zones la contamination est dû aux dépôts atmosphériques. Quand les

pesticides atteignent l'eau, ils présentent un risque potentiel pour la santé humaine et l'environnement. Ce risque dépend du degré d'exposition (concentration dans l'environnement) ainsi que des propriétés toxicologiques du pesticide (**Samantha, 2003, Rapini et Marrazza, 2016**).

#### **II.4.5. Effet des pesticides sur l'environnement aquatique**

Les effets nocifs des pesticides peuvent être évalués par la toxicité aiguë (manifestation des effets après une exposition à de fortes concentrations durant une courte période) et la toxicité chronique (une exposition à de faibles concentrations durant une longue période, plus difficile à mesurer que la toxicité aiguë à cause du temps entre l'exposition et l'effet qui peut être long) sur certaines espèces sélectionnées comme les poissons, les dauphins et quelques algues. La *Bioaccumulation* est la concentration progressive d'une substance spécifique dans le corps d'un organisme vivant à partir de sa nourriture ou de son milieu ambiant, il y a bioaccumulation quand un organisme absorbe un contaminant plus vite qu'il ne l'élimine. Après ingestion, plutôt que d'être éliminées certaines substances ont tendance à être stockées dans les tissus adipeux des animaux. Ce stockage est stable et définitif. En remontant le long de la chaîne alimentaire on se rend compte qu'il augmente au sein des divers espèces c'est la bioamplification. De fortes concentrations peuvent être observées chez les prédateurs au sommet de la chaîne alimentaire y compris l'Homme (**Vergucht, 2006, Stanley et Preetha, 2016**).

#### **II.4.6. Effet des pesticides sur les invertébrés**

Les pesticides causent généralement des effets inattendus sur l'environnement. Le principal problème de ces derniers est la non distinction entre les espèces nuisibles, contre lesquelles ils sont conçus, et la faune utile, non ciblée par ces pesticides, cohabitant dans la même zone traitée. L'exposition à ces substances toxiques peut causer la mortalité ainsi que de multiples effets sub-létaux qui peuvent se manifester par la réduction de la durée de vie, le taux de développement, la fertilité et la fécondité, des changements dans le sex-ratio et les changements de comportement. Les pesticides induisent des ruptures d'équilibre biologiques qui proviennent d'une

modification de la concurrence interspécifique. (**Stark et al., 2003, Pimentel et Burgess, 2014, Stanley et Preetha, 2016**).

- **Effets sur les Abeilles**

L'utilisation des pesticides peut avoir des effets néfastes sur les insectes pollinisateurs comme l'abeille, qui jouent un rôle important dans la préservation de l'écosystème terrestre entre autre l'agro-écosystème. Après la deuxième guerre mondiale l'intoxication des abeilles a pris de l'ampleur avec l'augmentation de l'utilisation des insecticides synthétiques: organochlorés, carbamates, organophosphorés et pyrethrinoides de synthèse. (**Decourtye et al., 2005, Pimentel et Burgess, 2014, Cabrera De Oliveira et al., 2016**).

- **Effets sur les vers de terre**

Les lombrics présentent une capacité considérable de concentration des pesticides persistant présents dans les sols. Ils représentent la plus grande partie de la biomasse des invertébrés du sol (>80%). Ils participent à l'amélioration des propriétés physico-chimiques et biologiques du sol représentant ainsi un maillon très intéressant dans la chaîne alimentaire. Ils ont un régime détritiphage, ils doivent ingérer chaque jour une masse d'humus supérieure égale à plusieurs fois leur poids corporel pour subvenir à leur besoin nutritif. Plusieurs études ont été réalisées pour voir l'effet des pesticides sur la croissance, la reproduction et le système nerveux des vers de terre. La voie d'exposition la plus fréquente est celle via les eaux contaminées dans le sol surtout les eaux issues des précipitations qui suivent les traitements avec les pesticides (**Bohlen, 2002, Stanley et Preetha, 2016**).

#### **II.4.7. Effet des pesticides sur les vertébrés**

Certains pesticides peuvent avoir une action sur le système hormonal et sont qualifiés de perturbateurs endocriniens. Ils peuvent se fixer sur les récepteurs hormonaux dans les cellules et avoir le même comportement que les hormones. Ils peuvent affecter la synthèse des stéroïdes et leur métabolisme, de même agissent sur le cerveau à partir duquel ils produisent une série de perturbations sur les systèmes hormonaux nécessaires au bon fonctionnement de l'organisme. Tous ces effets ont été

observés chez les reptiles, les oiseaux et les mammifères. Le système de reproduction est aussi sensible car certains pesticides se comportent comme l'œstrogène. Les modifications du potentiel reproductif des espèces peuvent conduire à la réduction de la biodiversité dans les zones contaminées. La mort des mammifères souvent a lieu quand ils se nourrissent dans les zones contaminées (**Philogene, 2005, Pimentel et Burgess, 2014, Matthews, 2016**).

- **Les poissons**

Il a été prouvé que les pyrethrinoïdes de synthèse, les organochlorés, les organophosphorés et les carbamates sont très toxiques pour les poissons. Des essais in vitro ont été réalisés sur certains type de poissons ont révélés des effets mutagènes et une diminution dans la proportion des lymphocytes, une altération de certains tissus musculaires des poissons, ainsi que d'autres effets néfastes (**Werner et al., 2002, Singh et al., 2004, Harford et al., 2005, Stanley et Preetha, 2016**).

- **Les amphibiens et les reptiles**

Les amphibiens et les reptiles sont présents dans les paysages agricoles, ils sont un maillon intermédiaire dans la chaîne alimentaire entre les invertébrés et les vertébrés plus évolués. Ils constituent une source de nourriture pour les vertébrés situés à un niveau trophique plus élevé et introduisent ainsi dans la chaîne alimentaire des résidus de pesticides absorbés avec les proies contaminées. Les amphibiens se reproduisent souvent dans des masses d'eau ou à proximité de champs agricoles. Les amphibiens ont une peau perméable, la présence de branchies très vascularisées des larves sont exposées à la pénétration des pesticides et causent une mortalité chez les grenouilles et les crapauds. Les résidus présents sur les plantes entraînent des risques élevés pour les amphibiens. Il y a peu d'études sur les reptiles, mais celles qui existent suggèrent que les pesticides peuvent causer des dommages et que d'autres recherches sont nécessaires. En plus des préoccupations éco-toxicologiques, les amphibiens sont les groupes les plus menacés des vertébrés avec des taux de déclin plus rapides que les mammifères et les oiseaux. Les espèces de reptiles sont menacées, avec 42% des espèces de reptiles présentant une tendance démographique en déclin. Les reptiles

sont des ectothermes qui dépendent de la température extérieure pour métaboliser les résidus de pesticides. Cette faible capacité de métabolisation des résidus de pesticides conduit leur accumulation dans les tissus. Les amphibiens et des reptiles sont exposés aux résidus de pesticides ; cette exposition peut conduire à un déclin des populations (**Lambert *et al.*, 2004, Gibbons *et al.*, 2015**)

- **Les oiseaux**

Sont parmi les animaux les plus étudiés, les intoxications par les pesticides se font par la consommation d'insectes morts à cause des pesticides. Les carbamates et organophosphorés présentent un danger direct pour les oiseaux. Ces pesticides agissent de différentes manières sur les oiseaux : sur le système reproductif, sur le système immunitaire, sur l'activité choline-estérasique et parfois ces intoxications peuvent être létales (**Wadsworth *et al.*, 2003, Stanley et Preetha, 2016**).

#### **II.4.8. Toxicité pour l'homme**

Les maladies de l'être humain dues aux pesticides sont considérées comme étant le prix le plus cher à payer quand ces pesticides atteignent des zones non ciblées par le traitement. Bien que la majeure source d'exposition des Hommes soit les résidus dans l'alimentation, les pesticides peuvent également être absorbés par l'eau de boisson, l'inhalation de l'air contaminé, ou par contact direct avec la peau. L'exposition aux produits phytosanitaires peut engendrer deux effets sur la santé humaine : effets aigus ou effets chroniques. Les effets aigus et leurs conséquences sont le plus souvent immédiats alors que les effets chroniques se développent sur une période plus longue et peuvent persister longtemps. Ces effets sont de nature cancérigène, affectant la reproduction ou sont d'ordres neurologiques, causant ainsi des troubles psychologiques, en particulier des syndromes dépressifs. Le malaise, la fatigue, le vertige arrivent généralement aux individus empoisonnés par ces composés, Ils peuvent être aussi cytotoxiques, embryotoxiques, mutagènes, tératogènes ou génotoxiques (**Hayo et Werf, 1996, Ould Kankou, 2004, Jawich, 2006, Bhanti, 2007, Saiba, 2008, Matthews, 2016**).

- **Mécanisme d'action de la biotransformation**

Les pesticides sont un groupe extrêmement hétérogène de composés chimiques avec une toxicité variable. Les mécanismes de biotransformation et de dégradation sont des facteurs essentiels dans la régulation de leurs effets toxiques et de leur persistance dans l'environnement et les tissus biologiques. La connaissance du métabolisme et la mesure des métabolites sont fondamentales pour évaluer le risque de résidus dans les aliments et l'eau et pour évaluer le risque toxicologique pour les sujets exposés au travail à des pesticides.

La biotransformation est le processus par lequel la molécule mère subit une transformation catalysée par des enzymes spécifiques en métabolites ultérieurement convertis en dérivés conjugués. Les métabolites et les dérivés conjugués sont plus hydrosolubles plus polaires et donc plus facilement éliminables par le rein, et ne subissent pas de réabsorption tubulaire. Le but .c'est la détoxification (atténuation de la toxicité d'une substance) ou la bio-activation en transformant le toxique en métabolite plus toxique.

Les principaux processus de biotransformation impliquant la biotoxification ou la biodétoxification peuvent, être subdivisés en réactions de phase I et de phase II. Les biotransformations de phase I sont catalysées par la famille d'enzymes du cytochrome P450 et d'autres enzymes du réticulum endoplasmique lisse. Il s'agit de réactions chimiques normales qui se produisent à l'intérieur d'un système biologique et incluent les procédés habituels d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse, de déshydratation, de déshalogénéation, de désalkylation, de désamination, de formation d'anneau et de rupture d'anneau. Les biotransformations de phase II sont d'autre part des réactions de conjugaison résultant de deux entités ou plus formant une liaison covalente entre les produits chimiques absorbés, ou entre les produits des réactions de phase I, avec des composés tels que le glutathion, l'acide glucuronique ou les acides aminés. Les conjugués ou les entités liées de manière covalente ainsi produites sont généralement polaires et donc plus solubles dans l'eau que les produits chimiques dont elles ont pu être dérivées. De tels produits biotransformés sont compatibles avec les

fluides biologiques impliqués dans le transport et l'élimination des matériaux et sont donc facilement excrétés.

Incidemment, de tels pesticides qui subissent des réactions de phase I et de phase II manquent invariablement d'adhésivité par l'hydrogène et sont lipophiles, c'est-à-dire liposolubles. Ils ont tendance à s'accumuler dans les tissus adipeux et le lait. Ils doivent être biotransformés sous une forme hydrophile afin qu'ils soient excrétés. L'excrétion des conjugués liés par covalence se produit principalement dans la bile où certains d'entre eux peuvent être dégradés pour abaisser les composants par des bactéries dans l'intestin. Ces composants peuvent être absorbés à nouveau et suivre les réactions de phase II, à travers un processus appelé circulation entéro-hépatique. La circulation entéro-hépatique des substances impliquées ralentit le processus excréteur et donc aussi les effets probables de substances potentiellement toxiques les substances solubles dans l'hydrogène ou les substances hydrosolubles et les substances polaires dissociées vont directement au système de circulation sanguine, d'où elles peuvent être perdues dans l'air expiré par les poumons à condition qu'elles puissent se vaporiser facilement ou par ultrafiltration et / ou actives La sécrétion à travers les reins passe dans l'urine, ou sécrète dans d'autres fluides comme les larmes, la salive, le lait, la sueur etc. La lipophilie des pesticides en général détermine leur bio-persistance. Les extraits de pesticides naturels sont moins lipophiles et ne sont pas aussi toxiques que les pesticides synthétiques. Ces derniers pesticides, d'autre part, sont invariablement hautement lipophiles et manquent habituellement de capacité d'adhésivité à l'hydrogène. En tant que tels, ils résistent à la biotransformation par les réactions de phase 1 et de phase 2. Ils ont tendance à être biopersistants en formant des liaisons stables avec des cellules sanguines, de l'albumine et des lipoprotéines dans le sang et ont tendance à s'accumuler dans la graisse corporelle. Si les accumulations dans la graisse ne peuvent pas se faire, les contaminants, y compris les pesticides et leurs produits bio-transformés, peuvent retourner au sang et provoquer une intoxication aiguë avant de subir des réactions de phase I et de phase II dans le foie et d'autres organes. Les étapes d'une réaction de biotransformation importante dans laquelle les agents d'arylation et d'alkylation, en

introduisant des liaisons covalentes avec des acides nucléiques et des protéines, modifient la structure des nucléotides et leurs fonctions. Beaucoup des anomalies observées dans le comportement sont le résultat de telles interactions où une particule hautement chargée, telle qu'un radical libre ou un composé chimique, endommage la structure de l'ADN et provoque des mutations. Dans les cas où des mutations se produisent dans les gamètes, c'est-à-dire les cellules génératives, les œufs ou les spermatozoïdes, la mutagenèse est héréditaire et peut affecter les générations futures. De même, si de telles mutations se produisent dans d'autres cellules corporelles, elles sont appelées mutations somatiques et peuvent provoquer un développement tumoral bénin ou malin (**Vergucht, 2006, Stanley et Preetha, 2016, Matthews, 2016**)

- **Effets neurologiques**

Le cerveau et le système nerveux périphérique sont directement affectés par les pesticides, en tant que sites d'action et de dépôt. Tous les pesticides peuvent toucher le cerveau et le tissu nerveux même si elles ne causent pas d'effets observables. En pratique, les pesticides qui affectent plus le système nerveux sont les insecticides organophosphorés, les carbamates, les pyréthrinoides et les neonicotinoides. De plus les organophosphorés peuvent produire des syndromes subaiguës, neurologiques chroniques ou différés, neurocomportementaux et psychiatriques. D'autres effets neurologiques potentiellement associés à l'exposition aux pesticides sont la sclérose latérale amyotrophiques, les troubles oculaires, le syndrome de Guillain-Barré, les troubles du mouvement, l'atrophie multi-systémique, les troubles psychiatriques et une dystrophie sympathique du réflexe. il a été prouvé également que l'exposition aux pesticides augmente l'atteinte de maladie de Parkinson (**Bjørning-Poulsen et al., 2008, Kesavachandran et al., 2009, Hussien Ahmed et al., 2017**).

- **Effets respiratoires**

Des problèmes sanitaires ont été observés chez les paysans qui utilisent les pesticides notamment des symptômes respiratoires comme la toux, les mucosités et la respiration sifflante. Les insecticides, surtout ceux qui inhibent la cholinestérase,

peuvent causer des symptômes respiratoires pour les agriculteurs (**Kesavachandran et al., 2009, Quansah et al., 2016**).

- **Effets cutanés**

Différents types de maladies cutanées (dermatite allergique de contact, allergies de contact, symptômes cliniques de la dermatite de contact, eczéma...etc.) ont été observés chez les utilisateurs des pesticides suite au contact aux différents types de pesticides (**Kesavachandran et al., 2009, Macfarlane et al., 2013**).

- **Cancer**

Les agriculteurs ont un risque plus élevé d'être atteint par le cancer d'estomac et le cancer de cerveau, par comparaison avec les autres membres de la population. Plusieurs pesticides ont été démontrés potentiellement cancérogènes dans des essais sur les animaux. L'agence Internationale des recherches sur le cancer a publié un rapport sur l'augmentation du risque d'atteinte par le cancer de la peau et des lèvres pour les pulvérisateurs professionnels de pesticides (**Kesavachandran et al., 2009, Rodriguez et al., 2017**).

- **Génotoxicité**

Les pesticides exercent leur action toxique par génotoxicité directe, ils peuvent donc subir une activation métabolique et former des intermédiaires électrophiles capables d'interagir avec les acides nucléiques; ou par d'autres moyens indirects tel que le stress oxydatif, l'inhibition de la communication intercellulaire, la formation de récepteurs activés ou autres. En plus, les effets produits par la combinaison de plusieurs matières actives sont supérieurs aux effets individuels additionnés à cause de l'interaction entre les molécules simultanément présentes. Des enquêtes sont souvent menées auprès des personnes considérées comme exposées à un risque relativement direct par leur mode de vie quotidienne et les adduits d'ADN sont les biomarqueurs adoptés pour la génotoxicité. Dans ce cadre, des adduits d'ADN ont été détectés dans les cellules sanguines de personnes travaillant dans la floriculture et

exposées quotidiennement à des mélanges de pesticides (**Jawich, 2006, Bolognesi et Holland, 2016**).

- **Perturbation du système endocrinien :**

Il existe de nombreuses définitions pour décrire ce que sont les perturbateurs endocriniens. Celle qu'a établie l'Organisation mondiale de la santé en 2002 est la plus acceptée : un perturbateur endocrinien est "une substance exogène ou un mélange qui altère la/les fonction(s) du système endocrinien et, par voie de conséquence, cause un effet délétère sur la santé d'un individu, sa descendance ou des sous-populations.

Les perturbateurs endocriniens regroupent une vaste famille de composés capables d'interagir avec le système hormonal, et notamment avec notre métabolisme ou nos fonctions reproductrices. Le système endocrinien regroupe les organes qui sécrètent des hormones : thyroïde, ovaires, testicules, hypophyse... Il libère ces médiateurs chimiques dans la circulation sanguine pour agir à distance sur certaines fonctions de l'organisme comme la croissance, le métabolisme, le développement sexuel, le développement cérébral et la reproduction. Les perturbateurs endocriniens altèrent le fonctionnement habituel de l'organisme en interagissant avec la synthèse, la dégradation, le transport et le mode d'action des hormones. Ces molécules se caractérisent donc par un effet toxique non pas direct, mais indirect, via les modifications physiologiques qu'elles engendrent.

De manière générale, il s'agit de substances chimiques d'origine naturelle ou artificielle qui peuvent interférer avec le fonctionnement des glandes endocrines, organes responsables de la sécrétion des hormones. Cette action peut passer par différentes voies selon le produit considéré, ils vont :

- Imiter l'action d'une hormone naturelle. Le perturbateur endocrinien se fixe sur le récepteur cellulaire et entraîne une réponse normale. C'est l'effet agoniste.
- Se lier au récepteur hormonal et empêcher l'émission d'un signal. Le perturbateur endocrinien entrave alors l'action des hormones. Il s'agit d'un effet antagoniste.

- Gêner ou bloquer le mécanisme de production ou de régulation des hormones ou des récepteurs et ainsi modifier la concentration des hormones présentes dans l'organisme (œstrogènes, testostérone) en interférant avec leurs mécanismes de synthèse, de transport, ou d'excrétion.

Il en découle un certain nombre de conséquences potentielles pour l'organisme, propres à chaque perturbateur endocrinien : altération des fonctions de reproduction, malformation des organes reproducteurs, développement de tumeurs au niveau des tissus producteurs ou cibles des hormones (thyroïde, sein, testicules, prostate, utérus...), perturbation du fonctionnement de la thyroïde, du développement du système nerveux et modification du sex-ratio. Certains effets apparaîtraient à faibles doses, diminueraient lorsque l'on accroît les doses et augmenteraient à nouveau pour des doses élevées. Les effets des perturbateurs endocriniens sur la santé varient selon l'âge et l'état physiologique des individus exposés. Il existe des «fenêtres de susceptibilité» ou des «périodes de vulnérabilité» durant lesquelles certaines populations (femme enceinte ou en âge de procréer par exemple) sont plus sensibles à leurs actions. Par ailleurs, les effets des perturbateurs endocriniens peuvent également concerner la descendance des individus exposés. On parle alors d'effets transgénérationnels. Généralement les organophosphorés empêchent la liaison hormone thyroïdienne-récepteur et augmentent l'expression de la réponse des gènes d'œstrogènes. Pour les carbamates on pense qu'ils affectent des androgènes et des mécanismes dépendant des récepteurs des androgènes, inhibe l'activité androgène en favorisant l'activité œstrogène, favorise faiblement l'activité de l'Aromatase qui augmente la production d'œstrogène. Les Insecticides pyréthrinoïdes, potentialisent l'action des œstrogènes en agissant sur les récepteurs des œstrogènes ou peut-être par une autre voie de signalisation. Certains inhibent l'action de la progestérone en affectant l'hormone elle-même ou interfère avec l'action des hormones sexuelles féminines, en provoquant une réduction du poids de l'ovaire, l'absence de l'œstrus et diminue le niveau des hormones thyroïdiennes dans le sang (Mckinlay, 2008, Jensen *et al.*, 2013, Li *et al.*, 2014, Mehrpour *et al.*, 2014).

## **CHAPITRE III**

# **Résidus de Pesticides dans les Denrées Alimentaires**

## **Chapitre III : Les résidus de pesticides dans les denrées alimentaires (Définitions, Règlements et Méthodes d'Analyses)**

### **III.1. Quelques définitions**

#### **III.1.1. Définition des résidus de pesticides**

On entend par "résidu de pesticide" toute substance déterminée présente dans les aliments, les denrées agricoles ou les produits pour l'alimentation animale à la suite de l'utilisation d'un pesticide. Ce terme englobe tous les dérivés d'un pesticide, tels que les produits de conversion et de réaction, les métabolites et les impuretés que l'on considère comme ayant une importance sur le plan toxicologique. (Note: Les "résidus de pesticides" comprennent les résidus provenant de sources inconnues ou inévitables (par exemple de l'environnement), tout comme d'utilisations connues d'un produit chimique) (FAO, 2006, Codex Alimentarius, 2017).

#### **III.1.2. Définition du délai d'application avant récolte (DAR)**

C'est le délai minimal autorisé entre le dernier traitement et la récolte d'une culture. On emploie aussi la locution « délai avant récolte » qui a donné le sigle DAR (Index phytosanitaire, 2015).

#### **III.1.3. Définition de la limite maximale de résidus (LMR)**

On entend par "LMR" la concentration maximale du résidu d'un pesticide (exprimée en mg/kg) que la Commission du Codex Alimentarius recommande d'autoriser officiellement dans ou sur des produits alimentaires ou des aliments pour animaux. Les LMR sont fondées sur des données concernant les BPA, et les aliments obtenus à partir des produits qui répondent aux LMR applicables sont réputés acceptables sur le plan toxicologique (FAO, 2016, Codex Alimentarius, 2017).

### **III.2. Réglementations sur les pesticides**

#### **III.2.1. Réglementations à travers le monde**

- **L'Union Européenne**

Les pesticides ont été réglementés par trois anciennes directives (76/895/EEC, 86/362/EEC, 90/642/EEC), faites entre 1977 et 1990. La première a fixé les LMRs

dans les fruits et légumes ainsi que la méthode d'échantillonnage pour la recherche de ces résidus. La deuxième fixant les LMRs dans les céréales ainsi que la méthode d'échantillonnage. La troisième modifiant les LMRs des pesticides pour certains produits d'origine végétale, y compris les fruits et légumes. Depuis 1991 la réglementation est devenue de plus en plus exigeante avec la mise en place de la directive 91/414/CEE concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. Par la suite il a eu une succession de modification et d'amélioration réglementaire avec le développement rapide du marché des pesticides et l'apparition de plus en plus de nouvelles molécules (**Hussey et Bell, 2004, Arvanitoyannis, 2008, Coutrelis, 2009, Martin, 2016**).

- **Le Japon**

La production, la commercialisation et l'utilisation des pesticides sont réglementées par la loi de régulation des produits chimiques agricoles appliquée par le ministère de l'agriculture, des forêts et de la pêche japonais en 1948. Les fabricants et les importateurs ne peuvent pas vendre des pesticides, sauf s'ils sont enregistrés. La principale loi utilisée pour la régulation de ces produits par le Ministère de la Santé, du Travail et des Affaires sociales est celle de la salubrité des aliments en 1947, pour chaque pesticide le ministère a établi une DJA basée sur des évaluations toxicologiques. Les LMRs sont établies pour chaque couple culture-pesticide à partir des essais de bonnes pratiques agricoles. Le ministère de l'environnement est le responsable de l'évaluation des risques alimentaires des contaminants chimiques présents dans l'environnement (**Fujimori, 2004, MAFF, 2017**).

- **Les Etats unis**

L'intention et la concentration sur la réglementation des pesticides, aux États-Unis, ont évolué de façon spectaculaire depuis la première législation fédérale sur les aliments, qui a été adoptée en 1906. Elle a été suivie par la première loi fédérale spécifique sur les pesticides de 1910, administrée par le département de l'agriculture des Etats unies (USDA). En 1938, la législation sur les aliments a été mise à jour avec l'établissement des limites réglementaires des pesticides et autres substances nocives dans les aliments. Une loi plus globale sur les pesticides a été adoptée en 1947 qui

requière l'enregistrement de tous les pesticides auprès de l'USDA. En 1954 l'apparition des LMRs. En 1970 la création de l'agence de protection de l'environnement des Etats unis (USEPA) et exigence des preuves scientifiques que le pesticide ne présente «aucun effet négatif injustifié» pour les humains et l'environnement. L'évolution réglementaire continue avec l'exigence de l'examen de toutes les limites existantes tous les 10 ans afin de s'assurer qu'ils répondent aux nouvelles normes sanitaires de sécurité fondées sur l'évaluation du risque de toutes les sources non-professionnelles de l'exposition aux pesticides, nourriture, eau potable, et les usages domestiques (évaluation du risque global), ainsi que les effets potentiels sur le système endocrinien. En outre, les risques des produits chimiques ayant un mécanisme commun de toxicité doivent être combinés (évaluation des risques cumulés) (Chaffey et Dobozy, 2004, USDA, 2017, USEPA, 2017).

### III.2.2. Réglementations en Algérie

En Algérie, le contrôle des produits phytosanitaires a connu une évolution dans le temps. La promulgation de la loi n° 87-17 du 01/08/1987 relative à la protection phytosanitaire a permis d'édicter les mesures relatives à la fabrication, l'étiquetage, l'entreposage, la distribution, la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires à usage agricole. Au terme de la loi, aucun produit phytosanitaire ne peut être commercialisé, importé ou fabriqué s'il n'a pas fait l'objet d'une homologation. L'homologation des produits phytosanitaires a été instituée en Algérie par le décret exécutif n° 95-405 du 02/12/1995. (**Index phytosanitaire, 2015**)

Et voici ci-dessous quelques textes réglementaires qui sont en relation avec l'utilisation des pesticides :

- *Décret exécutif n° 95-405 du 9 Rajab 1416 correspondant au 02 Décembre 1995 relatif au contrôle des produits phytosanitaires à usage agricole. JORA N° 75 du 26-12-1995. Page 16.*
- *Décret exécutif n°05-67 du 30 janvier 2005 portant création du comité national du codex alimentarius et fixant ses missions et son organisation. JORA N°11 du 09.02.2005; page 4.*

- *Arrêté du 21 Rabie Ethani 1429 correspondant au 27 avril 2008 modifiant l'arrêté du 12 Ramadhan 1426 correspondant au 15 octobre 2005 fixant la liste nominative des membres du comité national du Codex Alimentarius. JORA N°32 du 18.06.2008; Page 61.*

### III.3. Méthodes de recherche des résidus de pesticides dans les aliments

Avant 1960 on utilisait pour chaque pesticide sa propre méthode d'extraction. Avec l'apparition de plus en plus de nouvelles molécules de pesticides en plus de l'ignorance de l'historique des traitements des échantillons et la diversité des propriétés physicochimiques des pesticides, l'analyse mono-résidus est devenue presque impossible. Pour cela les chercheurs ont eu recours au développement de méthode multi-résidus pour réduire le temps et le coût d'analyse. Les principales étapes d'analyse sont : l'extraction, la purification, l'identification et la quantification des résidus de pesticides. Les échantillons nécessitent pour leur analyse des traitements préliminaires car en général les pesticides que l'on recherche se trouvent à de très faibles concentrations dans des matrices complexes nécessitant une extraction. L'objectif du traitement préliminaire est donc d'extraire et de concentrer l'analyte dans l'échantillon et de le rendre le plus dépourvu possible de toute autre impureté co-extraite ou Co-concentrée qui peut interférer avec l'analyte à doser (**Barcelo et al., 2003, Sannino, 2008, Zanella et al., 2017**). Il existe plusieurs méthodes pour l'analyse des résidus de pesticides :

- **La méthode d'extraction solide-liquide/liquide-liquide :** est considérée comme l'une des méthodes les plus simple d'extraction des résidus de pesticides en utilisant l'UPLC/MS-MS pour leur analyse (**Mol et al., 2008, Rentsch, 2016**). Elle est utilisée par plusieurs auteurs pour sa rapidité et sa simplicité (**Gomez-Perez et al., 2012; Martinez-Dominguez, et al., 2015, Martinez-Dominguez, et al., 2016**). Elle n'est pas très adaptée à l'analyse par GC (**Cajka et al., 2012**). Généralement cette méthode est adapté au laboratoire d'analyse avec un grand flux d'échantillons et elle s'adapte aux différents type d'aliments (**Garrido-Frenich et al., 2014**).

- **L'Extraction Matrice à Phase Solide (MSPD):** depuis son introduction par **Barker et al., 1989**, elle a été utilisé pour l'analyse d'une large variété de matrice

(Barker, 2007). Sa simplicité et sa flexibilité ont permis son utilisation pour la détermination de plusieurs résidus de pesticides dans différentes matrices (Ramos et al., 2008, Cao et al., 2015). Elle est basée sur l'application d'une force mécanique sur l'échantillon en visant sa rupture complète et en favorisant les interactions entre la matrice de l'échantillon et un adsorbant solide lié (C8, C18 et Florisil) (Capriotti et al., 2015).

- **L'Extraction en Phase Solide (SPE) :** c'est l'une des procédures les plus fréquentes d'extraction, de purification et de pré-concentration des résidus de pesticides dans les matrices alimentaire (Gan et al., 2016). Malgré qu'il y'a 30 ans que les cartouches SPE ont été introduite, le développement de la méthode SPE s'est échelonné jusqu'au remplacement de l'extraction liquide-liquide (Plotka-Wasyłka, et al., 2016). Gilbert-Lopez et al., 2010, ont utilisé la SPE pour la détermination de plusieurs pesticides suivi d'une identification par LC-TOF-MS. Rodriguez-Cabo et al., 2016 ont évalué la SPE pour l'extraction de certains pesticides avec une détection GC/QTOF-MS.

- **La Micro-Extraction en Phase Solide (SPME) :** est développée par Arthur et Pawliszyn, 1990, la SPME n'utilise pas de solvant et combine l'échantillonnage, l'extraction, la concentration et l'enrichissement en une seule étape en plus elle s'adapte bien aux méthodes chromatographique couplées à la spectrométrie (Chai et Tan, 2009, Abdulrauf et al., 2012).

- **L'Extraction Assistée par Microonde (MAE) :** est mise en œuvre par Ganzler et al., 1986, elle est très utilisée pour l'extraction de différentes matrices (Fang et al., 2012, Wu et al., 2014, Haroune et al., 2015). Elle possède plusieurs avantages mais le matériel nécessaire pour sa réalisation reste assez couteux (Smalling et Kuivila, 2008, Merdassa et al., 2013).

- **La méthode QuEChERS :** (acronyme pour quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe) est basée sur l'extraction avec l'acetonitrile et la purification par DSPE (dispersive solid-phase extraction) proposé par Anastassiades et al., 2003. Elle a pris la première position en termes d'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes. Elle a subi plusieurs modification et adoptée par l'Association of Analytical Communities (AOAC) et le comité européen (CE) (Lehotay et al., 2005,

**Anastassiades et al., 2007**). En outre cette méthode se combine facilement avec les techniques chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse avec quelques modifications (**Shao et al., 2011, Sobhazadeh et al., 2012, Cerqueira et al., 2014, Cabrera et al., 2016**). La QuEChERS peut être combiné à d'autres méthode de purification tel que la pipette d'extraction (**Koesukwiwat, et al., 2010**), l'extraction dispersive liquide-liquide (**Cunha & Fernandes, 2013**), ou la chromatographie à permutaton de gel (**Luo et al., 2015**). Récemment certains auteurs ont combiné la QuEChERS avec l'UPLC/HRMS (**Reinholds et al., 2016**) la LC/QTOF-MS (**Munaretto et al., 2016**) et UHPLC/TOF-MS (**Perez-Ortega et al., 2016**).

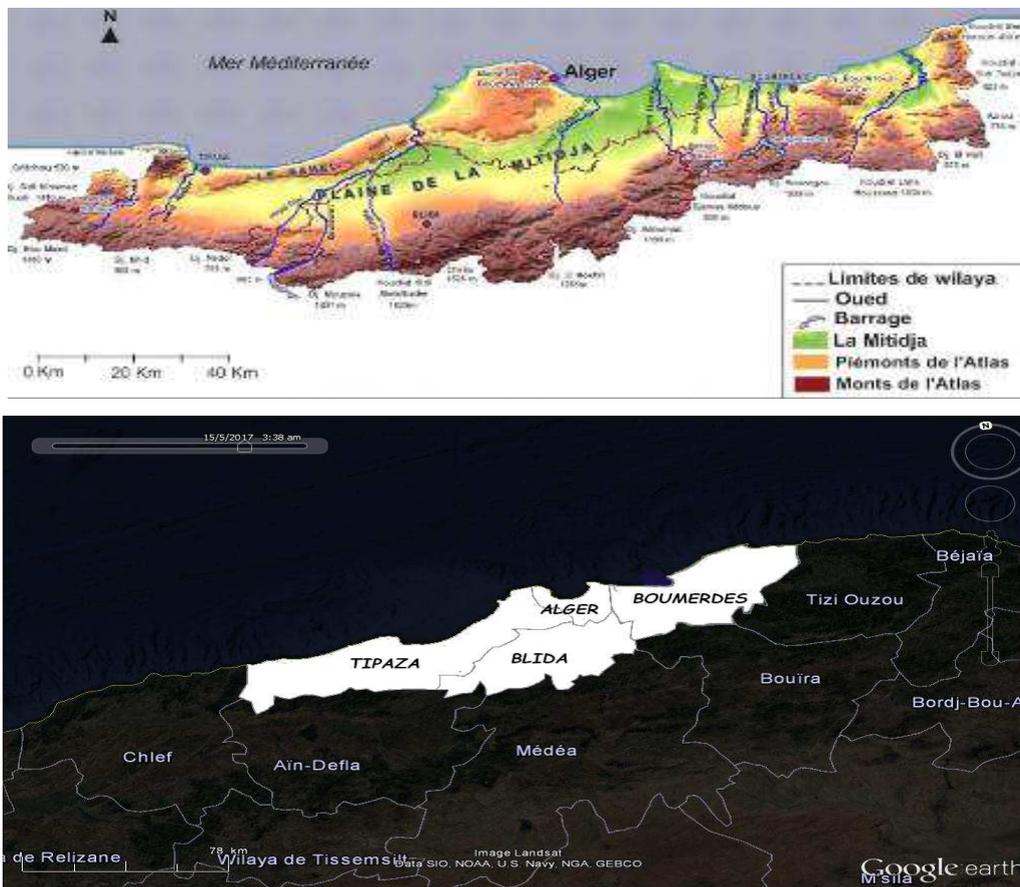
# ***CHAPITRE IV***

## ***MATERIELS ET METHODES***

## Chapitre IV : Matériels et Méthodes

### IV.1. Région d'étude

Le choix de zone pour notre étude à porter sur la plaine de la Mitidja qui se trouve dans le Centre, Nord de l'Algérie. Elle est englobée par quatre wilayas ; la capitale Alger et les trois wilayas qui l'entoure : Boumèrdes, Tipaza et Blida. Cette région est soumise à un climat méditerranéen caractérisé par deux périodes, l'une douce et humide allant de novembre à avril et l'autre chaude et sèche allant de mai à octobre, l'automne généralement humide et doux, l'hiver et le printemps sont modérément pluvieux et relativement froids et l'été est généralement chaud et sec (**Figure 9**).



**Figure 9:** Cartes géographiques de la plaine de Mitidja et les wilayas qui l'englobent (ANDI, 2013, Google earth 2017).

## IV.2. Enquête sur les pesticides

Nous avons essayé de rassembler toutes les données disponibles sur l'évaluation des résidus de pesticides dans les fruits et légumes destinés aux consommateurs Algériens. L'état réel de contamination des produits de récolte, par les résidus de pesticide est quasi-inexistant.

Dans le cadre de notre étude, une enquête a été réalisée dans la Mitidja auprès de 42 agriculteurs (chef d'exploitation agricole) et de 20 distributeurs de produits phytosanitaires pour déterminer l'état des lieux de l'utilisation des pesticides dans la région d'étude (les principaux pesticides utilisés, le comportement des agriculteurs vis-à-vis de l'utilisation des pesticides...).

Un questionnaire a été élaboré pour nous renseigner sur les pesticides utilisés dans la région de la Mitidja (titre de la spécialité commerciale, matière active et famille chimique), la façon dont ils sont utilisés par les agriculteurs (respect des bonnes pratiques agricoles, fréquence d'utilisation), ainsi que le degré de sensibilité des agriculteurs aux risques liés à l'utilisation des pesticides (Voir Annexe 1).

## IV.3. Analyses des échantillons de fruits et légumes récoltés auprès des marchés

### IV.3.1. plan d'échantillonnage :

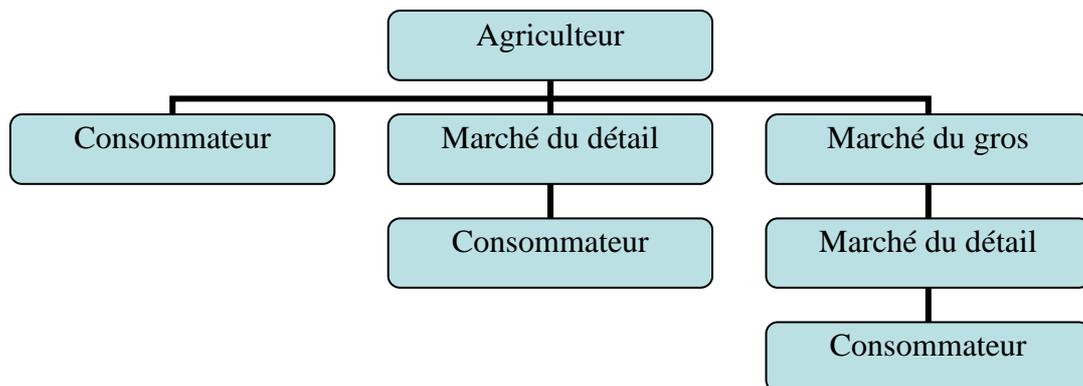


Figure 10 : Réseau de distribution des fruits et légumes

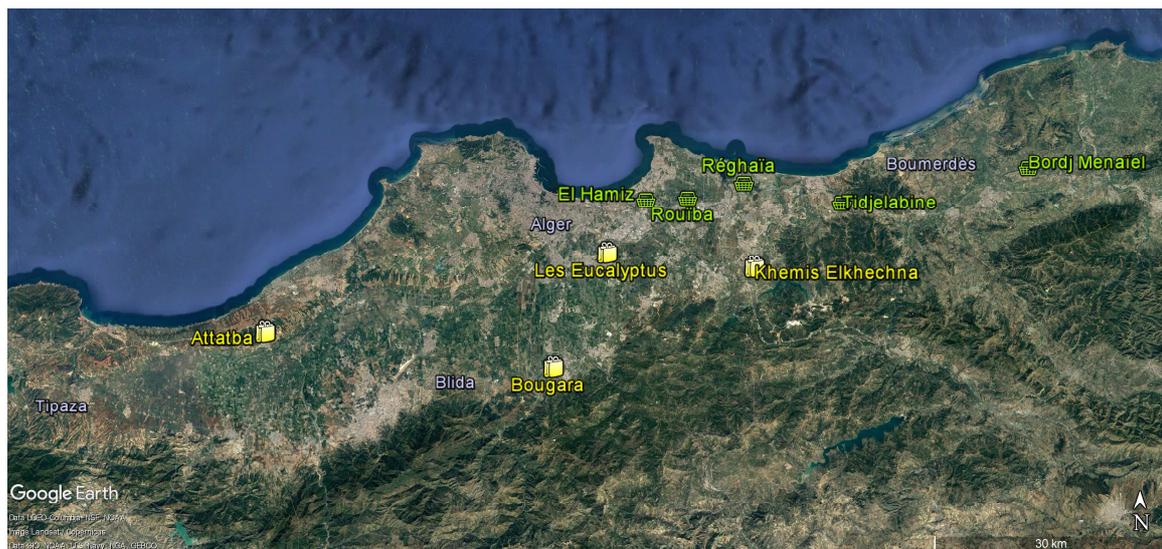
Nous avons constaté que le réseau de distribution des fruits et légumes allant de l'agriculteur vers le consommateur suit trois principaux chemins :

- la grande partie de la distribution commence de l'agriculteur vers les marchés du gros en passant par les marchés de détail vers le consommateur.
- une autre partie de la distribution commence de l'agriculteur vers les marchés de détail puis le consommateur.
- et la dernière partie de l'agriculteur directement vers le consommateur.

Sur la base de cette analyse nous avons établi notre plan d'échantillonnage par la récolte d'échantillons des marchés de gros et de certains marchés de détails installés dans la Mitidja. Les marchés échantillonnés sont représenté dans le **Tableau 2** et la **Figure 11** :

**Tableau 2** : Informations sur les marchés échantillonnés

Marchés	Types	Wilayas
Eucalyptus	Gros	Alger
Hamiz	Détail	Alger
Reghaia	Détail	Alger
Rouiba	Détail	Alger
Khemis-Khechna	Gros	Boumerdes
Bordj-Menaïel	Détail	Boumerdes
Tidjelabine	Détail	Boumerdes
Bougara	Gros	Blida
Attatba	Gros	Tipaza



**Figure 11** : Positions géographiques des marchés échantillonnés (Google Earth, 2017).

L' échantillonnage a consisté à récupérer environ deux kilogrammes de tomate et de poivron de chaque vendeur au niveau des quatre et cinq marchés de gros et de détails respectivement, qui se trouvent dans la Mitidja comme représenté dans la carte géographique ci-dessus. Au total 100 échantillons dont 65 échantillons de tomate et 35 de poivron sont conservés au congélateur à -18°C en attente de leurs analyses ultérieures. L'origine de la culture a été demandée aux vendeurs lors de l'échantillonnage.

#### **IV.3.2. Analyses des résidus de pesticides**

##### **IV.3.2.1 Réactifs**

- **Solvants**

Le solvant que nous avons utilisé est l'Acétonitrile de marque SIGMA Aldrich et de qualité HPLC (qualité pesticides).

- **Réactifs en poudres**

Nous avons utilisé le Sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), le Chlorure de sodium ( $\text{Na Cl}$ ) et le charbon actif qui ont été préalablement décontaminés par séchage à l'étuve à 200° C pendant 4h.

- **Étalons et standards analytiques de pesticides**

Les standards des pesticides du diphenylamine, diazinon, metalaxyl, fenitrothion, malathion, chlorpyrifos, parathion, dicofol (methanone), endosulfan I, endosulfan II, bifenthrine, lambdacyalothrine et permethrine, de grade analytique (99% de pureté) de marque Fluka Dr. Ehrenstorfer (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany). Et nous avons utilisé le Dodecane (C12) comme étalon interne (EI).

Ci-dessous quelques données sur les pesticides retenus pour l'analyse (**PAN** Pesticide Database et **IUPAC PPDB** Database) :

**Diphenylamine :**

Insecticide, fongicide et régulateur de croissance des plantes ; famille chimique : Amine.

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_{12}H_{11}N$  ; MM : 169.22; Solubilité dans l'eau : 25.8 mg/l à 20 °C ; Solubilité dans l'hexane : 37000 mg/l à 20 °C ; Point de fusion = 53 °C

- **Informations toxicologiques :**

Toxique (ingestion, inhalation, cutané) ;  $DL_{50}$  : 1120 mg/kg

- **Effets écotoxicologiques :**

Toxique pour les espèces aquatiques et terrestres

**Diazinon :**

Insecticide; famille chimique : organophosphoré

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$  ; MM : 304.35; Solubilité dans l'eau : 60 mg/l à 20 °C ; Solubilité dans l'acétone : 9000000 mg/l à 20 °C ; Point de fusion = /

- **Informations toxicologiques :**

Toxique (ingestion, inhalation, cutané) ; perturbateur endocrinien suspecté, repro-toxique,  $DL_{50}$  : 17 mg/kg

- **Effets écotoxicologiques :**

Très toxique pour les espèces aquatiques et terrestres

**Chlorpyrifos-éthyl :**

Insecticide ; famille chimique : organophosphoré

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$  ; MM : 350,59 ; Solubilité dans l'eau : 2 mg/l à 20 °C ; Solubilité dans l'hexane : 774000 mg/l à 20 °C ; Point de fusion = 41,5 °C

- **Informations toxicologiques :**

Toxique (ingestion, inhalation, cutané) ; perturbateur endocrinien suspecté,  $DL_{50}$  : 60mg/kg

- **Effets écotoxicologiques :**

Très toxique pour les espèces aquatiques et terrestres

**Metalaxyl :**

Fongicide ; famille chimique : Phenylamide

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_{15}H_{21}NO_4$  ; MM : 279.33; Solubilité dans l'eau : 8400 mg/l à 20 °C ;  
Solubilité dans l'hexane : 9100 mg/l à 20 °C ; Point de fusion = 72 °C

- **Informations toxicologiques :**

Toxique (ingestion, inhalation, cutané),  $DL_{50}$  : 669 mg/kg.

- **Effets écotoxicologiques :**

Toxique pour les espèces aquatiques et terrestres

**Fenitrothion :**

Insecticide ; famille chimique : organophosphoré

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_9H_{12}NO_5PS$  ; MM : 277.23; Solubilité dans l'eau : 19 mg/l à 20 °C ;  
Solubilité dans l'hexane : 25000 mg/l à 20 °C ; Point de fusion = 1 °C

- **Informations toxicologiques :**

Toxique (ingestion, inhalation, cutané) ; perturbateur endocrinien suspecté,  
 $DL_{50}$  : 229mg/kg.

- **Effets écotoxicologiques :**

Très toxique pour les espèces aquatiques et terrestres.

**Malathion :**

Insecticide ; famille chimique : organophosphoré

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_{10}H_{19}O_6PS_2$  ; MM : 330.36; Solubilité dans l'eau : 148 mg/l à 20 °C ;  
Solubilité dans l'acétone : 250000 mg/l à 20 °C ; Point de fusion = -20 °C

- **Informations toxicologiques :**

Très Toxique (ingestion, inhalation, cutané) ; perturbateur endocrinien suspecté,  
cancérogène suspecté,  $DL_{50}$  : 750 mg/kg.

- **Effets écotoxicologiques :**

Très toxique pour les espèces aquatiques et terrestres.

**Parathion :**

Insecticide ; famille chimique : organophosphoré

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_{10}H_{14}NO_5PS$  ; MM : 291.27; Solubilité dans l'eau : 24 mg/l à 20 °C ;  
Solubilité dans l'hexane : 75000 mg/l à 20 °C ; Point de fusion = 6.1 °C

- **Informations toxicologiques :**

Très Toxique (ingestion, inhalation, cutané) ; perturbateur endocrinien suspecté,  
cancérogène suspecté,  $DL_{50}$  : 3 mg/kg.

- **Effets écotoxicologiques :**

Très toxique pour les espèces aquatiques et terrestres.

**Dicofol :**

Acaricide ; famille chimique : organochloré

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_{14}H_9Cl_5O$  ; MM : 370.49; Solubilité dans l'eau : 0.8 mg/l à 20 °C ;  
Solubilité dans l'acetone : 400000 mg/l à 20 °C ; Point de fusion = 370.5 °C

- **Informations toxicologiques :**

Très Toxique (ingestion, inhalation, cutané) ; perturbateur endocrinien suspecté,  
cancérogène suspecté,  $DL_{50}$  : 575 mg/kg.

- **Effets écotoxicologiques :**

Très toxique pour les espèces aquatiques et terrestres.

**Endosulfan :**

Insecticide, Acaricide ; famille chimique : organochloré

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_9H_6Cl_6O_3S$  ; MM : 406.93; Solubilité dans l'eau : 0.32 mg/l à 20 °C ;  
Solubilité dans l'hexane : 24000 mg/l à 20 °C ; Point de fusion = 109.2 °C

- **Informations toxicologiques :**

Très Toxique (ingestion, inhalation, cutané) ; perturbateur endocrinien suspecté,  
 $DL_{50}$  : 7,36 mg/kg.

- **Effets écotoxicologiques :**

Très toxique pour les espèces aquatiques ; toxique pour les espèces terrestres.

**Bifenthrine :**

Insecticide, Acaricide ; pyréthrianoïde de synthèse

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$  ; MM : 422.88 ; Solubilité dans l'eau : 0.001 mg/l à 20 °C ;  
Solubilité dans l'acétone : 735700 mg/l à 20 °C ; Point de fusion = 79.6 °C

- **Informations toxicologiques :**

Très Toxique (ingestion, inhalation, cutané) ; perturbateur endocrinien suspecté,  
cancérogène suspecté,  $DL_{50}$  : 70 mg/kg.

- **Effets écotoxicologiques :**

Très toxique pour les espèces aquatiques terrestres.

**Lambdacyalothrine :**

Insecticide ; famille chimique : pyréthrianoïde de synthèse

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$  ; MM : 449.85 ; Solubilité dans l'eau : 0.005 mg/l à 20°C ;  
Solubilité dans l'hexane : 500000 mg/l à 20 °C Point de fusion = 49.2 °C

- **Informations toxicologiques :**

Toxique (ingestion, inhalation, cutané) ; perturbateur endocrinien suspecté,  
 $DL_{50}$  : 70mg/kg.

- **Effets écotoxicologiques :**

Très toxique pour les espèces aquatiques terrestres.

**Permethrine :**

Insecticide ; famille chimique : pyréthrianoïde de synthèse

- **Propriétés physico-chimiques**

FM :  $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$  ; MM : 391.3 ; Solubilité dans l'eau : 0.2 mg/l à 20 °C ;  
Solubilité dans l'hexane : 1000000 mg/l à 20 °C ; Point de fusion = 34.5 °C

- **Informations toxicologiques :**

Très Toxique (ingestion, inhalation, cutané) ; perturbateur endocrinien suspecté, cancérigène, DL<sub>50</sub> : 300 mg/kg.

- **Effets écotoxicologiques :**

Très toxique pour les espèces aquatiques terrestres.

#### **IV.3.2.2. Méthodes d'analyses**

##### **IV.3.2.2.1. Mise au point de la méthode d'analyse**

- **Optimisation des paramètres chromatographiques**

Des solutions d'étalons individuels des molécules utilisées ont été préparées et analysées par GC-MS pour optimiser les différentes conditions chromatographiques d'analyse.

Donc à partir des étalons de pesticides cités ci-dessus nous avons préparé, sous une hotte organique et à l'aide d'une Seringue en verre de 1ml graduée (AGE, Analytical Science), des solutions mères de 1000 ppm, et par le biais d'une série de dilutions successives nous avons abouti à des solutions d'une concentration de 1ppm prêtes à analyser par GC-MS. Ensuite nous avons préparé des mixtures de l'ensemble des étalons pour les analyser par GC-MS. Puis nous avons choisi, à partir du spectre des molécules respectives, trois fragments de masse afin de procéder à une analyse en mode SIR (spectre ion mode) pour la quantification.

##### **IV.3.2.2.2. Protocole d'analyse**

- **Extraction des résidus de pesticides des fruits et légumes**

La méthode d'extraction des résidus de pesticides que nous avons utilisée est la méthode QuEChERS, cette méthode est une méthode multi-résidus pour l'extraction des résidus de pesticide à partir de plusieurs matrices et principalement les fruits et légumes. Nous pouvons la résumer comme suit :

Environ 1kg de chaque échantillon est broyé à l'aide d'un homogénéisateur de type Clatronic UM 3284. 10 g de chaque échantillon sont ensuite pesés dans un tube de centrifugation conique de 50 ml avec une Balance de précision (D=0,1 mg). On

ajoute 10 ml d'acétonitrile. On agite pendant 1 min à l'aide d'un Agitateur vortex. 4 g de MgSO<sub>4</sub> et 1 g de NaCl sont ajoutés, puis on agite pendant 1 min à l'aide d'un Agitateur Vortex. On centrifuge à 4500tr/min pendant 5 min en utilisant une centrifugeuse de marque SIGMA. On récupère la phase organique (Surnagent) et on lui ajoute 1,8 g de Mgso<sub>4</sub> et 25 mg de charbon actif ; la phase organique est ensuite récupérées après centrifugation à 4500tr/min pendant 5 min. On concentre cette dernière sous flux d'azote et le résidu sec est repris par 1 ml d'acétonitrile. 50µL d'étalon interne sont ajouté avant l'analyse par GC /MS.

La GC-MS utilisée est un appareil de Chromatographie en phase gazeuse « Agilent, HEWLETT PACKARD model HP6890 » couplé à une spectrométrie de masse model « Agilent, HEWLETT PACKARD model HP5973», comprenant une source d'ionisation à impact électronique, un analyseur simple quadripôle, un injecteur capillaire Split-Splitless avec seringue d'injection de 10µl, un logiciel d'acquisition de données « ChemStation » avec une librairie de spectre de masse englobant les données de plusieurs librairies (NIST, WILEY, MAINLIB...etc.).

- **Réalisation du blanc de procédure**

Afin de contrôler l'absence de contaminants au niveau du système (ensemble d'appareillage d'analyse), nous avons effectué une extraction en remplaçant la matrice par de l'eau distillée, puis la solution obtenue est analysée par GC-MS.

- **Extraction des échantillons non traités des cultures étudiées**

Effectuée dans le but d'éviter des résultats par excès.

- **Calcul des rendements d'extraction**

Nous avons dopé le blanc de chaque matrice avant l'extraction avec les pesticides de telle sorte à avoir une concentration finale de 500ppb. L'étalon interne est ajouté avant injection à une concentration de 500ppb. Et nous les avons comparés avec des solutions étalons de ces pesticides à la même concentration (500ppb). Le calcul du rendement d'extraction se fait de la manière suivante :

$$(\text{Rendement d'extraction}) = \frac{\text{surface du dopé} / \text{surface de l'étalon interne}}{\text{surface de l'étalon} / \text{surface de l'étalon interne}} * 100$$

- **Extraction des échantillons récoltés des marchés**

Nous avons procédé à l'extraction des échantillons récoltés des marchés avec la méthode QuEChERS préalablement décrite. Les extraits obtenus sont conservés dans un congélateur à -18°C à l'abri de la lumière jusqu'à analyse par GC.

#### **IV.3.2.2.3. Conditions chromatographiques**

- **Analyses par la GC-MS**

Les étalons de pesticides étudiés ont été analysés selon les conditions chromatographiques décrites comme suit :

Le volume injecté est de 1µl en mode Splitless à une température de 240°C. La Colonne est de type HP 5 (5% diphényle et 95% diméthyle polysiloxane) de 30m de longueur, un diamètre externe de 0,25mm et un diamètre interne de 0,25µm, le gaz vecteur est l'Hélium à un débit de 0,8 ml/min. Le programme thermique commence par une température initiale de 100°C pendant 1min, puis elle augmente de 8°C/min jusqu'à atteindre 220°C pendant 4min, puis elle augmente de 1°C/min jusqu'à atteindre 230°C pendant 4,5 min, puis elle augmente de 4°C/min jusqu'à atteindre 260°C et elle est maintenue à 280°C pendant 3min. Le détecteur est un détecteur de masse avec une température de la source de 230°C et une température de ligne de transfert de 230°C et un potentiel d'ionisation de 70 eV. Le temps total d'analyse est de 45 minutes.

#### **IV.3.2.2.4. Evaluation des performances analytiques de la méthode**

- **Domaine de linéarité**

Pour chacune des molécules étudiées nous avons préparé une gamme étalon avec des concentrations croissantes (100, 200, 300, 500, 700, 800 et 1000 ppb), avec l'étalon interne à une concentration constante (500ppb), puis nous avons dosé les différents points de la gamme par GC-MS.

- **Spécificité, Répétabilité, Limites de détection et de quantification**

Pour l'évaluation de ces paramètres nous avons suivi la même procédure que celle décrite précédemment.

#### **IV.3.2.2.5. Quantification des résidus de pesticides recherchés dans les fruits et légumes étudiés**

Après avoir fait l'extraction de tous les échantillons de fruits et légumes, nous les avons analysés par GC-MS, avec des gammes qui vont servir pour la lecture des quantités de pesticides présentes dans les fruits et légumes analysés.

#### **IV.4. Calcul des apports journaliers estimés :**

Sur la base des résultats obtenus nous avons calculé les apports journalières estimées (AJE) en  $\mu\text{g}$  par kg du poids corporel et par jour pour le consommateur algérien, par l'ingestion de la tomate, du poivron et par les deux fruits ensemble, suivant la formule suivante (**Juan-Borras, 2016**):

$$\text{AJE} = ((C_1 + C_2 + \dots + C_n) / n) * D / (365 * 60)$$

Où :

C : la concentration du pesticide dans chaque échantillon analysé

n : le nombre total des échantillons analysés

D : la disponibilité alimentaire annuelle de chaque fruit

365 : le nombre de jours dans l'année

60 : le poids corporel considéré du consommateur algérien.

#### **IV.5. Analyse de résidus de pesticides dans des fruits et légumes dans une station de bonnes pratiques agricoles**

En se basant sur les résultats de l'enquête, trois pesticides sont utilisés (Chlorpyrifos-ethyl, bifenthrine et methiocarbe) sur trois cultures de fruits et de légumes (tomates, fraise et courgette). Une fois les échantillons de chaque culture récoltés ; ils sont conservés pour les analyser et déterminer leurs teneurs en résidus de pesticides.

#### **IV.5.1. Description des stations d'expérimentations**

Les expériences de traitements des plants de fruits et légumes ainsi que la cueillette des échantillons ont été réalisés dans la station de Rouïba, pour la courgette et la tomate, et dans la station de Dergana, pour la fraise. Ces stations appartiennent à l'entreprise Cevi-Agro filiale du groupe Cevital.

Ces deux stations se situent à environ 20 km à l'est d'Alger. La station de Rouïba se situe à droite de la route nationale N°5 allant de Boumerdes vers Alger, et la station de Dergana est distante de 4km du chef-lieu de Rouïba, à 800 mètres à gauche de la route qui va de Rouïba vers Ain-Taya. Les stations de Rouïba et Dergana occupent une superficie totale de 8ha et 22ha respectivement où les bonnes pratiques agricoles sont rigoureusement appliquées.

Les serres installées dans les deux stations sont des serres multi-chapelles d'environ 2 ha chacune, équipées d'un insecte-proof (filet dont les mailles sont très étroites pour empêcher la pénétration des insectes nuisibles à l'intérieur de la serre) et sont recouvertes par un plastique spéciale pour serre. Les plants installés à l'intérieur de ces serres sont conduits en cultures hors-sol, qui est une nouvelle technique moderne indépendante du sol, dans laquelle le sol est remplacé par un support, les fibres de la noix de coco dans notre cas, contenus dans des sacs en plastique (appelés pain), dont l'eau et les éléments nutritifs sont apportés par le biais de canalisations reliées à la station de pompage (fértigation). L'apport des éléments nutritifs est calculé avec précision de telle sorte à répondre aux besoins de la plante sans excès ni carence, de plus elles sont équipées avec un réseau de drainage pour évacuer les eaux résiduelles qui vont être conduites vers le bassin d'accumulation d'eau de rejet. Dans chaque pain trois plants sont installés. Les produits phytosanitaires sont acheminés de la station de pompage, où se font le dosage et les préparations nécessaires, vers les plants présents dans les serres en utilisant des canalisations reliant ces deux lieux.

#### **IV.5.2. Matériel végétal**

Les fruits et légumes (tomate, fraise et courgette) ont été choisis en fonction de la production nationale et de leurs disponibilités au sein de la station. Nous avons

choisi la variété *Prestylla* pour la tomate, *Juliette* pour la courgette et *Camarosa* pour la fraise. Le choix de la serre, ainsi que de la variété est fait de façon aléatoire.

### IV.5.3. Traitement avec les produits phytosanitaires

#### IV.5.3.1. Les pesticides choisis

Le suivi de l'état sanitaire des serres est réalisé par les ingénieurs des deux stations deux fois par semaines grâce au système de monitoring.

Les produits phytosanitaires choisis pour cette étude font partie de la liste des pesticides homologués par le ministère de l'agriculture publiée dans l'index phytosanitaire pour les cultures choisies, ce choix est effectué sur la base des résultats de l'enquête réalisée et selon la disponibilité de ces produits phytosanitaires dans la station. Leur fréquence d'utilisation pour ces cultures, leurs risques pour l'environnement et l'être humain, ainsi que la possibilité d'être analysés par les techniques disponibles ont été pris en considération.

Les pesticides utilisés pour les traitements des cultures sont résumés dans le **Tableau 3**.

**Tableau 3** : Pesticides utilisés pour le traitement des cultures retenues

Nom Commercial du Pesticide	Matière Active	Famille chimique	Cultures Traitées
Mesurool 50 WP	Methiocarbe	Carbamates	Courgette
Pychlorex 48EC	Chlorpyrifos-ethyl	Organophosphorés	Fraise/ Tomate
Baton100EC	Bifenthrine	Pyréthroïdes de synthèse	

#### IV.5.3.2. Application des traitements

Les traitements phytosanitaires sont appliqués aux doses homologuées sur une ligne de chaque culture choisie aléatoirement. Pour des raisons pratiques et économiques nous avons calculé les quantités nécessaires et suffisantes pour le traitement de ces cultures (**Tableau 4**).

La courgette est traitée avec le Mesurool 50WP. Trois traitements consécutifs sont effectués. Une durée de trois jours sépare deux traitements consécutifs.

La fraise et la tomate sont traitées avec le Pychlorex 48EC et le Baton 100EC. Trois traitements consécutifs sont séparés par sept jours à la suite de deux traitements consécutifs.

Le **Tableau 4** illustre la manière suivie pour le traitement des cultures étudiées, les outils et les doses utilisés pour ce traitement, ainsi que quelques caractéristiques concernant l'utilisation des pesticides choisis (DAR, déprédateurs visés).

**Tableau 4** : Informations concernant les modalités du traitement et les produits utilisés (DAR et Doses).

Cultures	Produits							Déprédateurs visés
	Nombre d'Intervention	Outil de Traitement	Titre de la Spécialité Commerciale du Pesticide	Matière Active	DAR	Dose Homologuée	Dose d'Utilisation	
<b>Courgette</b>	3	Brouette de pulvérisation de 20 litre avec moteur.	Mesurool 50WP	Methiocarbe	15 jours	150g/hl	30g/20l	Thrips
<b>Fraise</b>	3	Pulvérisateur à dos de 10 litres	Pychlorex 48EC Baton 100EC	Chlorpyrifos-éthyl Bifenthrine	7 jours	175 ml/hl 30 ml/hl	17,5ml/10l 3ml/10l	Pucerons, noctuelles Acariens
<b>Tomate</b>	3	Brouette de pulvérisation de 20 litre avec moteur.	Pychlorex 48EC Baton 100EC	Chlorpyrifos-éthyl Bifenthrine	7 jours	175 ml/hl 30 ml/hl	35ml/10l 6ml/10l	Pucerons, noctuelles Acariens

#### IV.5.4. L'échantillonnage

L'échantillon doit être représentatif du lot à partir duquel il est obtenu. Pour l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes, le poids de l'échantillon doit être supérieure ou égale à 1kg soit au moins 10 unités (pour les produits frais de taille moyenne dont le poids unitaire est de 25 à 250 g en général) (**Hans-Peter et al., 1987, Hans-Peter et al., 1992, Directive 2002/63/CE, Meredith et al., 2002**).

Pour notre étude nous avons prélevé un fruit sur chaque mètre linéaire pour avoir en fin de la ligne un échantillon d'environ 1kg qui contient au moins 10 fruits.

Pour la courgette nous avons prélevé trois échantillons, le premier a été prélevé trois jours après le premier traitement et avant de faire le deuxième traitement. Le deuxième échantillon a été prélevé trois jours après le second traitement et avant de faire le troisième traitement. Le troisième échantillon a été prélevé cinq jours après le troisième traitement. (**Tableau 5**).

Pour la fraise et la tomate nous avons prélevé trois échantillons pour chacune des deux cultures. Le premier échantillonnage a été réalisé sept jours après le premier traitement et avant le deuxième traitement. Le second échantillonnage a été réalisé sept jours après le deuxième traitement et avant de faire le troisième traitement. Le troisième échantillonnage a été réalisé sept jours après le troisième traitement.

**Le Tableau 5** illustre la façon suivie pour la réalisation de l'échantillonnage des trois cultures.

**Tableau 5** : Echantillonnage des cultures étudiées

Culture	Echantillon	Période d'échantillonnage
Courgette	Ech1	J3
	Ech2	J6
	Ech3	J11
Fraise / Tomate	Ech1	J7
	Ech2	J14
	Ech3	J21

De plus des échantillons traités avec les pesticides préalablement choisis, nous avons récolté un échantillon non traité de chaque culture d'environ 1kg (de la même variété de la culture), qui a servi comme blanc pour nos analyses par la suite.

#### **IV.5.5. Conservation des échantillons**

Les échantillons prélevés sont mis dans des bocaux en verre avec des couvercles, préalablement décontaminés, ces bocaux sont immédiatement mis dans des sacs en papier opaque.

Nous avons choisi le verre pour ses caractéristiques hygiéniques, de plus il est inerte vis-à-vis des pesticides et des fruits et légumes récoltés. Les flacons en verre sont emballés dans des sacs en papier kraft brun afin d'éviter la pénétration de la lumière qui peut être la cause de dégradation des pesticides photosensibles, ce qui peut fausser les résultats.

Les fruits et légumes après avoir été récoltés sont directement mis dans un congélateur à -18°C en attente d'analyse, pour éviter toute sorte de dégradation durant la durée de conservation soit pour les échantillons ou pour les produits phytosanitaires à rechercher.

#### **IV.5.6. Analyses des résidus de pesticides**

##### **IV.5.6.1 Réactifs**

- **Solvants**

Les solvants que nous avons utilisés sont : l'Hexane de marque Fluka pestanal, l'Acétone de marque SIGMA Aldrich et le Dichlorométhane de marque Riedel de Haën pestanal et sont tous de qualité HPLC (qualité pesticides).

- **Réactifs en poudres**

Nous avons utilisé le Sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ ) et le Chlorure de sodium ( $\text{Na Cl}$ ), qui ont été préalablement décontaminées par séchage à l'étuve à 200° C pendant 4h.

- **Étalons et standards analytiques de pesticides**

Les standards des pesticides du Methiocarbe, Chlorpyrifos-ethyl, Bifenthrine, Fenpropathrine et Fenthion (les deux derniers utilisés comme étalons internes) de grade analytique (99% de pureté) de marque Fluka Dr. Ehrenstorfer (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany)

#### **IV.5.6.2. Méthodes d'analyses**

##### **IV.5.6.2.1. Optimisation des paramètres chromatographiques**

Des solutions d'étalons individuels des molécules utilisées ont été préparées et analysées par GC-NPD et GC-MS pour optimiser les différentes conditions chromatographiques d'analyse.

Donc à partir des étalons de pesticides nous avons préparé, sous une hotte organique de marque Captair Chem réf. Filtair 936 et à l'aide d'une Seringue en verre de 1ml graduée (AGE, Analytical Science), des solutions mères de 1000 ppm, et par le biais d'une série de dilutions successives nous avons abouti à des solutions d'une concentration de 1ppm prêtes à analyser par GC-NPD et GC-MS. Ensuite nous avons préparé des mixtures de Chlorpyrifos-ethyl, de Methiocarbe et de Fenthion pour les analyser en GC-NPD et de Bifenthrine et Fenpropathrine pour les analyser en GC-MS.

Pour l'analyse par GC-MS nous avons choisi, à partir du spectre des molécules respectives, quatre fragments de masse afin de procéder à une analyse en mode SIR (spectre ion mode) pour la quantification.

##### **IV.5.6.2.2. Extraction des résidus de pesticides des fruits et légumes**

La méthode d'extraction des résidus de pesticides que nous avons utilisée est la méthode COFRAC : X01, issue de la méthode S8 du Manual of Pesticides Residue Analysis VCH vol-I, 1987 et vol-II, 1992.

Cette méthode est utilisée pour la recherche des résidus de Pesticide Organophosphorés, Organochlorés, carbamates et Pyréthriinoïdes de synthèses dans

les fruits et légumes riches en eau et à faible teneur en matière grasse et sucre. Nous pouvons la résumer comme suit :

A l'aide d'un mixeur de marque Microtron MB 550 KINEMATICA AG, on broie 1kg d'échantillons préalablement découpés en gardant la peau, puis avec une Balance de type KERN ALS2204 N (Max= 220g, D=0,1mg), on pèse 50g de broyat dans un Erlen de 250ml, on y ajoute 100ml d'acétone et on agite pendant 30min avec un agitateur de marque HEIDOLPH UNIMAX, on filtre à l'aide d'un filtre monté, sur un Dispositif Büchner de type Sartorius préalablement rincé à l'acétone à l'aide d'une pompe à Vide de marque Stuart RE 3022C, sans entraîner la partie solide, on lave le filtre avec 50ml d'acétone et on récupère le filtrat (150ml) dans une ampoule à décanter et on y ajoute 300ml d'eau distillée puis 30ml de solution de Na Cl et on fait l'extraction avec 70ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On agite doucement pendant 5min en évacuant les gaz formés toute en évitant les émulsions, on laisse décanter pendant 10min, puis on récupère la phase organique inférieure dans un ballon monté d'un entonnoir garni d'un tampon de laine de verre et contenant environ 20g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . On extrait la phase aqueuse à nouveau avec 70ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , puis on agite pendant 5min comme précédemment et on recueille la phase organique dans le même ballon. On Lave le filtre contenant le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  avec 20ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 20ml d'hexane (l'hexane favorise l'évaporation du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). On évapore la phase organique à l'évaporateur rotatif de marque BUCHI R-124 à une température inférieure à  $50^\circ\text{C}$  sans aller à sec, puis on ajoute 10ml d'hexane à la goutte restante, on évapore à nouveau à l'évaporateur rotatif sans aller à sec. Enfin on reprend le résidu sec par la solution de reprise (acétone/hexane) en ajustant le volume à 10ml. L'extractum est prêt à être injecté et lu sur GC-NPD ou GC-MS selon la molécule recherchée.

- **Réalisation du blanc de procédure**

Afin de contrôler l'absence de contaminants au niveau du système (ensemble d'appareillage d'analyse), nous avons effectué une extraction en remplaçant la matrice par de l'eau distillée, puis la solution obtenue est analysée par GC-NPD et GC-MS.

- **Extraction des échantillons non traités des cultures étudiées**

Effectuée dans le but de confirmer que les parcelles étudiées que nous avons-nous-mêmes traités n'étaient pas préalablement traitées avec les molécules étudiées et dans le but d'éviter des résultats par excès.

De plus les extractum obtenus vont servir par la suite pour la réalisation des gammes matrices.

- **Extraction des échantillons traités des cultures étudiées**

Nous avons procédé à l'extraction, des échantillons traités avec les pesticides en utilisant la méthode d'extraction préalablement définie. Les extractum obtenus sont conservés dans un congélateur à -18°C à l'abri de la lumière jusqu'à analyse par GC.

#### **IV.5.6.2.3. Conditions chromatographiques**

- **Analyses par la GC-NPD**

La GC-NPD utilisée est un appareil de Chromatographie en phase gazeuse équipé d'un détecteur spécifique (Azote-Phosphore) de marque « Perkin Elmer, model Clarus 500 » comprenant un injecteur capillaire Split-Splitless avec seringue d'injection de 5µl, et un logiciel d'acquisition de données « Total Chrom ».

Le Chlorpyrifos-ethyl et le Methiocarbe ont été analysés selon les conditions chromatographiques décrites comme suit :

Le volume injecté est de 1µl en mode Splitless à une température de 280°C. La Colonne est de type Elit 5 (5% diphenyle et 95% diméthyle polysiloxane) de 30m de longueur, un diamètre externe de 0,25mm et un diamètre interne de 0,25µm, le gaz vecteur est l'azote à un débit de 1,2 ml/min. Le programme thermique commence par une température initiale de 100°C maintenue pendant 2min, puis elle augmente de 25°C/min jusqu'à atteindre 200°C, puis on augmente de 10°C/min jusqu'à atteindre 280°C et elle est maintenue à 280°C pendant 5min. Le détecteur est un détecteur

spécifique azote phosphore avec une température de détection de 280°C. Le temps total d'analyse est de 19 minutes.

- **Analyses par la GC-MS**

La GC-MS utilisée est un appareil de Chromatographie en phase gazeuse « Perkin Elmer, model Autosystem XL » couplé à une spectrométrie de masse model « Turbo Mass Gold », comprenant une source d'ionisation à impact électronique, un analyseur simple quadripôle, un injecteur capillaire Split-Splitless avec seringue d'injection de 5µl, un logiciel d'acquisition de données « Turbo Mass » avec une librairie de spectre de masse englobant les données de trois différentes librairies (NIST, NBS et Pflieger).

La Bifenthrine et la Fenprothrin ont été analysées selon les conditions chromatographiques décrites comme suit :

Le volume injecté est de 1µl en mode Splitless à une température de 250°C. La Colonne est de type Elit 5 (5% diphenyle et 95% diméthyle polysiloxane) de 30m de longueur, un diamètre externe de 0,25mm et un diamètre interne de 0,25µm, le gaz vecteur est l'Hélium à un débit de 1,2 ml/min. Le programme thermique commence par une température initiale de 70°C pendant 2min, puis elle augmente de 25°C/min jusqu'à atteindre 150°C, puis elle augmente de 3°C/min jusqu'à atteindre 200°C, puis elle augmente de 8°C/min jusqu'à atteindre 280°C et elle est maintenue à 280°C pendant 10min. Le détecteur est un détecteur de masse avec une température de la source de 230°C et une température de ligne de transfert de 280°C et un potentiel d'ionisation de 70 eV. Le temps total d'analyse est de 41,87 minutes.

#### **IV.5.6.2.4. Evaluation des performances analytiques de la méthode**

L'évaluation des performances analytiques de la méthode nécessite l'étude d'un certain nombre de paramètres tels que la spécificité, la linéarité, l'exactitude, la répétabilité et les limites de détections et de quantifications (**ISO 17025**).

- **Choix du domaine de linéarité**

Pour chacune des molécules étudiées nous avons préparé une gamme étalon avec des concentrations croissantes (100, 200, 300, 400 et 500 ppb), avec les étalons internes (Fenthion et Fenprothrin) à une concentration constante (500ppb), puis nous avons dosé les différents points de la gamme par GC. Le choix des points de la gamme est effectué sur la base des LMRs de ces pesticides fixées par le Codex Alimentarius (**Tableau 6**) pour les cultures choisies.

**Tableau 6** : LMRs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) fixées par le Codex Alimentarius, 2017.

<b>Pesticide</b>	<b>Courgette</b>	<b>Fraise</b>	<b>Tomate</b>
<b>Methiocarbe</b>	100	-	-
<b>Chlorpyrifos-ethyl</b>	-	300	500
<b>Bifethrine</b>	-	1000	300

- **La spécificité**

Propriété d'une méthode d'analyse de convenir exclusivement à la substance analysée en présence d'autres composants, avec la garantie que le résultat de la méthode d'analyse ne provient que de l'analyte. Afin de la déterminer nous avons vérifié l'absence de pics, dans les chromatogrammes des échantillons non traités, au temps de rétention des deux molécules choisis (**ISO 17025**).

- **La répétabilité**

C'est l'expression de la précision de l'analyse lorsque celle-ci est reprise dans les mêmes conditions de réalisation (même laboratoire, même opérateur utilisant le même équipement), après un court intervalle de temps (**ISO 17025**). Afin de la déterminer nous avons injecté le point 500ppb de chaque pesticide étalon 5 fois.

- **Détermination des limites de détection et de quantification**

La limite de détection est la plus petite concentration d'analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée. La limite de quantification est la plus petite concentration d'analyte pouvant être quantifiée dans l'échantillon avec une exactitude

et une précision acceptable (Soboleva *et* Ambrus, 2004). Nous les avons calculées par l'approche instrumentale.

- **Calcul des rendements d'extraction**

Pour le calcul des rendements d'extraction de la méthode utilisée pour chaque molécule et pour chaque matrice, nous avons dopé le blanc non traité de chaque matrice avant l'extraction avec les pesticides de telle sorte à avoir dans l'extractum final une concentration du pesticide de 500ppb. En parallèle nous avons préparé des solutions étalons avec ces mêmes pesticides à la même concentration (500ppb) et nous les avons analysés par GC. Le calcul du rendement d'extraction se fait de la manière suivante :

$$(\text{Rendement d'extraction}) = \frac{\text{surface du dopé} / \text{surface de l'étalon interne}}{\text{surface de l'étalon} / \text{surface de l'étalon interne}} * 100$$

#### **IV.5.6.2.5. Quantification des résidus de pesticides recherchés dans les fruits et légumes étudiés**

Après avoir fait l'extraction de tous les échantillons de fruits et légumes traités nous les avons analysés par GC-NPD ou par GC-MS, selon la molécule recherchée. Les échantillons sont analysés avec leurs gammes étalons correspondantes qui vont servir à quantifier les résidus de pesticides dans les fruits et légumes. Certaines concentrations des échantillons analysés n'étaient pas comprises dans la gamme, nous les avons alors dilués puis repassés en GC.

#### **IV.6. Analyses statistiques des données**

Le traitement des données est réalisé à l'aide du logiciel SPSS version 20.0. La représentation statistique de nos résultats s'est basée sur les analyses descriptives.

# **CHAPITRE V**

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## Chapitre V : Résultats et Discussions

### V.1. Résultats de l'enquête réalisée

L'enquête est réalisée dans la région de la Mitidja au cours de la saison 2013-2014. Elle a ciblé les conditions de vente des pesticides, dans le but de vérifier l'application de la réglementation en matière de vente et d'utilisation des pesticides.

Pour le recueil des informations, nous avons eu besoin de l'aide d'ingénieurs agronomes spécialisés qui ont contribué en grande partie à la collecte des données nécessaires à la réalisation de l'enquête. Après le dépouillement des questionnaires les résultats ont révélés :

- Les matières actives ;
- Les pesticides selon le bio-agresseur visé ;
- et les familles chimiques de pesticides utilisés par les agriculteurs et distribués par les vendeurs.

En plus des âges des agriculteurs, leurs niveau d'instruction, les langues qu'ils maîtrisent, leurs différenciation entre le nom commercial et la matière active, leurs conscience des risques liés à l'utilisation des pesticides, les accidents liés aux pesticides, le devenir des emballages vides des pesticides, leurs respect des doses d'utilisation des pesticides, leurs formation sur l'utilisation des pesticides et le nombre d'intervention des agriculteurs pour réaliser les traitements.

#### V.1.1. Enquête auprès des vendeurs de produits phytosanitaires

- **Matière active des pesticides distribués par les vendeurs**

Nous avons constaté que les vendeurs distribuent l'Abamectine, le Spinosad et l'Emamectin Benzoate qui appartiennent à un groupe de molécules produites naturellement par certains micro-organismes, ils distribuent également la Lambda-Cyhalothrine, la Cypermethrine, la Deltamethrine, la Bifenthrine, l'Acrinathrin et l'Esfenvalerate qui sont des pyréthriinoïdes, ils vendent aussi l'Imidacloprid et l'Acetamepride qui sont des néonicotinoïdes (**Tableau 7**).

Ces molécules ont révolutionné le traitement phytosanitaire, du fait de leurs efficacité à faibles doses, de leurs large spectre d'action, de leurs faible persistance et de leurs dégradation plus rapide par rapport aux anciennes molécules organochlorées et organophosphorées (Bonmatin *et al.*, 2015, Pascale et Delphine, 2015).

**Tableau 7:** Matières actives des pesticides distribuées par les vendeurs aux agriculteurs

Matière active des pesticides	Taux de distribution (%)
Abamectine	8,7
Lambda-Cyhalothrine	8,7
Imidacloprid	7,2
Acetamipride	5,8
Azoxystrobin	5,8
Chlorpyrifos	5,8
Cypermethrine	4,3
Deltamethrine	4,3
Emamectin Benzoate	2,9
Iprodione	2,9
Metribuzine	2,9
Propamocarbe	2,9
Spinosad	2,9
Thiamethoxam	2,9
Triadimenol	2,9
Acrinathrin	1,4
Bifenthrine	1,4
Chlorantraniliprole	1,4
Esfenvalerate	1,4
Folpel	1,4
Hydroxyde De Cuivre	1,4
Indoxacarb	1,4
Iprovalicarb	1,4
Lufenuron	1,4
Metalaxyl	1,4
Methomyl	1,4
Oxamyl	1,4
Penconazole	1,4
Propineb	1,4
Soufre	1,4
Soufre+Oxychlorure De Cuivre	1,4
Spiromesifen	1,4
Tau - Fluvalinate	1,4
Teflubenzuron	1,4
Thiophanate-Methyl	1,4

Le **Tableau 7** montrent que l'abamectine, la lambda-cyhalothrine, l'imidaclopride, l'acetamepride, l'azoxystrobin, le chlorpyrifos et la cypermethrine sont les pesticides les plus distribués par les vendeurs de produits phytosanitaires avec un pourcentage cumulé de 46,3% du total des distributions.

- **Pesticides distribués par les vendeurs selon le bio-agresseur visé**

**Tableau 8 :** Pesticides distribués par les vendeurs selon le bio-agresseur visé

Type de pesticides	Taux de distribution (%)
Insecticide	56,5
Fongicide	27,5
Acaricide	11,6
Herbicide	2,9
Nematicide	1,4

D'après les résultats présentés dans le **Tableau 8** nous constatons que la distribution des insecticides occupe la première place avec plus de 56% des totaux de distribution suivi par celle des fongicides avec 27,5% et les acaricides avec 11,6% et enfin les herbicides et les nematicides avec 2,9 et 1,4% respectivement.

- **Familles chimiques de pesticides distribués par les vendeurs**

**Tableau 9 :** Famille chimique des pesticides distribués par les vendeurs

Famille chimique des pesticides	Taux de distribution (%)
Pyréthroïde de synthèse	21,7
Avermectine	13,0
Neonicotinoïde	10,1
Carbamate	8,7
Chloronicotinyles	5,8
Organophosphoré	5,8
Strobilurine	5,8
Minérale	4,3
Triazoles	4,3
Benzoylurées	2,9
Dicarboximide	2,9
Spinosyne	2,9
Triazones	2,9
Benzimidazole	1,4
Diamides anthraniliques	1,4
Dicarboxidimes	1,4
Norpyréthrates	1,4
Oxadiazines	1,4
Phénylamides	1,4

Le **tableau 9** nous montrent que la famille des pyréthrinoides de synthèse est la plus distribuée par les vendeurs suivie par les avermectines, les neonicotinoides, les carbamates, les organophosphorés, les chloronicotinyles et les strobilurine avec un pourcentage cumulé dépassant les 70% du total distribué.

### V.1.2. Enquête auprès des agriculteurs

- **Matières actives des pesticides utilisées par les agriculteurs**

Le **Tableau 10** résume les principales matières actives de pesticides utilisées par les agriculteurs durant l'enquête réalisée.

**Tableau 10 :** Matières actives des pesticides utilisées par les agriculteurs

<b>Matière active des pesticides</b>	<b>Taux d'utilisation (%)</b>
lambda-cyhalothrine	14,3
Abamectine	11,2
Metalaxyl	11,2
Deltamethrine	9,2
Methomyl	7,1
Chlorpyrifos	6,1
Imidaclopride	6,1
Hexaconazole	5,1
Acetamipride	4,1
Thiophanate-Methyl	4,1
Azoxystrobin	3,1
Cypermethrine	3,1
Dicofol	3,1
Mencozebe	3,1
Phosalone	2,0
Triadimenol	2,0
Cymoxanil	1,0
Cyprodinil	1,0
Endosulfan	1,0
Metribuzine	1,0
Pyrimethanil	1,0

Du **Tableau 10** on remarque que la lambda-cyhalothrine, l'abamectine, le metalaxyl, la deltamethrine, le methomyl, le chlorpyrifos et l'imidaclopride sont les matières actives de pesticides les plus utilisées par les agriculteurs avec un pourcentage cumulé dépassant les 65% du total d'utilisation. Ces matières actives sont similaires à celles les plus distribuées par les vendeurs. On a constaté également que l'endosulfan et le dicofol (deux matières actives interdites) restent toujours utiliser par

les agriculteurs, bien qu'elles ne soient plus distribuées par les vendeurs. Cela implique l'existence d'autres sources de distribution des pesticides en plus des distributeurs agréés.

- **Pesticides utilisés par les agriculteurs selon le bio-agresseur visé**

**Tableau 11 :** Taux d'utilisation des pesticides par les agriculteurs selon le bio-agresseur visé

Types de pesticide	Taux d'utilisation (%)
insecticide	53,1
fongicide	31,6
acaricide	14,3
herbicide	1,0

Les résultats présentés dans le **Tableau 11** nous montrent que les agriculteurs utilisent les insecticides avec un pourcentage de 53,3%, les fongicides avec un pourcentage de 31,6%, les acaricides avec un pourcentage de 14,6% et utilisent enfin les herbicides avec un taux de 1,4%. On remarque que ces taux sont proches de ceux trouvés pour les distributeurs.

- **Familles chimiques de pesticides utilisés par les agriculteurs**

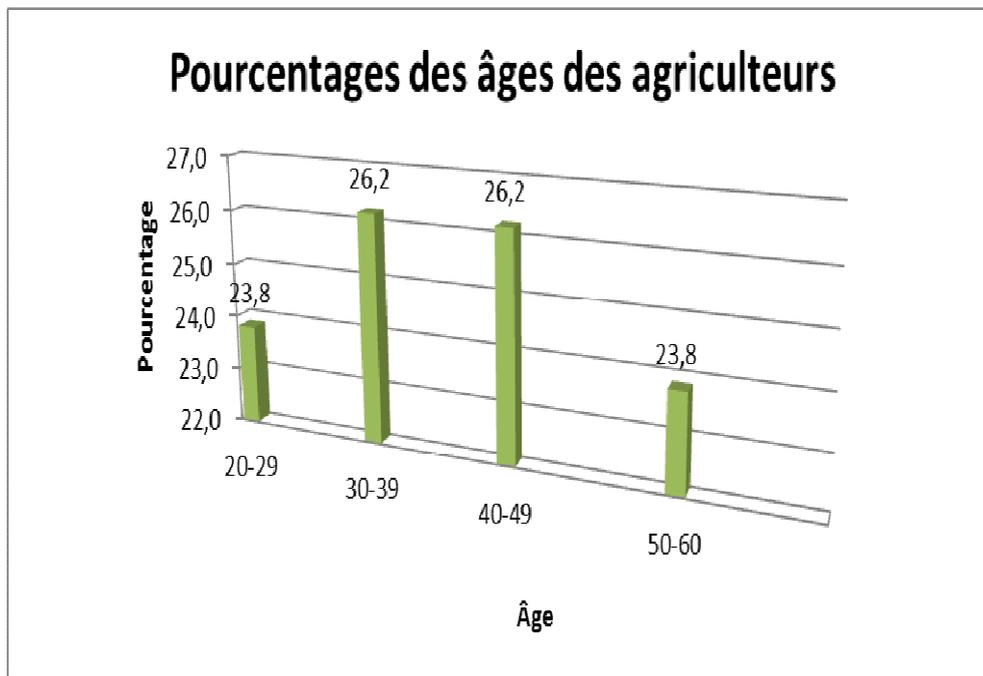
**Tableau 12. :** Taux des familles chimiques de pesticides utilisés par les agriculteurs

Famille chimique	Taux d'utilisation (%)
Pyréthroïde de synthèse	26,5
Avermectine	11,2
Phénylamides	11,2
Carbamate	10,2
Organophosphoré	8,2
Triazoles	7,1
Neonicotinoïde	6,1
Benzimidazole	4,1
Chloronicotinyles	4,1
Organochloré	4,1
Strobilurine	3,1
Anilinopyrimidines	2,0
Acétamides	1,0
Triazinones	1,0

Le **Tableau 12** montre que les pyréthrinoides de synthèse, les avermectines, les phénylamides, les carbamates, les organophosphorés, les triazoles et les neonicotinoides sont les plus utilisés avec un pourcentage cumulé dépassant les 80% du total d'utilisation. Ces familles chimiques sont presque les mêmes que celles distribuées par les vendeurs à l'exception de la famille des organochlorés qui est interdite à l'utilisation. Cette dernière est obtenue par voie informelle.

### V.1.3. Résultats du questionnaire distribué aux agriculteurs :

#### V.1. 3.1. L'âge des agriculteurs



**Figure 12** : Distribution des agriculteurs selon leurs âges.

L'âge des agriculteurs qui ont participé à cette enquête varie de 20 à 60 ans. La distribution des âges des agriculteurs est une distribution Gaussienne répondant à une loi Normale. Plus de la moitié des agriculteurs sont âgés entre 30 et 50 ans.

### V.1.3.2. Niveau d'instruction des agriculteurs

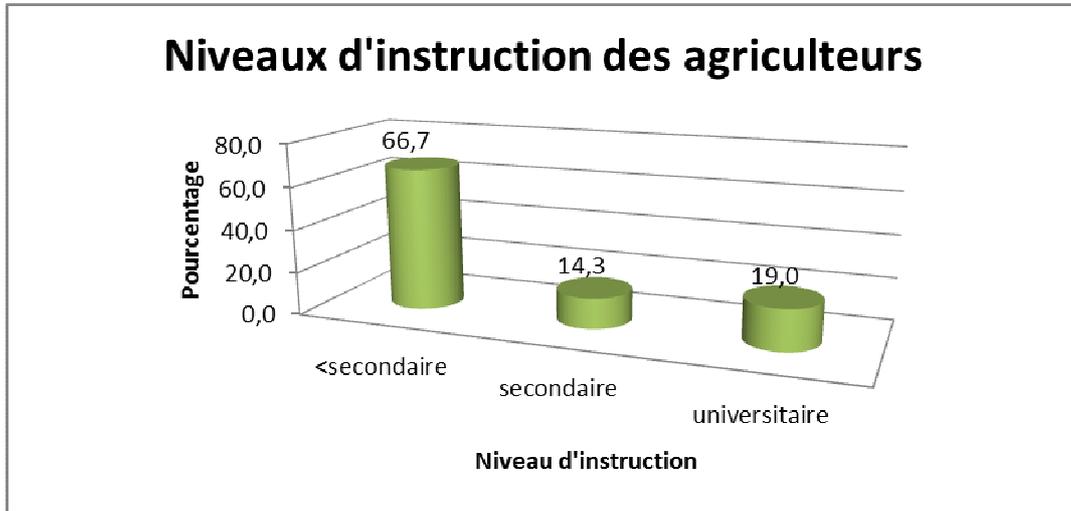


Figure 13 : Répartition des agriculteurs selon leurs niveaux d'instruction.

De la Figure 13 on constate que 66,7% des agriculteurs enquêtés ont un niveau d'instruction inférieur au secondaire ; 14,3% d'entre eux possèdent un niveau secondaire et 19% ont un niveau universitaire. Cela signifie que la plupart des agriculteurs n'ont pas les prérequis nécessaires pour la perception des dangers et des risques liés à l'utilisation des produits phytosanitaires.

### V.1.3.3. Langues maîtrisées par les Agriculteurs

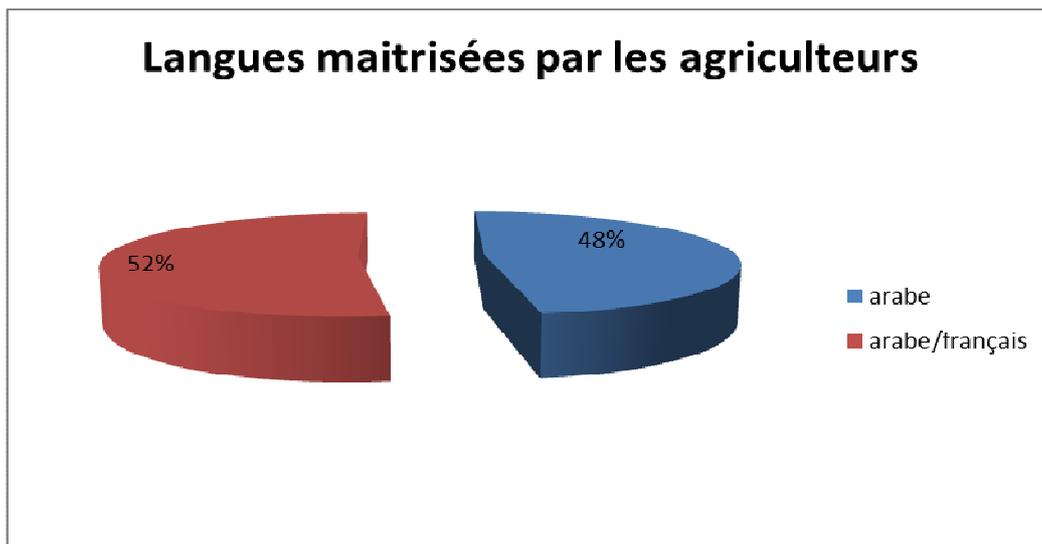
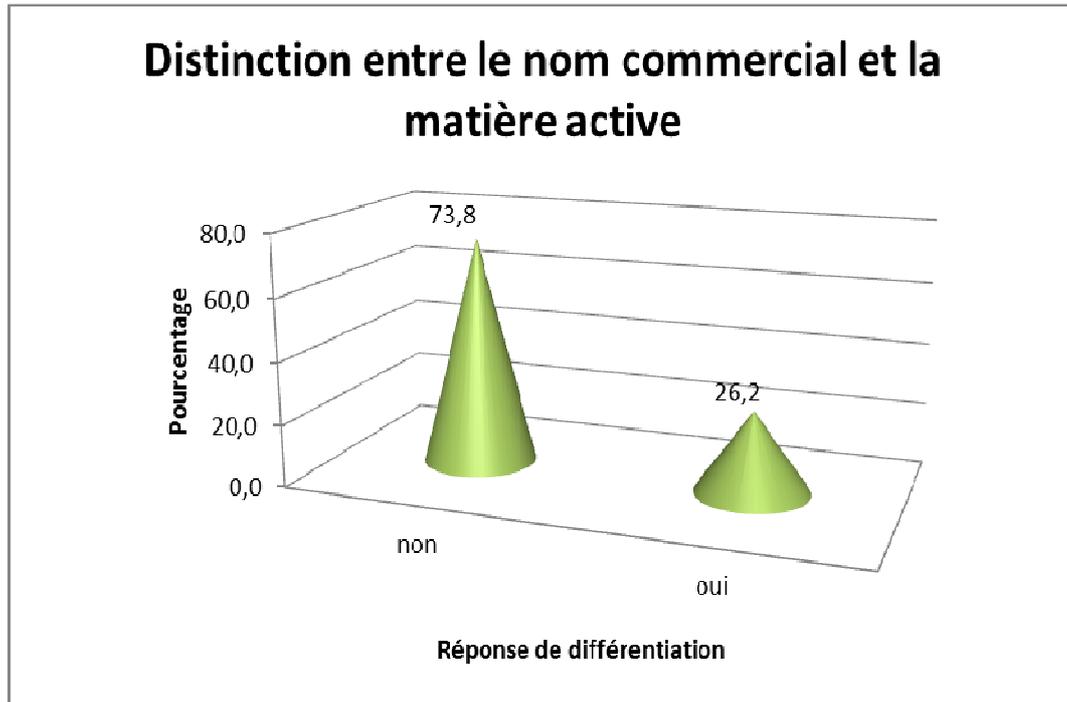


Figure 14 : Pourcentages des langues maîtrisées par les agriculteurs.

On constate de la **Figure 14** que 52% des agriculteurs maîtrisent les deux langues (arabe et français), tandis que les 48% qui restent ne maîtrisent que la langue arabe. Cela peut limiter leur accès à l'information sur les pesticides et leurs utilisations et les bonnes pratiques agricoles en générale.

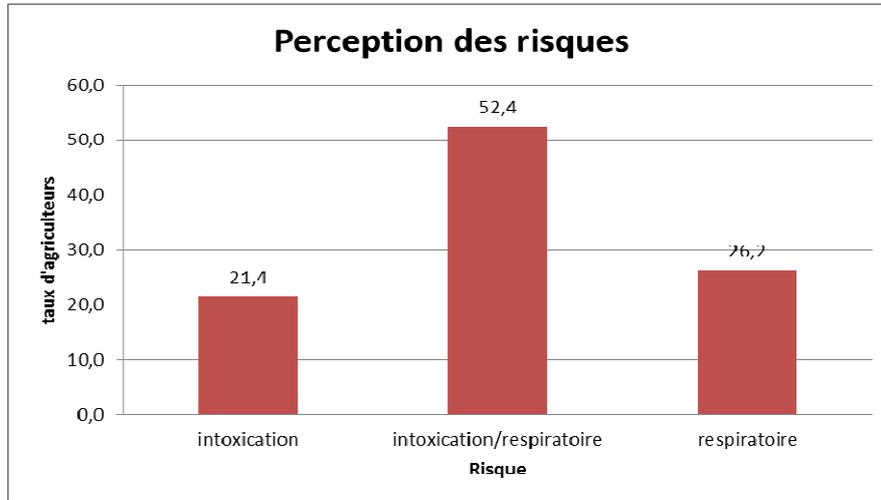
#### V.1.3.4. Différenciation entre le nom commercial et la matière active



**Figure 15:** Distribution des agriculteurs selon leurs distinctions entre la matière active et le nom commercial du pesticide.

De la **Figure 15** on peut dire que presque les trois quarts des agriculteurs (73,8%) ne font pas de différence entre la matière active et le nom commercial des produits phytosanitaires. Cela peut conduire à l'utilisation de la même matière active sous différents noms. Ceci est équivalent à un surdosage lors du traitement ou à des traitements consécutifs avec la même substance. Donc un non-respect involontaire des bonnes pratiques agricoles. Ce qui peut se traduire par la présence de résidus de pesticides dans les produits de culture traitée.

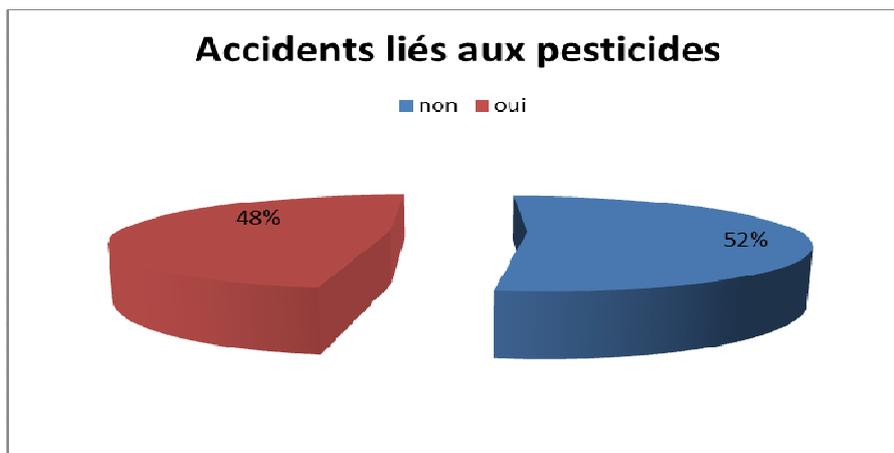
**V.1.3.5. Conscience des risques liés à l'utilisation des pesticides**



**Figure 16:** Répartition des agriculteurs selon leur perception des risques liés à l'utilisation des pesticides.

La **Figure 16** nous renseigne sur la façon de perception des risques liés aux pesticides par les agriculteurs. On remarque clairement que tous les agriculteurs sont conscients de l'existence d'un risque lié aux pesticides. Ils attribuent ce risque à une intoxication ou à un problème respiratoire, mais aucun agriculteur n'a mentionné le problème des résidus de pesticides dans les produits de récolte.

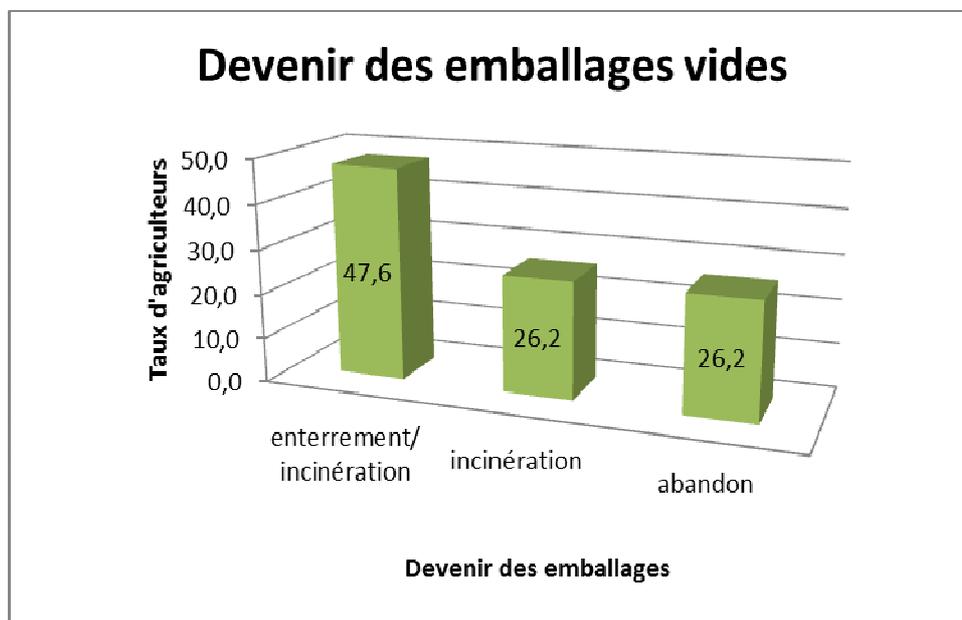
**V.1.3.6. Accidents liés aux pesticides chez les agriculteurs**



**Figures 17 :** Pourcentages des agriculteurs intoxiqués par les pesticides.

De la **Figure 17** on peut déduire que plus de la moitié (52%) des agriculteurs rencontrés ont subi des accidents liés à l'utilisation des pesticides. Ces derniers ont occasionnés selon les agriculteurs des intoxications et des problèmes respiratoires. Malheureusement, les agriculteurs ignorent les conséquences d'une mauvaise utilisation des pesticides. En outre leur faible niveau d'instruction accentue le problème, les empêchant de se documenter sur les autres risques liés aux pesticides notamment le risque des résidus dans l'alimentation humaine.

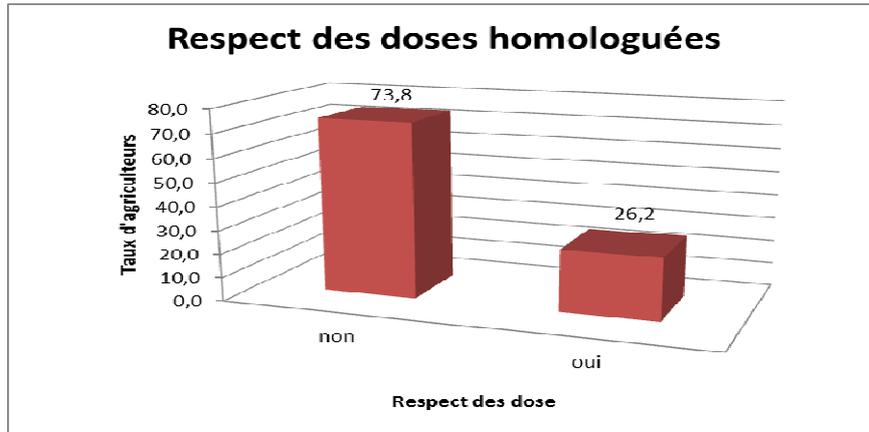
#### V.1.3.7. Devenir des emballages vides des pesticides



**Figure 18 :** Distribution des agriculteurs selon leurs réactions vis-à-vis des emballages vides des pesticides.

De la **Figure 18** on constate que 47,6% des agriculteurs enterrent ou incinèrent les emballages résiduels de pesticides ; 26,2% ont recours à l'incinération et 26,2% qui restent les abandonnent à l'air libre d'une façon anarchique. Ces gestes non réfléchis de la part des agriculteurs peuvent contaminés le milieu environnant les cultures (sol, air, eau) et devenir une source de contamination indésirable des produits de récoltes par leur réintroduction dans le système végétale des plants cultivés.

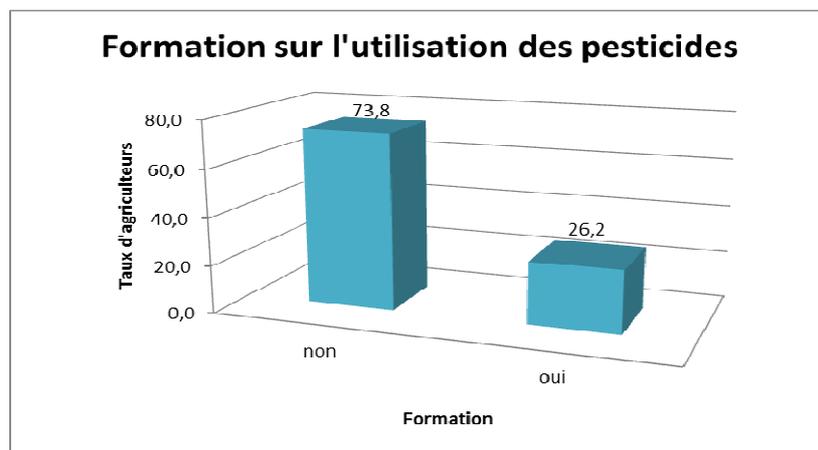
### V.1.3.8. Respect des doses d'utilisation des pesticides homologués



**Figure 19 :** Distribution des agriculteurs en fonction du respect des doses homologuées.

La **Figure 19** nous indique clairement que presque les trois quarts des agriculteurs (73,8%) ne respectent pas les doses d'utilisation de pesticides préconisées par l'index phytosanitaire. Ce surdosage des traitements engendre l'accumulation du pesticide dans les fruits et légumes traités ce qui peut conduire à la présence de cette substance dans les produits récoltés à des concentrations supérieures aux normes exigées malgré le respect du DAR recommandé par le l'index phytosanitaire.

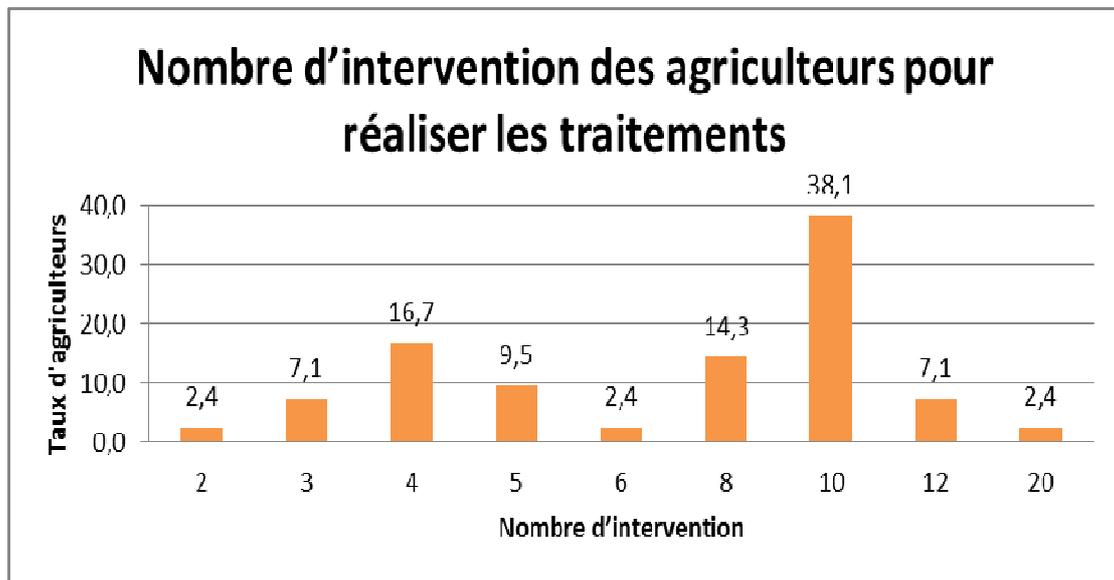
### V.1.3.9. Formation des agriculteurs sur l'utilisation des pesticides



**Figure 20 :** Répartition des agriculteurs en fonction de leur formation sur les pesticides.

On constate de la **Figure 20** que 73,8% des agriculteurs n'ont pas bénéficié d'une formation sur la façon de manipulation des pesticides et ce pourcentage est identique à celui des agriculteurs qui ne respectent pas les doses d'utilisation des pesticides recommandées. D'où l'importance de la formation des agriculteurs sur les bonnes pratiques agricoles et leur sensibilisation à la gravité des risques liés à la mauvaise utilisation et manipulations des produits phytosanitaires.

**V.1.3.10. Nombre d'intervention des agriculteurs pour réaliser les traitements**



**Figure 21** : Répartition des agriculteurs selon le nombre d'intervention pour réaliser les traitements.

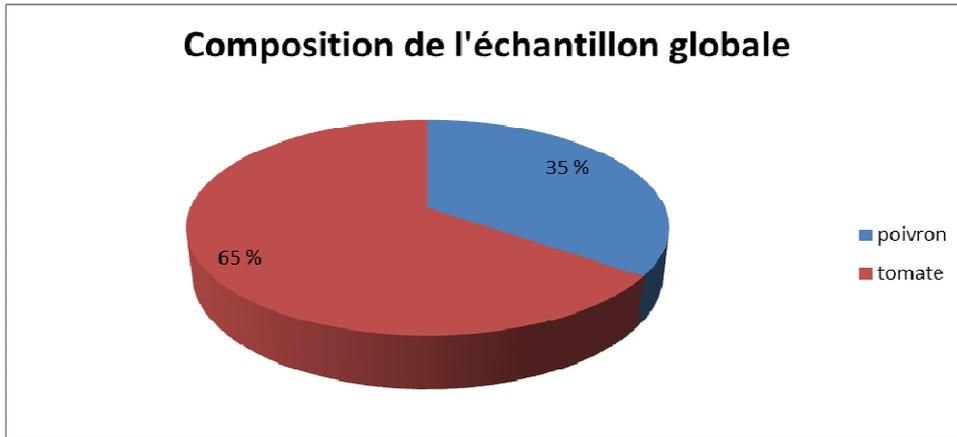
La **Figure 21** nous montre que le nombre d'intervention des agriculteurs pour réaliser des traitement phytosanitaires sur les cultures varie entre 2 et 20 interventions par cycle de culture, elle nous illustre également qu'au moins 97,6% des agriculteurs effectuent trois traitements minimum au cours du même cycle de culture avec le même ou plusieurs pesticides, plus de 90% d'entre eux traitent au moins quatre fois au cours du même cycle de culture et 61,9% des agriculteurs interviennent au moins huit fois au même cycle de culture.

**V.2. Résidus de pesticides dans les échantillons collectés au niveau des marchés**

**V.2.1. Caractéristique de l'échantillon globale des tomates et des poivrons**

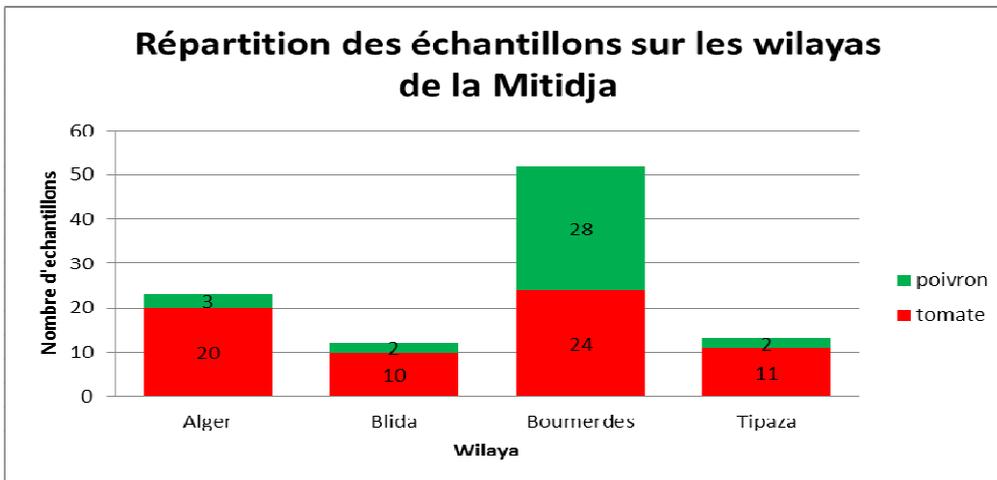
**V.2.1.1. Composition de l'échantillon collecté**

A la fin de notre campagne d'échantillonnage, nous avons collecté un total de 100 échantillons dont 65 de tomates et 35 de poivron chez les grossistes et les détaillons de fruits et légumes.



**Figure 22 :** Composition de l'échantillon globale collecté.

**V.2.1.2. Répartition des échantillons sur les wilayas de la Mitidja**

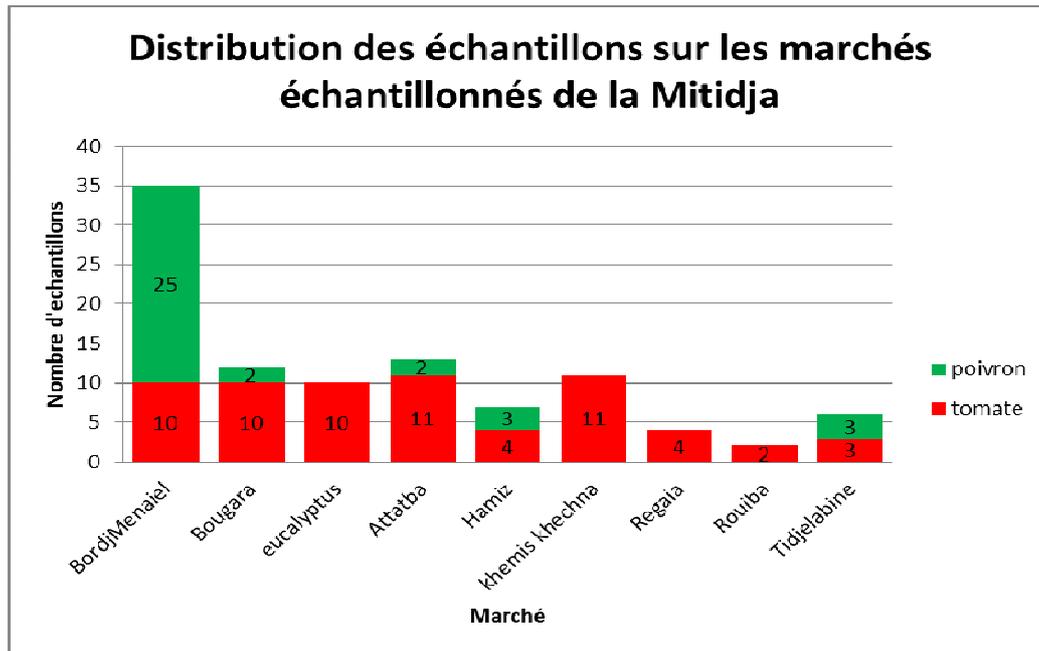


**Figure 23:** Distribution des échantillons collectés sur les wilayas de la Mitidja.

La **Figure 23** nous montre que 23 échantillons (20 tomates et 3 poivrons) sont collectés des marchés de la wilaya d'Alger, 12 échantillons (10 tomates et 2 poivrons) sont collectés des marchés de la wilaya de Blida, 52 échantillons (24 tomates et 28

poivrons) sont collectés des marchés de la wilaya de Boumerdes et 13 échantillons (11 tomates et 2 poivrons) sont collectés des marchés de la wilaya de de Tipaza. Cette distribution des échantillons n'est pas équitable sur les quatre wilayas parce que notre étude ne vise pas la recherche des résidus de pesticides dans chaque wilaya séparément mais l'analyse globale de l'état des lieux de ces résidus dans la région de la Mitidja.

**V.2.1.3. Répartition des échantillons sur les marchés échantillonnés de la Mitidja**



**Figure 24 :** Distribution des échantillons sur les marchés échantillonnés de la Mitidja.

De la **Figure 24** on peut classer les marchés échantillonnés par ordre décroissant du nombre des échantillons collectés comme suit : Bordj-Menaiel (35), Attatba (13), Bougara (12), Khemis Kechana (11), Eucalyptus10, Hamiz (7), Tidjelabine (6), Regaia(4) et Rouiba (2). On remarque que cette répartition n'est pas parfaitement équitable sur l'ensemble des marchés échantillonnés de la Mitidja. Cela est fonction de la disponibilité de la tomate et du poivron lors de l'échantillonnage.

V.2.1.4. Distribution des échantillons selon leur provenance

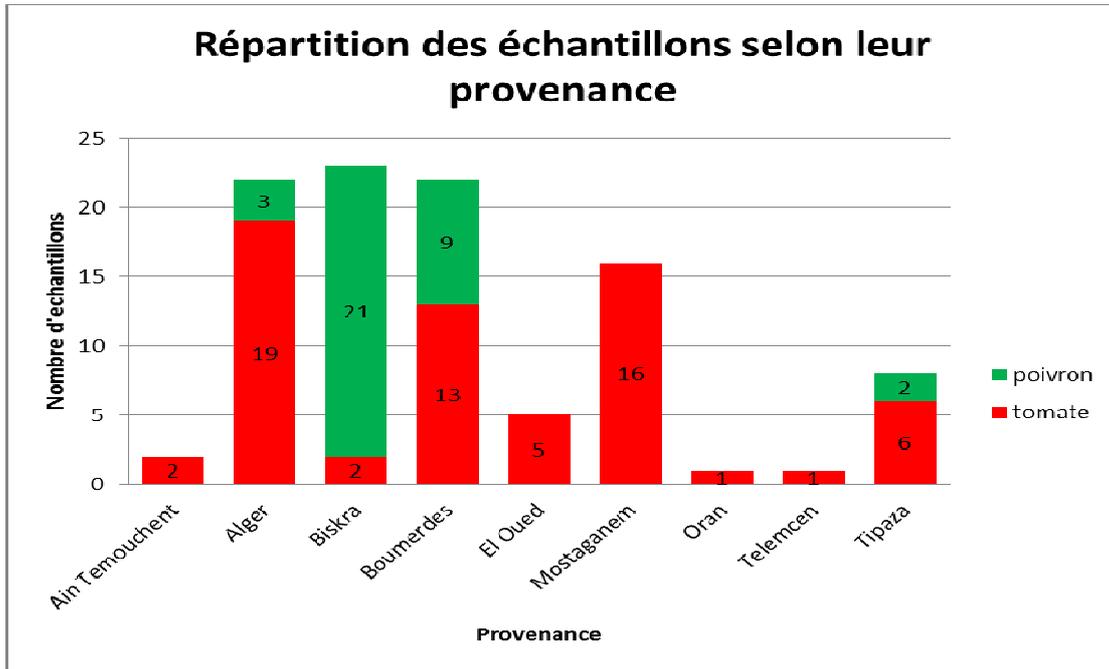


Figure 25 : Distribution des échantillons sur leur provenance.

La **Figure 25** nous montre que 23 échantillons (2 tomates et 21 poivrons) collectés proviennent de Biskra, 22 échantillons (13 tomates et 9 poivrons) de Boumerdes, 22 autres (19 tomates et 3 poivrons) proviennent d’Alger, 16 échantillons de tomate proviennent de Mostaganem, 8 échantillons (6 tomates et 2 poivrons) de Tipaza, 5 échantillons de tomate proviennent d’El-Oued, 2 échantillons de tomate proviennent de Ain Temouchent, 1 échantillons de tomate provient d’Oran et un autre de Telemcen.

V.2.2. Analyse des résidus de pesticides dans les échantillons récoltés

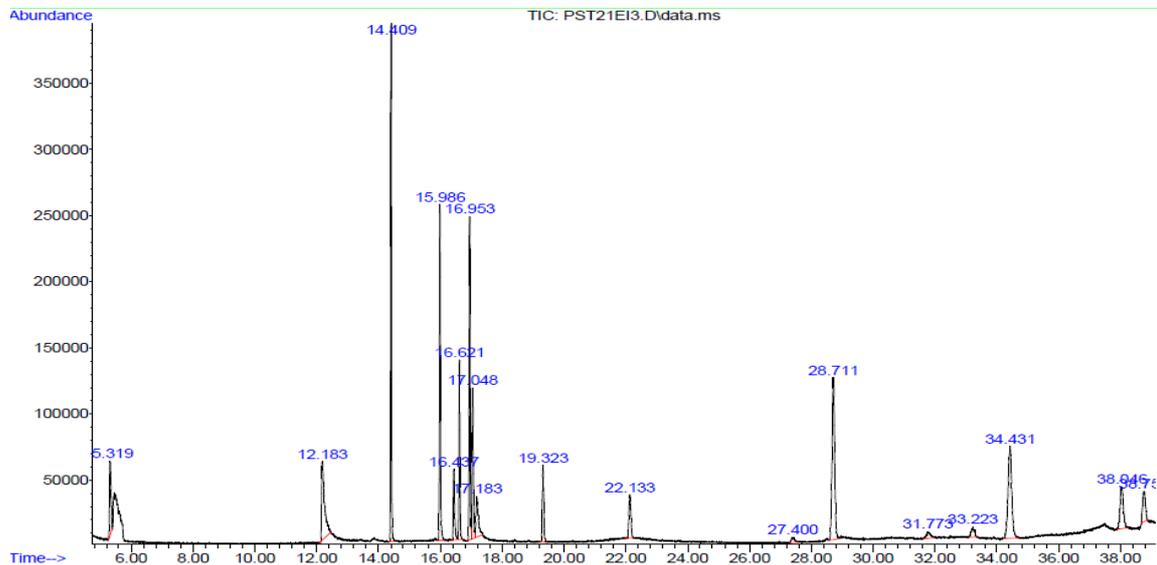
V.2.2.1. Caractérisation des étalons et standards

Le **Tableau 13** nous illustre certaines caractéristiques des pesticides étudiés obtenus par analyse chromatographiques en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) (temps de retentions et fragment de masse utilisé pour le mode SIR) ainsi que certains de leurs données règlementaires (LMRs) et toxicologiques (DJA) selon le Codex Alimentarius.

**Tableau 13 :** Quelques caractéristiques chromatographiques des pesticides étudiés

Pesticide et étalons	Temps de rétention	Fragment de masse	LMRs (mg/kg) Poivron/Tomate	DJA (µg/kg PC/J)
dodecane (EI)	5,34	57, 71, 85	/	/
diphenylamine	12,25	169, 168, 167	0,05	8
diazinon	14,41	179, 137, 304	0,05/0,5	5
metalaxyl	15,99	45, 206, 132	1/0,5	80
fenitrothion	16,44	277, 125, 109	0,05	6
malathion	16,63	125, 173, 93	0,1/0,5	30
chlorpyrifos	16,96	197, 199, 314	2/0,05	10
parathion	17,06	109, 291,97	0,05	4
dicofol	17,17	139, 111, 251	0,05	2
endosulfan I	19,34	241, 195, 239	0,05/0,5	6
endosulfan II	22,15	195, 241, 273	0,05/0,5	6
bifenthrine	28,75	181, 165, 166	0,5/0,3	10
lambdacyalothrine	33,22	181, 197, 208	0,05	20
permethrine	38,75	183, 163, 165	1	50

Le chromatogramme des étalons de pesticides obtenu par GC/MS est présenté dans la **Figure 26**.



**Figure 26 :** Chromatogramme de l'ensemble des pesticides étudiés obtenu par GC/MS.

De la **Figure 26** et **Tableau 13** ci-dessus on observe l'obtention d'une bonne séparation des différents pics chromatographiques ce qui confirme que les conditions chromatographiques choisies sont optimales pour l'analyse de ces pesticides.

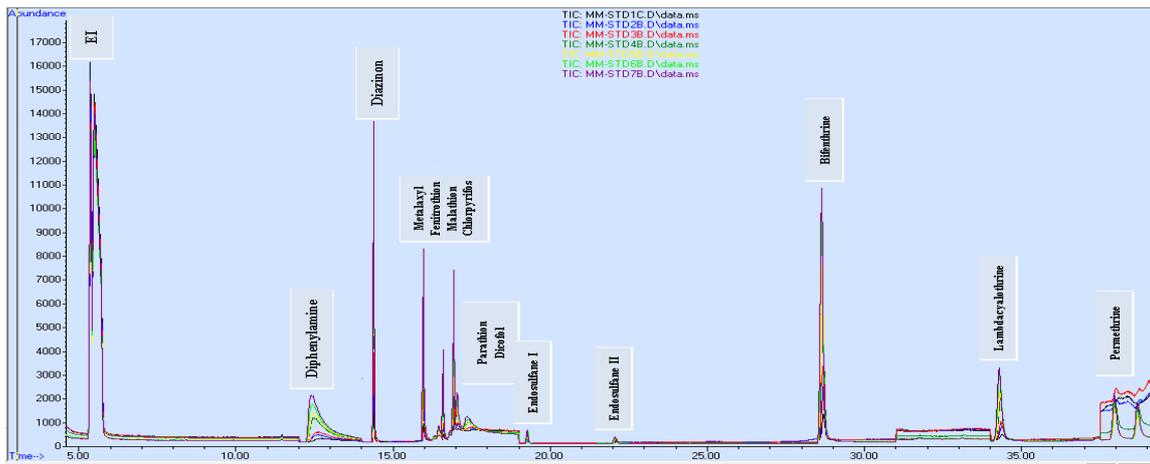
### V.2.2.2. Performances analytiques de la méthode

L'ensemble des paramètres de performance analytique de la méthode utilisée pour l'analyse des différents pesticides sont résumés dans le **Tableau 14**.

**Tableau 14** : Paramètres de performance analytique de la méthode utilisée

Pesticides	Tomate		Poivron		LOD (mg/Kg)	LOQ (mg/Kg)
	Rendement d'extraction (%)	CV (%)	Rendement d'extraction (%)	CV (%)		
diphenylamine	98,2	6,5	97,4	6,6	0,002	0,005
diazinon	104,0	7,1	103,5	6,8	0,002	0,006
metalaxyl	104,5	8,3	103,6	7,9	0,003	0,010
fenitrothion	92,6	14,7	93,7	15,9	0,017	0,058
malathion	103,6	15,9	105,6	15,4	0,010	0,034
chlorpyrifos	106,4	10,3	104,1	9,7	0,003	0,009
parathion	89,5	20,3	87,6	22,7	0,010	0,034
dicofol	97,1	5,7	95,3	5,9	0,010	0,033
endosulfan I	99,0	6,5	97,5	6,6	0,014	0,046
endosulfan II	99,2	6,5	97,3	6,6	0,013	0,044
bifenthrine	104,5	7,7	106,4	7,3	0,001	0,002
lambdacyalothrine	106,5	9,8	104,9	9,2	0,002	0,006
permethrine	108,5	17,3	106,9	16,0	0,01	0,02

On constate du **tableau 14** que les rendements d'extraction obtenus sont compris entre 89,5% et 108,5% avec les CV compris entre 5,7% et 20,3% pour la tomate et 87,6% et 106,9% avec des CV compris entre 5,9% et 22,7% pour le poivron. Les limites de détection sont comprises entre 0,002 et 0,017 mg/kg. Les limites de quantifications sont comprises entre 0,005 et 0,058 mg/kg. Ces seuils obtenus sont en accords avec ceux trouvé par **Diop et al., 2016**. Les LOD et LOQ sont inférieures aux LMRs fixés par le Codex Alimentarius.



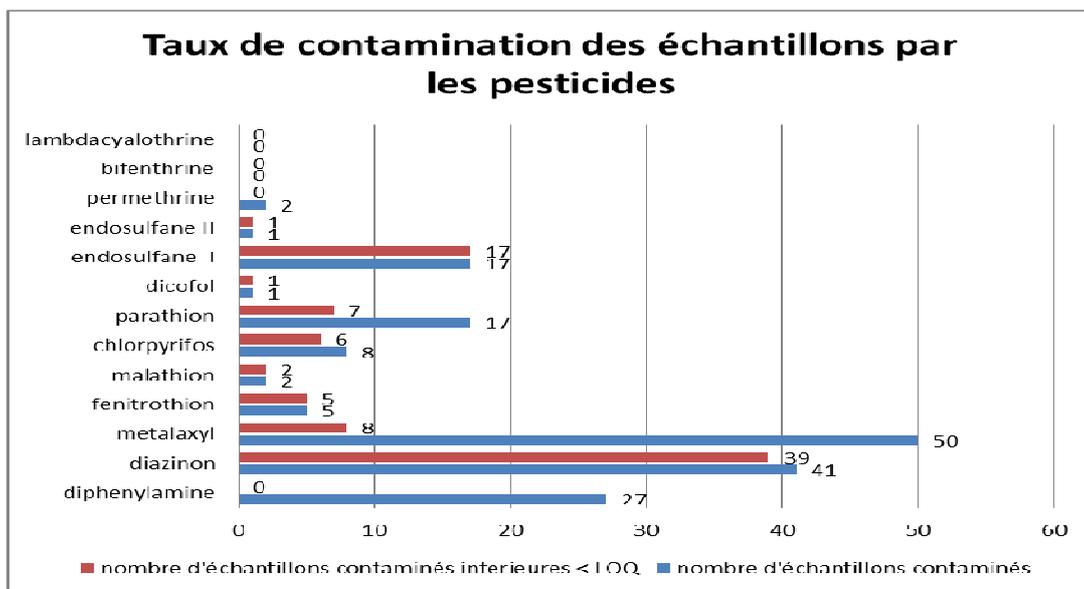
**Figure 27:** Chromatogrammes superposés de la gamme étalon utilisée pour la quantification des résidus de pesticides dans les échantillons.

La **Figure 27** représente les chromatogrammes qui ont servi à la réalisation des différentes courbes d'étalonnages utilisées pour la lecture des teneurs en résidus de pesticides étudiés dans les échantillons de fruits et légumes (Annexe 2).

### V.2.2.3. Quantification des résidus de pesticides dans les fruits et légumes récoltés à partir des marchés

#### V.2.2.3.1. Quantification des résidus de pesticides dans l'ensemble des échantillons de tomates et de poivrons

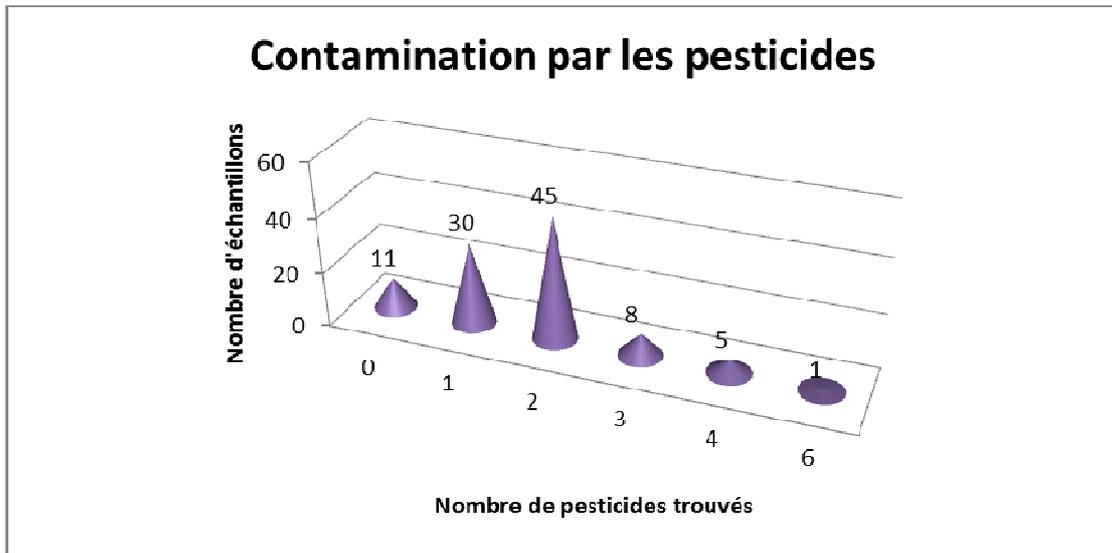
- Pesticides détectés



**Figure 28 :** Taux de contamination des échantillons par les pesticides étudiés.

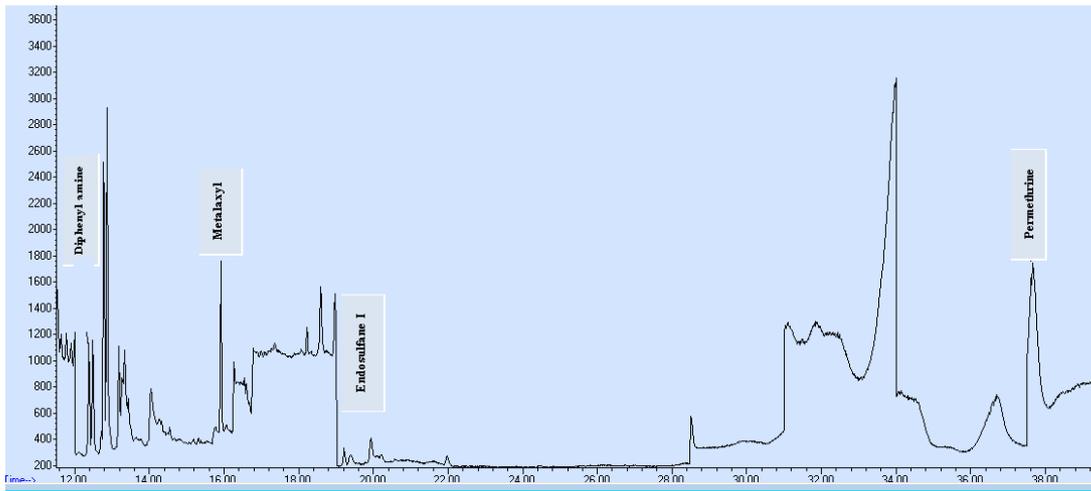
On peut constater de la **Figure 28** qu'à l'exception de la bifenthrine et de la lambdacyalothrine, le reste des molécules de pesticides ont été détectés au moins dans l'un des échantillons analysés. 50, 41 et 27% des échantillons ont été contaminés par le metalaxyl, le diazinon et le diphenylamine respectivement. Nous avons remarqué également que 5% des échantillons présentent des concentrations supérieures aux LMRs fixées par le Codex Alimentarius.

- **Distribution des échantillons selon le degré de contamination**



**Figure 29 :** Distribution des échantillons selon le nombre de pesticides qui les contaminent.

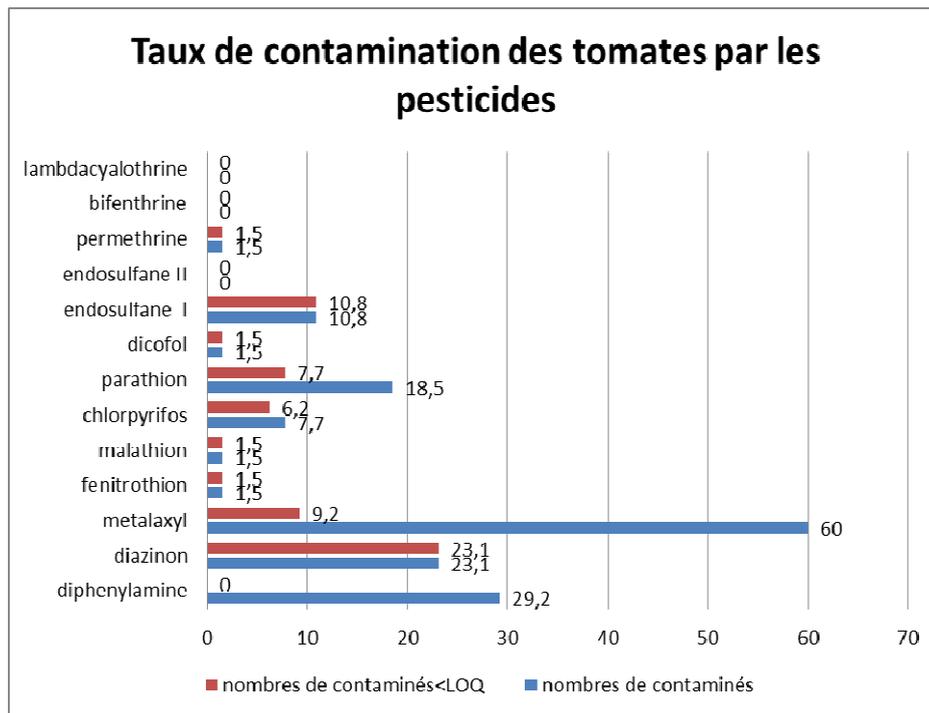
De la **Figure 29** on constate que 89% des échantillons analysés étaient contaminés par au moins un pesticide, 59% d'entre eux étaient contaminés par au moins deux pesticides, 14% des échantillons étaient contaminés par au moins 3 pesticides, 6% des échantillons étaient contaminés par au moins 4 pesticides et un échantillon contaminés par 6 pesticides à la fois. Cette contamination par un cocktail de pesticides (jusqu'à 6 pesticides à la fois) est un témoin de la situation alarmante de la contamination des fruits et légumes par les résidus de pesticides. La **Figure 30** est un exemple d'échantillon de poivron contaminé par 4 pesticides simultanément (Diphenylamine, Metalaxyl, endosulfan I et Permethrine).



**Figure 30 :** Echantillon de poivron contaminé par 4 pesticides simultanément.

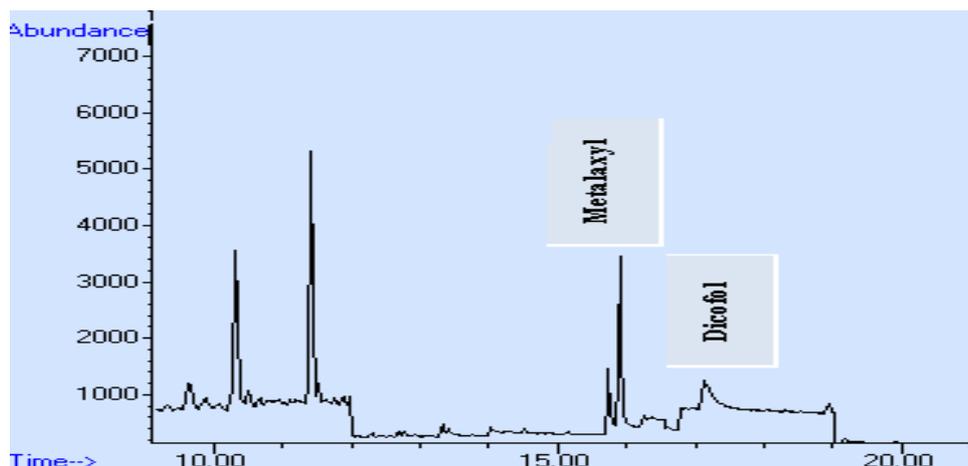
### V.2.2.3.2. Quantification des résidus de pesticides dans les échantillons de tomates

- Pesticides détectés



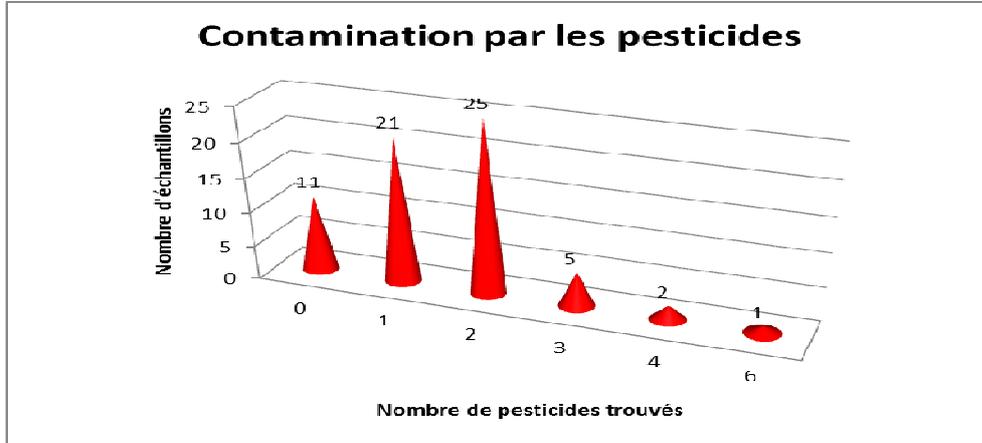
**Figure 31:** Taux de contamination des tomates par les pesticides analysés.

On peut constater de la **Figure 31** qu'à l'exception de la bifenthrine, de la lambdacyalothrine et l'endosulfan II, le reste des molécules de pesticides ont été détectés au moins dans l'un des échantillons analysés. 60% ; 29,2% et 23,1% des échantillons ont été contaminés par le metalaxyl, le diphenylamine et le diazinon respectivement. Nous avons observé le dépassement des LMRs fixées par le Codex Alimentarius dans 4 échantillons de tomate. Le premier échantillon contaminé par le parathion (115 $\mu$ g/kg) collecté du marché d'Eucalyptus et provient de Tipaza, le deuxième échantillon contaminé par le parathion également (80 $\mu$ g/kg) collecté du marché de Hamiz et provient d'Alger, le troisième échantillon contaminé par le parathion (65 $\mu$ g/kg) collecté du marché de Attatba et provient de Mostaganem, le quatrième échantillon contaminé par le dicofol (51 $\mu$ g/kg, juste supérieure à la LMR) collecté du marché de Attatba et provient d'Alger. Il faut mentionner que le dicofol et l'endosulfan sont des organochlorés interdit à l'utilisation est ne sont pas distribués par les vendeurs de pesticides agrès, malgré cela nous les avons détecté dans certains échantillons de tomates. Cette contamination est due soit à l'acquisition des agriculteurs de ces pesticides par d'autres vendeurs informels, l'utilisation de leurs anciens stocks s'il y'a lieu, ou l'installation de la culture dans une région préalablement contaminée par ces substance. La **Figure 32** est un exemple de chromatogramme d'échantillon de tomate contaminé par le dicofol et le metalaxyl simultanément.



**Figure 32:** Echantillon de tomate contaminé par le Dicofol et le Metalaxyl simultanément.

- **Distribution des échantillons de tomate selon le degré de contamination**

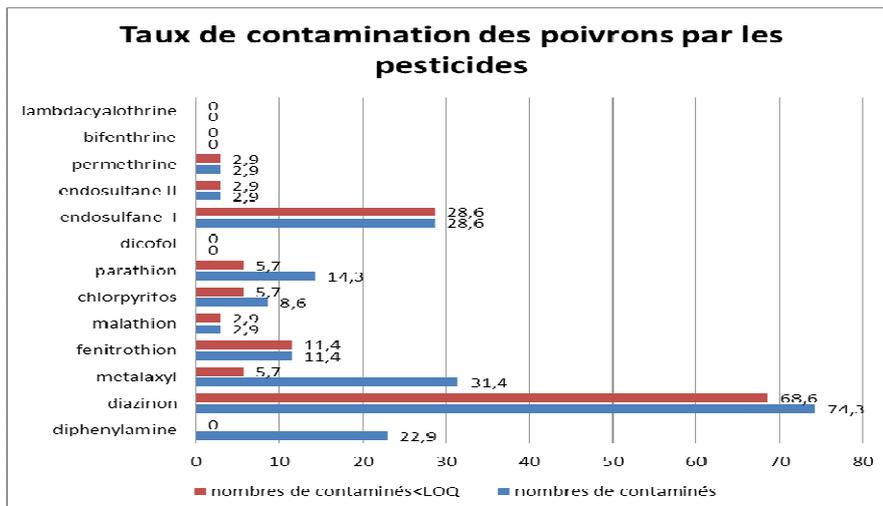


**Figure 33 :** Distribution des échantillons de tomate selon le nombre de pesticides qui les contaminent.

De la **Figure 33** on constate que 83,1% des tomates analysés étaient contaminés par au moins un pesticide ; 50,8% des tomates étaient contaminés par au moins deux pesticides et il existe des échantillons contaminés par 3,4 ou 6 pesticides à la fois.

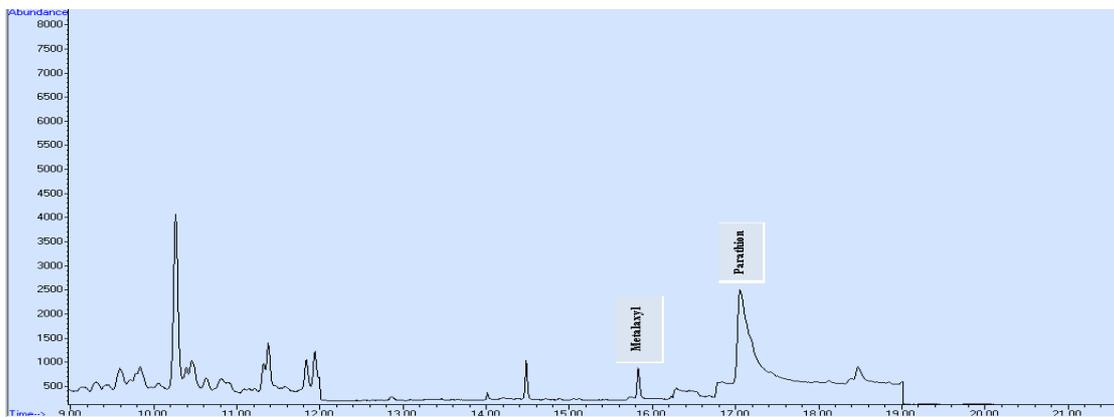
#### V.2.2.3.3. Quantification des résidus de pesticides dans les échantillons de poivrons

- **Pesticides détectés**



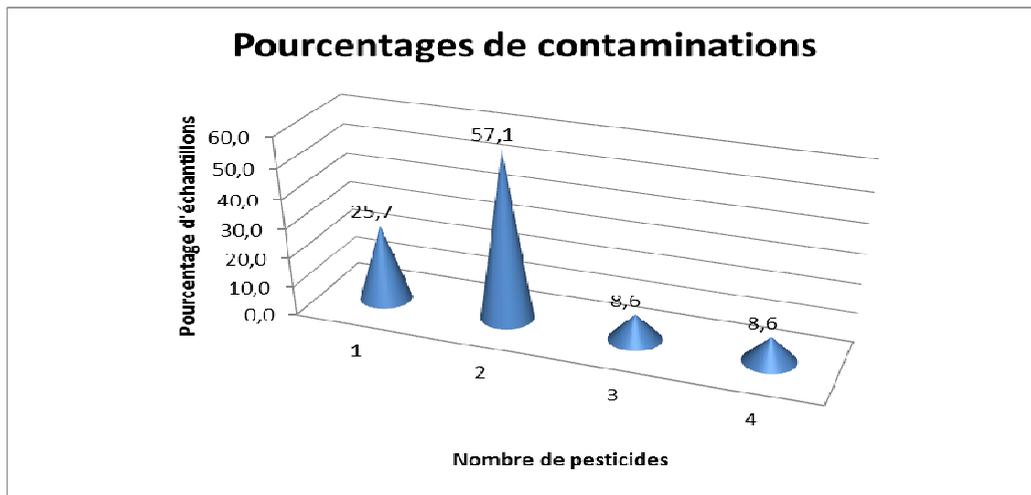
**Figure 34:** Taux de contamination des poivrons par les pesticides étudiés.

On peut constater de la **Figure 34** qu'à l'exception de la bifenthrine, de la lambdacyalothrine et le dicofol, les molécules restantes de pesticides ont été détectées au moins dans l'un des échantillons analysés. 74,3% ; 31,4% ; 28,6% et 22,9% des échantillons ont été contaminés par le diazinon, le metalaxyl, l'ensosulfan I et le diphenylamine respectivement. Nous avons observé le dépassement des LMRs fixées par le Codex Alimentarius dans un échantillon de poivron. Cet échantillon est contaminé par le Parathion (91µg/kg). Il est collecté à partir du marché de Bougara et provient de Biskra (**Figure 35**).



**Figure 35** : Echantillon de poivron contaminé par le Parathion (dépassement la LMR) et le Metalaxyl simultanément.

- **Distribution des échantillons selon le degré de contamination**



**Figure 36** : Distribution des échantillons de poivron selon le nombre de pesticides qui les contaminent.

De la **Figure 36** on remarque que tous les échantillons de poivrons analysés étaient contaminés par au moins un pesticide ; 73,3% des poivrons étaient contaminés par au moins deux pesticides et il existe des échantillons contaminés par 3 et 4 pesticides à la fois.

### V.3. Apports journaliers estimés (AJE)

**Tableau 15** : AJE calculés pour les pesticides quantifiés

AJE (µg/kg PC/J)	diphenylamine	diazinon	metalaxyl	chlorpyrifos	parathion	dicofol	permethrine	Somme pesticide
<b>Poivron</b>	0,00135	0,00006	0,00293	0,00034	0,00240	0	0,00236	0,00943
<b>Tomate</b>	0,00303	0	0,01135	0,00072	0,00743	0,00095	0,00123	0,02472
<b>Total</b>	0,00438	0,00006	0,01428	0,00105	0,00983	0,00095	0,00360	0,03416

La totalité des Apports journaliers moyens estimés calculées (entre 0,00006 et 0,014 µg/kg de poids corporel/jour) sont en dessous des doses journalières admissibles établis pour chaque pesticide (**Tableau 15**)

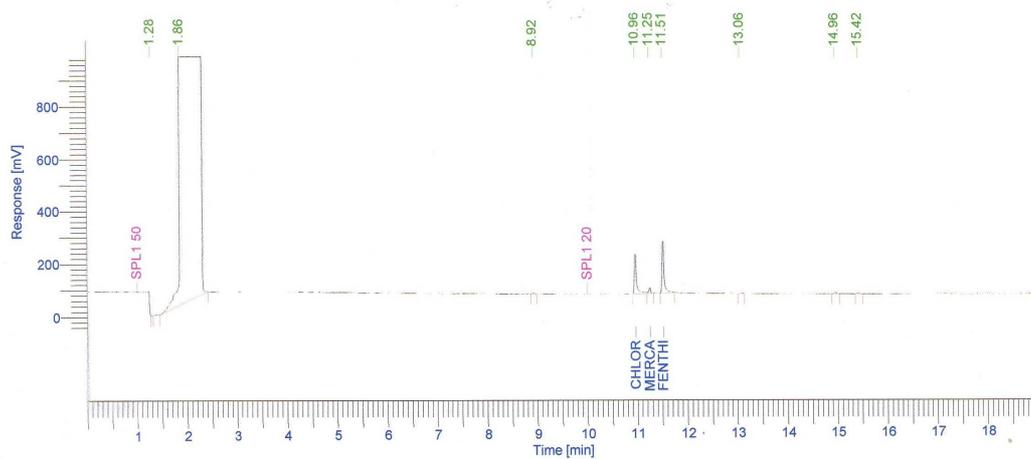
### V.4. Résidus de pesticides dans les fruits et légumes issus d'une station de bonnes pratiques agricoles

#### V.4.1. Caractéristiques chromatographiques des molécules étudiées

##### V.4.1.1. GC-NPD

**Tableau 16**: Temps de rétention des molécules analysées par GC-NPD.

Molécule	Temps de Rétention (min)
Chlorpyrifos-éthyl	10,96
Methiocarbe	11,30
Fenthion	11,51



**Figure 37** : Chromatogramme de la mixture des trois molécules précédentes obtenu par GC-NPD.

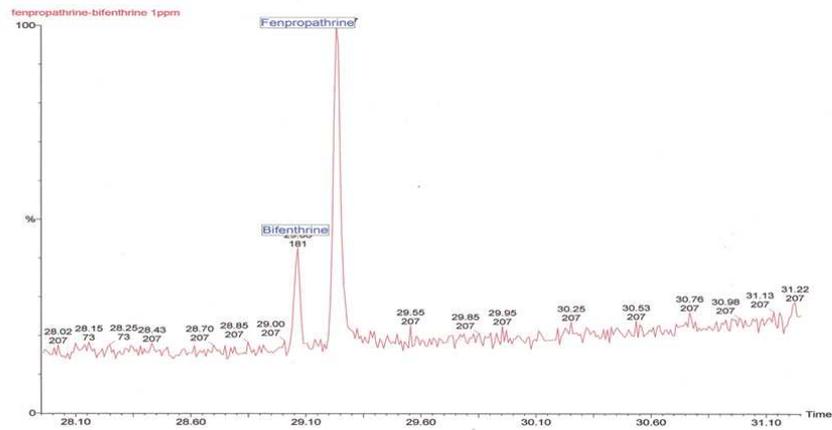
Le **Tableau 16** et la **Figure 37** montrent que nous avons obtenus des pics bien séparés à des temps de retentions différents et pas longs (10,96 ; 11,30 et 11,51 min pour le chlorpyrifos, le methiocarbe et le fenthion respectivement), c'est-à-dire une bonne résolution des différents pics. Ce qui signifie que les conditions chromatographiques optimisés conviennent pour l'analyse de ces molécules par GC-NPD.

**Fenoll et al., 2007** ont obtenu un temps de rétention de 19,23min pour le chlorpyrifos avec des conditions chromatographiques en GC-NPD proches de celles que nous avons utilisés.

#### V.4.1.2. GC-MS

**Tableau 17** : temps de rétention fragments de masse choisis des molécules analysées par GC-MS.

Molécule	Temps de Rétention (min)	Fragments de masse ( $m/z$ )
Bifenthrine	29,30	165, 166, 180.
Fenpropathrine	29,47	55, 97, 181.



**Figure 38** : Chromatogramme de la mixture de Bifenthrine et Fenpropathrine obtenu par GC-MS.

Le **Tableau 17** et la **Figure 38** ci-dessus montrent que nous avons obtenu des pics bien séparés à des temps de retentions différents et pas longs (29,30 et 29,47 minutes pour la Bifenthrine et Fenpropathrine respectivement), c'est-à-dire une bonne résolution des différents pics. Ce qui signifie que les conditions chromatographiques optimisés conviennent pour l'analyse de ces molécules par GC-MS.

**Norli et al., 2010**, en utilisant les mêmes conditions chromatographiques que celles utilisés dans notre étude, ont obtenu un temps de rétention de 28,78min pour la bifenthrine et 28,90min pour la fenpropathrine. Nous remarquons que ces temps de retentions sont très proches de celles obtenus durant notre étude. **Pang et al., 2006**, en analysant 386 pesticides par GC-MS ont obtenu un temps de rétention de 28,57min pour la Bifenthrine avec des conditions chromatographiques proches de celles que nous avons utilisées. Pour le mode **SIR** les fragments de masse choisis à partir des spectres de masse obtenus pour chaque molécule sont mentionnés dans le **Tableau 17**. Selon **Berthoin, 2000** l'utilisation du mode SIR présente plusieurs intérêts, il permet de repérer des molécules dans un profil chromatographique très chargé en sélectionnant les ions caractéristiques des produits recherchés, la possibilité de détecter des traces faibles. **Pang et al., 2006**, ont sélectionné les deux fragments 165 et 166 pour l'analyse de la Bifenthrine.

## V.4.2. Analyse des extractum obtenus

### V.4.2.1. Blanc de procédure et échantillons de cultures non traités

A partir des chromatogrammes obtenus nous remarquons qu'il n'y a pas de pics aux temps de rétentions des molécules étudiées ce qui signifie que l'ensemble de l'appareillage et de l'équipement utilisés pour l'extraction et le dosage de ces substances ne contient pas au préalable ces molécules, donc la méthode d'analyse utilisée est spécifique aux substances dosées. Ainsi que ces molécules n'étaient pas présentes au préalable dans les échantillons de fruits et légumes, donc les molécules dosés dans les échantillons traités et les blancs dopés proviennent seulement des traitements que nous avons nous-mêmes appliqués et des solutions de dopage que nous avons administrés respectivement.

### V.4.2.2. Rendements d'extractions

**Tableau 18** : Rendements obtenus par la méthode d'extraction utilisée.

Molécules	Matrices	Rendements (%)
Methiocarbe	Courgette	105,20
Chlorpyrifos	Fraise	92,87
Chlorpyrifos	Tomate	78,31
Bifenthrine	Fraise	89,28
Bifenthrine	Tomate	119,72

Sur la base des résultats communiqués dans le **Tableau 18**, nous constatons que ces rendements sont compris entre 78 et 120%. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par **Fenoll et al., 2007** (de 71,6–120,2% pour la tomate) en utilisant une méthode d'extraction liquide-liquide et une détection par GC-NPD et ceux obtenus par **Pihlström et al., 2007** (entre 60 et 115%). Nous remarquons aussi que tous les rendements obtenus sont compris entre 70–120% comme recommander par **Sanco Guideline** (Commission des Communautés Européennes, 2010). **Chung et al., 2010**, ont obtenu des valeurs moyennes de recouvrements comprises entre 70 et 120%, lors de la validation d'une méthode d'analyse multi-résidus pour 98 pesticides avec une variation relative de 20%.

**V.4.2.3. Performances analytiques de la méthode:**

**Tableau 19:** Résumé des différents paramètres étudiés dans l’essai de validation pour chaque molécule dans chaque matrice.

Paramètres testés	Chlorpyrifos		Bifenthrine		Methiocarbe
	Fraise	Tomate	Fraise	Tomate	Courgette
Spécificité	Validé	Validé	Validé	Validé	Validé
Domaine de linéarité (ppb)	100-500	100-500	100-500	100-500	100-500
Répétabilité	2,25	2,08	13,9	5,75	6,69
LOD	0,64	0,64	11,39	11,39	4,14
LOQ	2,13	2,13	37,97	37,97	13,8

Dans le **Tableau 19**, nous avons remarqué que toutes les courbes sont linéaires avec des coefficients de déterminations  $R^2 > 0,99$ . Selon **Vidal et al., 2002**, pour pouvoir procéder à une validation d’une méthode d’analyse il faut avoir des courbes des gammes étalons et matrices avec un  $R^2 > 0,9$ , la chose qui est respectée dans notre cas. Donc ces courbes sont acceptables et sont linéaires. **Lacina et al., 2010**, ont quantifié 212 pesticides dont le chlorpyrifos et le methiocarbe par ultra-HPLC-MS dans les tomates, les fraises, les épinards et les pommes. Leur méthode est linéaire dans un intervalle compris entre 20 et 450ppb. **Filho et al., 2010**, ont obtenu des courbes linéaires pour la Bifenthrine dans un intervalle compris entre 6.66 et 1665ppb.

Nos résultats de rentabilités sont en accords avec ceux trouvés par **Filho et al., 2010**, qui ont obtenu des CV compris entre 4 et 17% lors de la validation d’une nouvelle méthode d’analyse des résidus de 14 pesticides.

Les limites de détection et de quantification obtenues sont très inférieures aux LMRs des pesticides étudiés dans les fruits et légumes choisis. **Fenoll et al., 2007** ont obtenu une limite de détection pour le chlorpyrifos de 0,4 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) et une limite de quantification de 1,4 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) par GC-NPD. **Pagliuca et al., 2005**, ont trouvé des limites de détections et de quantifications de 1 et 5 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) respectivement par GC-NPD. **Kolberg et al., 2011**, ont obtenu une limite de détection de 2,5 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) et une limite de quantification de 5 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) par GC-MS. **Delgado et al., 2001**, ont trouvé des

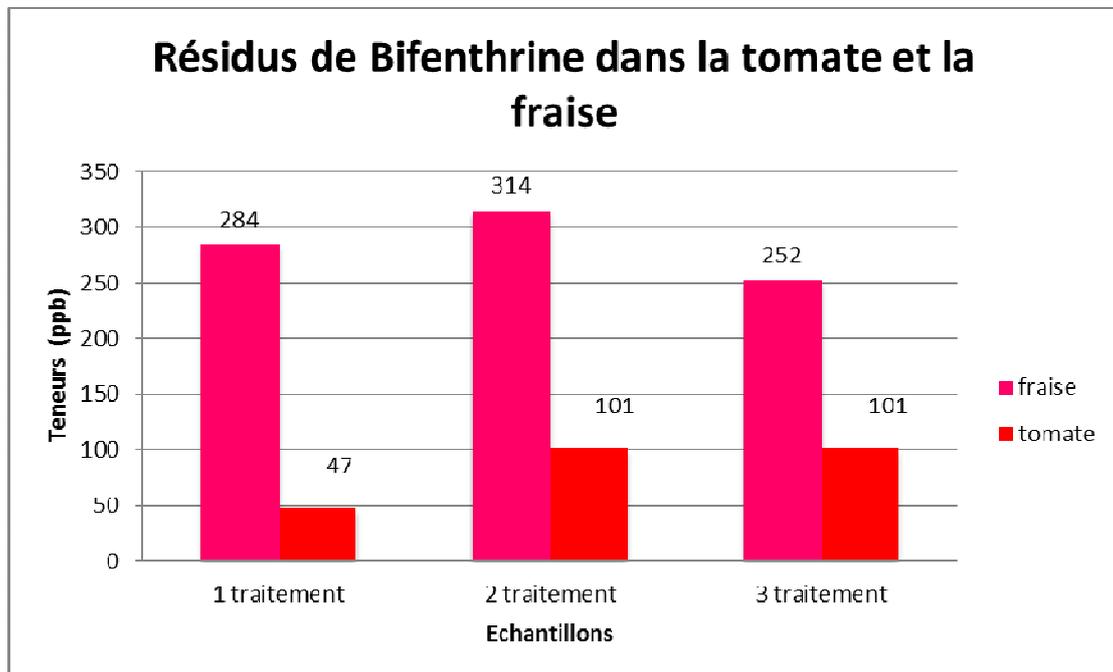
limites de détections et de quantifications de 6 et 30 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) respectivement par GC-NPD.

#### V.4.2.4. Quantification des résidus de pesticides dans les fruits et légumes

##### V.4.2.4.1. Bifenthrine

**Tableau 20:** Teneurs en résidus de Bifenthrine dans la fraise et tomate.

Echantillons	Fraise ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Tomate ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Echantillon1	$284 \pm 5.7$	$47 \pm 2.8$
Echantillon2	$314 \pm 8.5$	$101 \pm 5.7$
Echantillon3	$252 \pm 6.2$	$101 \pm 6.5$



**Figure 39 :** Evolution des teneurs en résidus de Bifenthrine dans la tomate et la fraise.

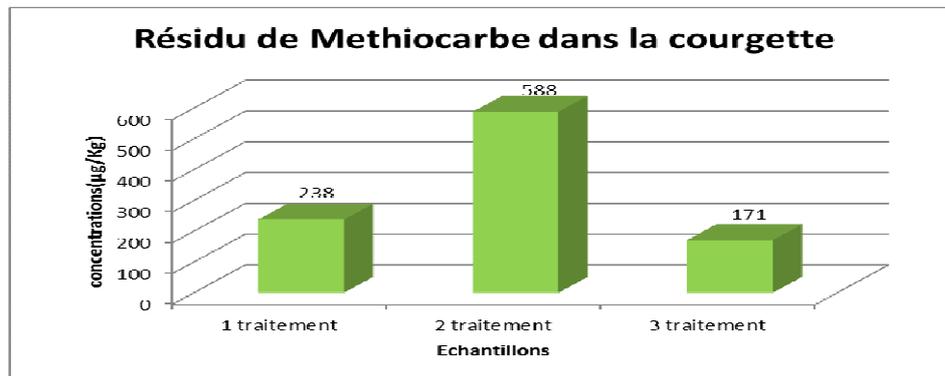
Nous constatons du **Tableau 20** que les teneurs en résidus de bifenthrine dans la fraise sont inférieures à la LMR selon le **Codex Alimentarius**. La **Figure 39** nous montre l'évolution des teneurs en résidus de la bifenthrine dans la fraise et la tomate en fonction du nombre de traitement appliqué. Pour la fraise lors du passage du premier échantillon au deuxième, il y a une augmentation dans la teneur en résidus de bifenthrine sachant que la durée qui sépare deux échantillonnages successifs est de 7 jours, cela est probablement dû à l'accumulation des deux traitements successifs. La teneur dans le troisième échantillon est proche de celle du premier échantillon. Les

teneurs en résidu de bifenthrine dans la tomate pour les trois échantillons sont inférieures à la LMR. La teneur en résidu de bifenthrine dans le deuxième échantillon de tomate représente le double de celle du premier échantillon ce qui est dû à un cumul des deux traitements successifs et cette teneur dans le troisième échantillon est égale à celle du deuxième échantillon c'est-à-dire qu'elle s'est maintenue est n'a pas diminué, sous l'effet du cumul des traitements consécutifs. Les gammes utilisées pour les lectures des teneurs en résidus de Bifenthrine dans les échantillons traités sont présentées dans l'Annexe 3.

**V.4.2.4.2. Methiocarbe :**

**Tableau 21:** Teneurs en résidus de Methiocarbe dans la courgette.

Echantillons	Teneurs (µg/kg)
Echantillon1	238±8,1
Echantillon2	588±5,4
Echantillon3	171±3,5



**Figure 40 :** Evolution des teneurs en résidu de Methiocarbe dans la courgette.

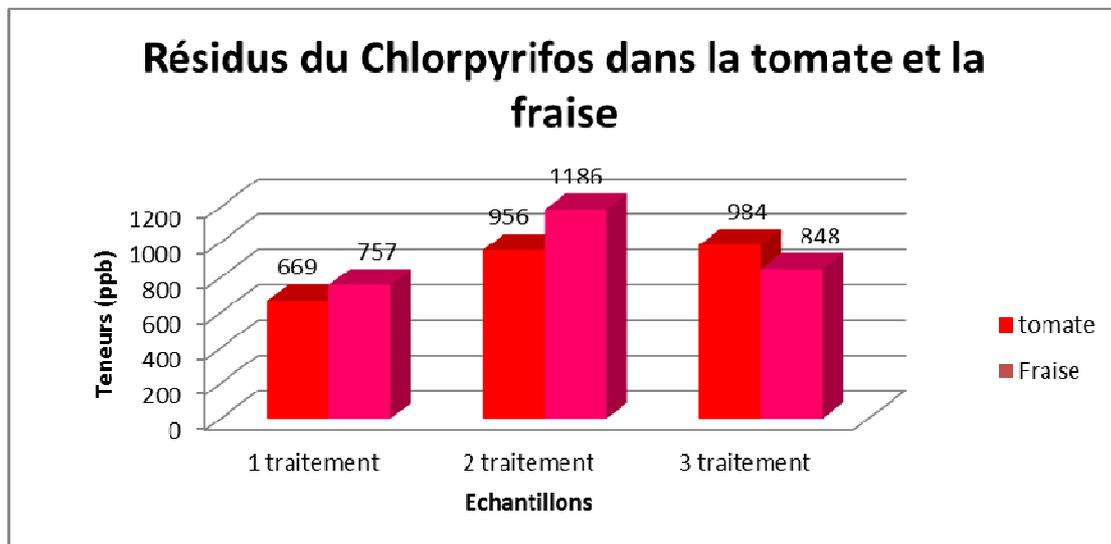
Les teneurs en résidus de methiocarbe mentionnés dans le **Tableau 21** et la **Figure 40**, sont toutes supérieures aux LMRs, car nous n'avons pas respecté le DAR qui est de 15 jours, ce qui signifie que le délai de 15 jours, lors de l'application de traitement de methiocarbe, est suffisant pour permettre la diminution de sa teneur au dessous de la LMR. La teneur en résidu de methiocarbe dans le deuxième échantillon représente environ le double de celle du premier échantillon ce qui est dû à un cumul des deux traitements successifs et cette teneur dans le troisième échantillon est inférieure à celle du premier échantillon par-ce-que la durée attendue après le

troisième traitement est de 5 jours et pas trois jours comme pour les deux échantillons précédents. Les gammes utilisées pour la lecture des teneurs en résidus de Methiocarbe dans les échantillons traités sont présentes dans l'annexe 3.

**V.4.2.4.3. Chlorpyrifos :**

**Tableau 22:** Teneurs en résidus de chlorpyrifos dans la fraise et la tomate.

Echantillons	Fraise (µg/kg)	Tomate (µg/kg)
Echant1	757 ± 6,2	669 ± 3
Echant2	1186 ± 6,7	956 ± 9,6
Echant3	848 ± 7,5	984 ± 7,8



**Figure 41 :** Evolution des teneurs en résidu de chlorpyrifos dans la fraise et la tomate.

Du **Tableau 22** et la **Figure 41** nous remarquons que les teneurs en résidu de chlorpyrifos dans la tomate et la fraise sont toutes supérieures aux LMRs, malgré que nous avons respecté le DAR.

Pour la fraise lors du passage du premier échantillon au deuxième il y a une augmentation dans la teneur en résidus de chlorpyrifos sachant que la durée qui sépare deux échantillonnage successifs est de sept jours, cela est dû à l'accumulation des deux traitements consécutifs, puis cette teneur dans le troisième échantillon est inférieure à celle du deuxième échantillon mais reste toujours supérieure à celle du premier échantillon, suite au cumul du chlorpyrifos dans la fraise. Pour la tomate nous

constatons qu'en passant du premier échantillon au second puis au troisième cette teneur est toujours en augmentation ce qui est aussi explicable par le fait du cumul du chlorpyrifos dans la tomate à cause des traitements successifs. Cela signifie clairement que le DAR fixé pour le chlorpyrifos dans la tomate et la fraise ne suffit pas pour la diminution sa teneur en dessous de la limite règlementaire (LMR) fixée. Pour y remédier il faut soit diminuer la dose d'application tout en respectant le seuil d'efficacité du pesticide ou augmenter le DAR recommandé. Les gammes utilisées pour la lecture des teneurs en résidus de chlorpyrifos dans les échantillons traités sont présentées dans l'annexe 3.

**Mukherjee et al., 2010**, ont étudié la cinétique de dégradation de la Bifenthrine dans le pois-chiche et le pois d'Angole. Ils ont trouvé des concentrations de 0,98 et 0,68 mg/kg dans ces cultures respectivement après 7 jours de l'application d'un traitement avec ce pesticide et des concentrations de 0,53 et de 0,23 mg/kg dans ces cultures respectivement après 10 jours de l'application de ce traitement. **Tewary et al. 2005**, ont étudié la cinétique de dégradation de la Bifenthrine dans les feuilles du thé durant la saison humide et la saison sèche. Après 7 jours du traitement avec la bifenthrine, les concentrations dans les thés de la saison humide et sèche ont été de 0,32 et de 0,13 mg/kg respectivement. **Zhang et al., 2007**, ont suivi la dégradation du chlorpyrifos dans les épinards qui ont subi un seul traitement et d'autres 4 traitements successifs. Ils ont trouvé une concentration de 0,124 mg/kg pour les échantillons qui ont subi un seul traitement après 6 jours de l'application de pesticide et une concentration de 0,284 mg/kg pour les échantillons qui ont subi 4 traitements après 6 jours de l'application du dernier traitement, cette différence est expliquée par le cumul de ces traitements successifs.

# **CONCLUSION et PERSPECTIVES**

## **CONCLUSION GENERALE**

Par le biais de cette étude nous avons essayé de mettre en évidence les risques liés à l'utilisation des pesticides dans les cultures des fruits et légumes collectés auprès des grossistes et détaillons de la région de la Mitidja.

Nous avons suivi ces risques à partir du producteur (ou l'agriculteur) jusqu'au consommateur, toute en prenant en considération les principaux paramètres influant cette chaîne (distributeurs de produits phytosanitaires, réseaux de distributions des fruits et légumes).

Suite à l'enquête réalisée auprès des agriculteurs et vendeurs de produits phytosanitaires nous avons constaté que les familles de pesticides suivantes : pyréthrinoides de synthèse, les avermectines, les phénylamides, les carbamates, les organophosphorés, les triazoles et les neonicotinoides sont les plus utilisées lors des traitements de fruits et légumes. Nous avons trouvés que les agriculteurs utilisent des pesticides organochlorés (dicofol et endosulfan) radiés de la liste des produits homologués c'est-à-dire mis sur le marché.

Nous avons constaté également que la plus part des agriculteurs ne respectent pas les bonnes pratiques agricoles, ils manquent de sensibilisation sur les risques liés à l'utilisation des pesticides surtout ce qui concerne les résidus de ces pesticides dans les produits de récolte, et certains distributeurs ne contribuent pas à la vulgarisation et à la sensibilisation des agriculteurs vis-à-vis des risques liés à l'utilisation des pesticides.

Un total de 100 échantillons dont 65 de tomates et 35 de poivrons ont été collectés au niveau de 4 marchés de gros et 5 marchés de détails repartis tout au long de la région de la Mitidja.

Les conditions chromatographiques et analytiques optimisés pour l'analyse des 14 pesticides étudiées (diphénylamine, diazinon, metalaxyl, fenitrothion, malathion, chlorpyrifos, parathion, dicofol, endosulfan I, endosulfan II, bifenthrine, lambdacyalothrine, permethrine et methiocarbe) en GC-MS et en GC-NPD ont donné

une bonne résolution des différents pics de ces molécules. La quasi-totalité des paramètres d'assurance qualité testés sont en accord avec ceux trouvés en littérature. Les méthodes d'extraction ont donné des rendements compris dans l'intervalle préconisé par la commission de la communauté européenne, entre 70 et 120%. Les limites de détection (LOD) sont comprises entre 0,6 et 17 µg/kg et les limites de quantification (LOQ) sont comprises entre 2 et 58 µg/kg.

Les résultats obtenus montrent qu'à l'exception de la bifenthrine et de la lambdacyalothrine, le reste des molécules de pesticides ont été détectés au moins dans l'un des échantillons analysés. 50,41% et 27% des échantillons ont été contaminés par le metalaxyl, le diazinon et le diphenylamine respectivement. Nous avons remarqué également que 5% des échantillons présentent des concentrations supérieures aux LMRs fixées par le Codex Alimentarius (4 échantillons de tomate et 1 de poivron).

Sur l'ensemble des échantillons analysés 89% étaient contaminés par au moins un pesticide, 59% d'entre eux étaient contaminés par au moins deux pesticides, 14% des échantillons étaient contaminés par au moins 3 pesticides, 6% des échantillons étaient contaminés par au moins 4 pesticides et un échantillon contaminés par 6 pesticides à la fois. Cette contamination par un cocktail de pesticides (jusqu'à 6 pesticides à la fois) est un témoin de la situation alarmante de la contamination des fruits et légumes par les résidus de pesticides.

Nous avons détecté dans les échantillons analysés le dicofol et l'endosulfan qui sont des organochlorés interdit à l'utilisation est ne sont pas distribués par les vendeurs de pesticides agréés, ils sont présents dans certains échantillons. Cette contamination est due soit à l'acquisition des agriculteurs de ces pesticides par d'autres voies informelles, l'utilisation de leurs anciens stocks s'il y'a lieu, ou l'installation de la culture dans une région préalablement contaminée par ces substance.

L'essai de traitement des tomates, fraises et courgettes a révélé que des teneurs en résidus de chlorpyrifos (660 et 1190 µg/kg) dans les tomates traitées sont plus

élevées que les limites maximales de résidus (LMRs) fixées par les normes internationales avec un effet cumulatif suite aux traitements successifs appliqués malgré le respect du DAR recommandé. Ce qui signifie clairement que le DAR fixé pour le chlorpyrifos dans la tomate et la fraise ne suffit pas pour la diminution de sa teneur en dessous de la limite règlementaire (LMR) fixée. Pour y remédier il faut soit diminuer la dose d'application tout en respectant le seuil d'efficacité du pesticide ou augmenter le DAR recommandé.

La quasi-totalité des apports journaliers estimés calculées (entre 0,00006 et 0,01  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de poids corporel/jour) sont en dessous des doses journalières admissibles établies pour chaque pesticide.

Les teneurs des résidus de pesticides dans les échantillons de fruits et légumes collectés à partir des points de ventes, affirment les résultats de l'enquête menée et ceux des analyses des échantillons de l'essai de traitement avec les pesticides.

Malgré que les apports journaliers estimés soient inférieurs aux doses journalières admissibles des pesticides étudiés, cela ne signifie pas que le consommateur est à l'abri des risques liés à l'utilisation des pesticides, car il existe beaucoup de matières actives autres que celles étudiées, ainsi que plusieurs produits de récolte consommés et qui peuvent contenir des résidus de pesticides, de plus qu'il n'existe pas de technique d'analyse universelle qui peut détecter l'ensemble des pesticides existants.

Enfin, notre étude contribue à l'établissement des limites maximales en résidus de pesticides (LMRs) propres à l'Algérie : paramètre inexistant à ce jour.

## **PERSPECTIVES**

Les principales perspectives de recherche qui apparaissent à l'issue de cette thèse peuvent être illustrées comme suit :

- Etudier l'impact des différents traitements technologiques sur le devenir des résidus de pesticides dans les produits d'origine agricoles ;
- Etudier l'effet cocktail des pesticides présents dans les différentes matrices alimentaires ;
- Recherche des métabolites des pesticides dans les fruits et légumes pour mieux comprendre le phénomène de dégradation des pesticides dans ces fruits et légumes.

# ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

**Références bibliographiques**

1. Abdulrauf, L. B., Sirhan, A. H., & Tan, G. H. (2012). Recent developments and applications of liquid phase microextraction in fruits and vegetables analysis. *Journal of Separation Science*, 35, 3540-3553.
2. Aguilar F., 2005. Seuil de préoccupation toxicologique pour l'analyse de risque sanitaire des substances chimiques dans les aliments, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA), Val-de-Marne, France, 44p.
3. Ahmed H., Abushouk A. I., Gabr M., Negida A. and Abdel-Daim M. M., 2017. Parkinson's disease and pesticides: A meta-analysis of disease connection and genetic alterations. *Biomed Pharmacother* 90: 638-649.
4. Aizel L., 2004. Traitement des eaux contaminées par la métribuzine par couplage : électrocoagulation-rayons UV. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach. Algérie, 104p.
5. Anastassiades M., Lehotay S. J., Stajnbaher D., Schenck F. J., 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solidphase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* 86: 412–431.
6. Anastassiades, M., Scherbaum, E., Tasdelen, B., & Stajnbaher, D., 2007. Crop protection, public health, environmental safety. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 508 p.
7. ANDI, 2013. Alger. Agence Nationale de Développement de l'Investissement, p. 32.
8. Arthur, C. L., & Pawliszyn, J., 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62, 2145-2148.
9. Arvanitoyannis I. S., 2008. Food contaminants and residue analysis: international regulations on food contaminants and residues vol. 51, (Wilson & Wilson's comprehensive analytical chemistry), Ed. YOLANDA PICO, Valencia, Spain, 29-73.

10. Aune, D., Chan, D. S., Greenwood, D. C., Vieira, A. R., Rosenblatt, D. A., Vieira, R., & Norat, T., 2012. Dietary fiber and breast cancer risk: a systematic review and metaanalysis of prospective studies. *Ann Oncol*, 23(6), 1394-1402. doi:10.1093/annonc/mdr589
11. Barcelo D. And Hennion C., 2003. Trace determination of pesticide and their degradation products in water, Ed. Elsevier science B. V., Amsterdam, Holland, 542 p.
12. Barker, S. A., 2007. Matrix solid phase dispersion (MSPD). *Journal of Biochemistry and Biophysics Methods*, 70, 151e162. Ramos, J. J., Rial-Otero, R., Ramos, L., & Capelo, J. L., 2008. Ultrasonic-assisted matrix solid-phase dispersion as an improved methodology for the determination of pesticides in fruits. *Journal of Chromatography A*, 1212, 145-149.
13. Barker, S. A., Long, A. R., & Short, C. R., 1989. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion. *Journal of Chromatography A*, 475, 353-361.
14. Berthoin K., 2000. Etude de la toxicité hépatique de la cocaïne associée à de l'alcool : effets de l'éthanol sur le métabolisme de la cocaïne dans les hépatocytes de rat en suspension et dans un modèle enzymatique humain, thèse de doctorat, Faculté de Pharmacie de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, Université Claude Bernard - Lyon I, France, 153p.
15. Bhanti M. And Taneja A., 2007. Contamination of vegetables of different seasons with organophosphorous pesticides and related health risk assessment in northern India, *Chemosphere*, 69: 63–68.
16. Bjørling-Poulsen M., Andersen H. R. And Grandjean P., 2008. Potential developmental neurotoxicity of pesticides used in Europe, *Environmental Health*, 7: (50), 22p. <http://www.ehjournal.net/content/7/1/50>.
17. Bohlen P. J., 2002. Earthworms, *Encyclopedia of Soil Science*, 370-373.
18. Bolognesi C. and Holland N., 2016. The use of the lymphocyte cytokinesis-block micronucleus assay for monitoring pesticide-exposed populations. *Mutat Res* 770: 183-203.

19. Bonmatin, J.-M., Giorio C., Girolami V., Goulson D., Kreuzweiser D. P., Krupke C., Liess M., Long E., Marzaro M., Mitchell E. A. D., Noome D. A., Simon-Delso N., Tapparo A., 2015. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (1): 35-67.
20. Cabrera, L. D. C., Caldas, S. S., Prestes, O. D., Primel, E. G., & Zanella, R., 2016. Evaluation of alternative sorbents for dispersive solid-phase extraction clean-up in the QuEChERS method for the determination of pesticide residues in rice by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 39, 1945-1954.
21. Cajka, T., Sandy, C., Bachanova, V., Drabova, L., Kalachova, K., Pulkrabova, J., 2012. Streamlining sample preparation and gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis of multiple pesticide residues in tea. *Analytica Chimica Acta*, 743, 51-60.
22. Calderon-Segura M. E., Gomez-Arroyo S., Molina-Alvarez B., Villalobos-Pietrini R., Calderon-Ezquerro C., Cortes-Eslava J., Valencia-Quintana P. R., Lopez-Gonzalez L., Zuniga- Reyes R. And Sanchez-Rincon J., 2007. Metabolic activation of herbicide products by *Vicia faba* detected in human peripheral lymphocytes using alkaline single cell gel electrophoresis ». *Toxicology in Vitro*, 21: 1143-1154.
23. Cao, Y., Tang, H., Chen, D., & Li, L., 2015. A novel method based on MSPD for simultaneous determination of 16 pesticide residues in tea by LC-MS/MS. *Journal of Chromatography B*, 72-79.
24. Capriotti, A. L., Cavaliere, C., Foglia, P., Samperi, R., Stampachiachiere, S., Ventura, S., 2015. Recent advances and developments in matrix solid-phase dispersion. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 71, 186-193.
25. Cerqueira, M. B. R., Caldas, S. S., & Primel, E. G., 2014. New sorbent in the dispersive solid phase extraction step of quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe for the extraction of organic contaminants in drinking water treatment sludge. *Journal of Chromatography A*, 1336, 10-22.
26. Chaffey C. E. A And Dobozy V. A., 2004. *Pesticide Toxicology and International Regulation: Regulation under NAFTA* , Ed. Timothy C.

- Marrs and Bryan Ballantyne, (John Wiley & Sons), West Sussex, England, 513-524.
27. Chai, M. K., & Tan, G. H., 2009. Validation of a headspace solid-phase microextraction procedure with gas chromatography-electron capture detection of pesticide residues in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 117: 561-567.
28. Chung S., W., C., Chan B., T., P., 2010. Validation and use of a fast sample preparation method and liquid chromatography–tandem mass spectrometry in analysis of ultra-trace levels of 98 organophosphorus pesticide and carbamate residues in a total diet study involving diversified food types, *Journal of Chromatography A*, 1217 : 4815–4824.
29. Claver A., Ormad P., Rodriguez L. and Ovelleiro J. L., 2006. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain), *Chemosphere*, 64: 1437-1443.
30. Codex Alimentarius, 2010. LMR de pesticides dans les fruits et légumes, Codex Alimentarius, 34p.
31. Codex Alimentarius, 2017. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/glossary/en/>, 10/052017.
32. COLEACP, 2011. ANALYSE DES RISQUES ET AUTOCONTROLE EN PRODUCTION. Bruxelles, Belgique: COLEACP, 154 p.
33. Coutrelis N., 2009. La réglementation communautaire sur les pesticides-la mise en marché des produits phytopharmaceutiques, *ERA Forum*, 10: 231-240.
34. Cunha, S. C., & Fernandes, J. O., 2013. Assessment of bisphenol A and bisphenol B in canned vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry after QuEChERS and dispersive liquid-liquid microextraction. *Food Control*, 33, 549-555.
35. De Oliveira R. C., Queiroz S. Cda Luz., C. F., Porto R. S. and Rath S., 2016. Bee pollen as a bioindicator of environmental pesticide contamination. *Chemosphere* 163: 525-534.

36. Decourtye A., Tisseur M., Regault-Roger C., Fabres G. and Philogene J. R., 2005. Toxicité et risques liés à l'emploi de pesticides chez les pollinisateurs : cas de l'abeille domestique. Enjeux phytosanitaires pour l'agriculture et l'environnement. Paris, Ed. Tec & Doc Lavoisier, 225-241.
37. Delgado M. J. S., Barroso S. R., Fernandez-Tostado G. T. And Polo-Diez L.M., 2001. Stability studies of carbamate pesticides and analysis by gas chromatography with flame ionization and nitrogen–phosphorus detection, *Journal of Chromatography A*, 921: 287–296.
38. Derache R., 1986. Toxicologie et sécurité des aliments. Ed. Tec & Doc Lavoisier, Aparia, Paris, 105-321.
39. DGCCRF, 2006. Plan de surveillance des fruits et légumes 04 de la DGCCRF, DGCCRF, IFEN, Institut français de l'alimentation 236p.
40. Diop A., Diop Y. M., Thiare D. D., Cazier FSarr., S. O., Kasprowiak A., Landy D. and Delattre F., 2016. Monitoring survey of the use patterns and pesticide residues on vegetables in the Niayes zone, Senegal. *Chemosphere* 144: 1715-21.
41. DIRECTIVE 2002/63/CE DE LA COMMISSION du 11 juillet 2002 fixant des méthodes communautaires de prélèvement d'échantillons pour le contrôle officiel des résidus de pesticides sur et dans les produits d'origine végétale et animale et abrogeant la directive 79/700/CEE, *Journal officiel des Communautés européennes*, 14p.
42. European Food Information Council, 2012. Fruit and vegetable consumption in Europe – do Europeans get enough? Retrieved from <http://www.eufic.org/article/en/expid/Fruitvegetable-consumption-Europe/>
43. Fang, G., Lau, H. F., Law, W. S., Fong, S., & Li, Y., 2012. Systematic optimisation of coupled microwave-assisted extraction-solid phase extraction for the determination of pesticides in infant milk formula via LC-MS/MS. *Food Chemistry*, 134, 2473-2480.
44. FAO, 2005. International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides, FAO, Rome, Italie, 36p.

45. FAO, 2016. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed. Rome: FAO, p. 298.
46. FAO/OMS, 2006. Updating the Principles and Methods of Risk Assessment: MRLs for Pesticides and Veterinary Drug, FAO/OMS, Rome, 47p.
47. FAOSTAT, 2017. FAOSTAT, <http://www.fao.org/faostat/en/#data.15/05/2017>.
48. Fenoll J., Hellin P., Martinez C. M., Miguel M. And Flores P., 2007. Multiresidue method for analysis of pesticides in pepper and tomato by gas chromatography with nitrogen–phosphorus detection, Food Chemistry, 105: 711–719.
49. Filho A., M., Dos Santos F., N., De Paula Pereira P., A., 2010. Development, validation and application of a methodology based on solid phase micro extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME/GC–MS) for the determination of pesticide residues in mangoes, Talanta, 81 : 346–354.
50. Fournier J., 2009. Pesticides : fonctions et premiers développements, techniques d'ingénieurs, 10p.
51. Fujimori K., 2004. Pesticide Toxicology and International Regulation: The Regulatory System in Japan, Ed. Timothy C. Marrs and Bryan Ballantyne, (John Wiley & Sons), West Sussex, England, 527-534.
52. Gan, J., Lv, L., Peng, J., Li, J., Xiong, Z., Chen, D., 2016. Multi-residue method for the determination of organofluorine pesticides in fish tissue by liquid chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry. Food Chemistry, 207, 195-204.
53. Gan, Y., Tong, X., Li, L., Cao, S., Yin, X., Gao, C., Lu, Z., 2015. Consumption of fruit and vegetable and risk of coronary heart disease: A meta-analysis of prospective cohort studies. Int J Cardiol, 183:129-137. doi:10.1016/j.ijcard.2015.01.077

54. Ganzler, K., Salgo, A., & Valko, K., 1986. Microwave extraction: A novel sample preparation method for chromatography. *Journal of Chromatography A*, 371:299-306.
55. Garrido-Frenich, A., Romero-Gonzalez, R., & Aguilera-Luiz, M. M., 2014. Comprehensive analysis of toxics (pesticides, veterinary drugs and mycotoxins) in food by UHPLC-MS. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 63:158-169.
56. Gibbons D., Morrissey C. et Mineau P., 2015. A review of the direct and indirect effects of neonicotinoids and fipronil on vertebrate wildlife. *Environ Sci Pollut Res Int* 22: 103-118. doi DOI|.
57. Gigleux S., 2010. Modélisation du transfert des pesticides du sol jusqu'à l'aquifère, Etude par approches de complexité croissante - site de Montreuil-sur-Epte (95), thèse de doctorat, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, Marseille, France, 243p.
58. Gilbert-Lopez, B., Garcí'a-Reyes, J. F., Mezcua, M., Ramos-Martos, N., Ferná'ndez-Alba, A. R., & Molina-Díaz, A., 2010. Multi-residue determination of pesticides in fruit-based soft drinks by fast liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Talanta*, 81: 1310-1321.
59. Gomez-Perez, M. L., Plaza-Bolanos, P., Romero-Gonzalez, R., Martinez-Vidal, J. L., & Garrido-Frenich, A., 2012. Comprehensive qualitative and quantitative determination of pesticides and veterinary drugs in honey using liquid chromatography-Orbitrap high resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1248: 130-138.
60. Hans-Peter T., and Hans Z., 1987. *Manual of pesticide residue analysis*, Vol. I, DFG, Dt. Forschungsgemeinschaft, Pesticides Comm. Ed. Weinheim; New York, 429p.
61. Hans-Peter T., and Kirchhoff J., 1992. *Manual of pesticide residue analysis*, Vol. II, DFG, Dt. Forschungsgemeinschaft, Pesticides Comm. Ed. Weinheim; New York, 481p.

62. Harford A. J., O'halloran K., 2005. The effects of in vitro pesticide exposures on the phagocytic function of four native Australian freshwater fish. *Aquatic Toxicology*, 75(4):330-342.
63. Haroune, L., Cassoulet, R., Lafontaine, M., Belisle, M., Garant, D., Pelletier, F., 2015. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination for multiclass pesticides from insect samples by microwave-assisted solvent extraction followed by a salt-out effect and micro-dispersion purification. *Analytica Chimica Acta*, 891: 160-170.
64. Hartley, L., Igbinedion, E., Holmes, J., Flowers, N., Thorogood, M., Clarke, A., Rees, K., 2013. Increased consumption of fruit and vegetables for the primary prevention of cardiovascular diseases. *Cochrane Database Syst Rev*, 6, CD009874. doi:10.1002/14651858.CD009874.pub2
65. HAYO M.G. and WERF V. D., 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 60:81-96.
66. Hussey D. J., Bell G., M., 2004. Pesticide Toxicology and International Regulation: Regulation of Pesticides and Biocides in the European Union, Ed. Timothy C. Marrs and Bryan Ballantyne, (John Wiley & Sons), West Sussex, England, 501-511.
67. Index phytosanitaire, 2015. index des produits phytosanitaires à usage agricole. ALGERIA: Ministère de l'Agriculture, du Développement Rural et de la Pêche, 217 p.
68. ISO/CEI 17025, 2010. General Requirements: Accreditation of ISO/IEC 17025 Laboratories. 23 p.
69. IUPAC PPDB, 2017. IUPAC PPDB data base. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>. 19/05/2017.
70. Jawich D., 2006. Etude de la toxicité de pesticides vis-à-vis de deux genres de levures : approche cinétique et moléculaire, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 134p.
71. Jensen B. H., Petersen A., Christiansen S., Boberg J., Axelstad M., Herrmann S. S., Poulsen M. E. and Hass U., 2013. Probabilistic assessment of the cumulative dietary exposure of the population of

- Denmark to endocrine disrupting pesticides. *Food Chem Toxicol* 55: 113-20.
72. Juan-Borrás M., Domenech E. and Escriche I., 2016. Mixture-risk-assessment of pesticide residues in retail polyfloral honey. *Food Control* 67: 127-134.
73. Kesavachandran C., N., Fareed M., Pathak M., K., Bihari V., Mathur N. And Srivastava A., K., 2009. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Adverse Health Effects of Pesticides in Agrarian Populations of Developing Countries, Ed. D.M. Whitacre 200:33-52.
74. Koesukwiwat, U., Lehotay, S. J., Miao, S., & Leepipatpiboon, N., 2010. High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217: 6692-6703.
75. Kolberg D. I., Prestes O. D., Adaime M. B. And Zanella R., 2011. Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC-MS, *Food Chemistry* 125:1436-1442.
76. Lacina O., Urbanova J., Poustka J., Hajslova J., 2010. Identification/quantification of multiple pesticide residues in food plants by ultra-high performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1217: 648-659.
77. Lambert M., 2004. Amphibiens et reptiles, natural resources institute, university of Greenwich, UK, 15 p.
78. Larousse, 2017. <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais-monolingue>, 14/05/2017.
79. Lehotay, S. J., de Kok, A., Hiemstra, M., & Van Bodegraven, P., 2005. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *Journal of AOAC International*, 88: 595-614.

80. Li C., Cheng Y., Tang Q., Lin S., Li Y., Hu X., Nian J., Gu H., Lu Y., Tang H., Dai S., Zhang H., Jin C., Zhang H., Jin Y. and Jin Y., 2014. The association between prenatal exposure to organochlorine pesticides and thyroid hormone levels in newborns in Yancheng, China. *Environ Res* 129: 47-51.
81. Lunet, N., Lacerda-Vieira, A., & Barros, H., 2005. Fruit and vegetables consumption and gastric cancer: A systematic review and meta-analysis of cohort studies. *Nutr Cancer*, 53(1): 1-10. doi:10.1207/s15327914nc5301\_1
82. Luo, Y., Zheng, H., Jiang, X., Li, X., Zhang, H., Zhu, Z., 2015. Determination of pesticide residues in tobacco using modified QuEChERS procedure coupled to on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 43: 1538-1544.
83. Macfarlane E., Carey R., Keegel T., El-Zaemay S. and Fritschi L., 2013. Dermal exposure associated with occupational end use of pesticides and the role of protective measures. *Saf Health Work* 4: 136-41.
84. MADR, 2006. Rapport sur la situation du secteur agricole, MADR, 77p.
85. MADR, 2008. Recensement agricole de 2008, MADR, 69 p.
86. MADR, 2009. Recueil de textes relatifs à la protection des végétaux (publiés au JORA), MADR, 9 p.
87. MAff, 2017. Japanese Agricultural Standard (JAS). <http://www.maff.go.jp/e/policies/standard/jas/index.html>. 17/05/2017.
88. Mann, J., & Aune, D., 2010. Can specific fruits and vegetables prevent diabetes? *BMJ*, 341,c4395. doi:10.1136/bmj.c4395
89. Martin A., 2016. La production des savoirs sur les pesticides dans la réglementation européenne, la revue électronique en sciences de l'environnement, Hors-série 27 | décembre 2016, mis en ligne le 12 décembre, consulté le 04 mai 2017. URL : <http://vertigo.revues.org/17878> ; DOI : 10.4000/vertigo.17878
90. Martinez-Dominguez, G., Romero-Gonzalez, R., & Garrido-Frenich, A., 2015. Determination of toxic substances, pesticides and mycotoxins, in

- ginkgo biloba nutraceutical products by liquid chromatography Orbitrap-mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 118 : 124-130.
91. Martinez-Dominguez, G., Romero-Gonzalez, R., Arrebola, F. J., & Garrido-Frenich, A., 2016. Multi-class determination of pesticides and mycotoxins in isoflavones supplements obtained from soy by liquid chromatography coupled to Orbitrap high resolution mass spectrometry. *Food Control*, 59, 218-224.
92. Matthews G. A., 2016. *Pesticides: Health, Safety and the Environment*. UK: Wiley-Blackwell, 388 p.
93. Mckinlay R., Plant J.A., Bell J.N.B. and Voulvoulis N., 2008. Endocrine disrupting pesticides: Implications for risk assessment, *Environment International*, 34: 168–183.
94. Mehrpour O., Karrari P., Zamani N., Tsatsakis A. M. and Abdollahi M., 2014. Occupational exposure to pesticides and consequences on male semen and fertility: a review. *Toxicol Lett* 230: 146-56.
95. Merdassa, Y., Liu, J., & Megersa, N., 2013. Development of a one-step microwave assisted extraction method for simultaneous determination of organophosphorus pesticides and fungicides in soils by gas chromatography e Mass spectrometry. *Talanta*, 114 : 227-234.
96. Meredith S.S. Curren and Jerry W. King, 2002. *Comprehensive Analytical Chemistry: Sampling and sample preparation for food analysis*, Vol.37, Ed. Pawliszyn J., 869-894.
97. Mol, H. G., Plaza-Bolan˜os, P., Zomer, P., De Rijk, T. C., Stolker, A. A., & Mulder, P. P., 2008. Toward a generic extraction method for simultaneous determination of pesticides, mycotoxins, plant toxins, and veterinary drugs in feed and food matrixes. *Analytical Chemistry*, 80: 9450-9459.
98. Mukherjee I., Singh R., Govil J., N., 2010, Risk Assessment of a Synthetic Pyrethroid, Bifenthrin on Pulses, *Bull Environ Contam Toxicol*, 84:294–300.

99. Munaretto, J. S., May, M. M., Saibt, N., & Zanella, R., 2016. Liquid chromatography with high resolution mass spectrometry for identification of organic contaminants in fish fillet: Screening and quantification assessment using two scan modes for data acquisition. *Journal of Chromatography A*, 1456: 205-216.
100. National Center for Chronic Disease Prevention and Health Promotion, 2013. State indicator report on fruits and vegetables 2013. Atlanta, GA: Centers for Disease Control and Prevention.
101. National Health Service. 2015. 5 a day. Retrieved from <http://www.nhs.uk/livewell/5aday/Pages/5ADAYhome.aspx>
102. Norli H. R., Christiansen A. And Holen B., 2010. Independent evaluation of a commercial deconvolution reporting software for gas chromatography mass spectrometry analysis of pesticide residues in fruits and vegetables, *Journal of Chromatography A*, 18p.
103. OMS, 2003. Diet, nutrition and the prevention of chronic diseases: Report of the joint WHO/FAO expert consultation. Geneva: World Health Organization, 13p.
104. OMS, 2017. <http://www.who.int/ipcs/en/>, 14/05/2017.
105. ONS, 2017. <http://www.ons.dz/-Statistiques-Economique-.html>, 14/05/2017.
106. Ould Kankou M. O.-S.-A., 2004. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie : étude en laboratoire du comportement de deux pesticides. Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges. France. 159p.
107. Plotka-Wasyłka, J., Szczepańska, N., Guardia, M., & Namieśnik, J., 2016. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77: 23-43.
108. Pagliuca G., Gazzotti T., Zironi E. And Sticca P., 2005. Residue analysis of organophosphorus pesticides in animal matrices by dual column capillary gas chromatography with nitrogen–phosphorus detection, *Journal of Chromatography A*, 1071: 67–70.

109. PAN, 2017. PAN data base, <http://www.pesticideinfo.org/>. 20/05/2017.
110. Pang G., Cao Y., Zhang J., Fan C., Liu Y., Li X., Jia G., Li Z., Shi Y., Wu Y. And Guo T., 2006. Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1125: 1-30.
111. Pascale M. et Delphine A., 2015. Les avermectines, qu'est-ce que c'est?, *Antiparasitaires : homme et animal, même combat !*, INRA. <http://www.inra.fr/Chercheurs-etudiants/Biologie-animale/Tous-les-dossiers/Antiparasitaires-homme-et-animal-meme-combat/Les-avermectines-qu-est-ce-que-c-est> ,12/05/2017.
112. Payá P., Anastassiades M., Mack D., Sigalova I., Tasdelen B., Oliva J. And Barba A., 2007. Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection, *Anal. Bioanal. Chem.* 389:1697–1714.
113. Perez-Ortega, P., Lara-Ortega, F. J., Garcia-Reyes, J. F., Beneito-Cambra, M., Gilbert-Lopez, B., Martos, N. R., 2016. Determination of over 350 multiclass pesticides in Jams by ultra-high performance liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry (UHPLC-TOFMS). *Food Analytical Methods*. <http://dx.doi.org/10.1007/s12161-015-0369-2> (online).
114. Philogene, B. J. R., 2005. Effets non intentionnels des pesticides organiques de synthèse : impact sur les écosystèmes et la faune. *Enjeux phytosanitaires pour l'agriculture et l'environnement*. Ed. Lavoisier R.-R. C. Paris, 1013p.
115. Pihlström T., Blomkvist G., Friman P., Pagard U. And Österdahl B., 2007. Analysis of pesticide residues in fruit and vegetables with ethyl acetate extraction using gas and liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection, *Anal. Bioanal. Chem.*, 389: 1773–1789.

116. Pimentel D. and Peshin R., 2014. *Integrated Pest Management: Pesticide Problems*. London, UK: Springer, 484 p.
117. Pohanish R. P., 2015. *Sittig's handbook of pesticides and agricultural chemicals*. USA: William Andrew Publishing, Elsevier Inc, 998p.
118. Polanco Rodriguez A. G., Riba Lopez M. I., DelValls Casillas T. A., Araujo Leon J. A., Mahjoub O. and Prusty A. K., 2017. Monitoring of organochlorine pesticides in blood of women with uterine cervix cancer. *Environ Pollut* 220: 853-862.
119. Polyraakis T., I., 2009. *Predictive Modeling and Risk Assessment: Environmental Pollution from Pesticides*, Ed. Rui Costa and Kristberg Kristbergsson, New York, USA, 4: 201-224.
120. Quansah R., Bend J. R, Abdul-Rahaman A., Armah F. A., Luginaah I., Essumang D. K., Iddi S., Chevrier J., Cobbina S. J., Nketiah-Amponsah E., Adu-Kumi S., Darko G. and Afful S., 2016. Associations between pesticide use and respiratory symptoms: A cross-sectional study in Southern Ghana. *Environ Res* 150: 245-54.
121. Rapini R. and Marrazza G., 2016. Biosensor Potential in Pesticide Monitoring. 74: 3-31.
122. Reinholds, I., Pugajeva, I., & Bartkevics, V., 2016. A reliable screening of mycotoxins and pesticide residues in paprika using ultra-high performance liquid chromatography coupled to high resolution Orbitrap mass spectrometry. *Food Control*, 60: 683-689.
123. Remiller J., 2009. *Fruits et légumes : les nouveaux enjeux en 2009*. Rapport de Jacques REMILLER Député de l'Isère Parlementaire en Mission auprès du Premier Ministre français, 16p.
124. Rentsch, K. M., 2016. Knowing the unknown-state of the art of LCMS in toxicology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2016.01.028> (online).
125. Rodriguez-Cabo, T., Rodriguez, I., Ramil, M., Silva, A., & Cela, R., 2016. Multiclass semivolatile compounds determination in wine by gas

- chromatography accurate time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1442: 107-117.
126. Ruel, G., Shi, Z., Zhen, S., Zuo, H., Kroger, E., Sirois, C., Taylor, A. W., 2013. Association between nutrition and the evolution of multimorbidity: The importance of fruits and vegetables and whole grain products. *Clin Nutr.* doi:10.1016/j.clnu.2013.07.009.
127. Saiba A, 2008. Étude de l'adsorption d'un herbicide-la métribuzine-sur un sol cultivé, mémoire de magister, ENP Alger, 67p.
128. Samantha J., J., 2003. Pesticide Residues in Surface Waters of North Carolina Rural and Urban Watersheds: Studies to Determine and Reduce Residues in Drinking Water, these de Doctorat, North Carolina State University, USA, 283 p.
129. SANCO, 2010. Directive SANCO/10684/2009, Method validation and quality control procedures for pesticides residues analysis in food and feed, Commission of the European Communities, Directorate of General Health and Consumer Protection, Brussels, Belgium, 30p.
130. Sannino A., 2008. Pesticide Residues. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 257-203.
131. Santé Canada, 2011. Bien manger avec le guide alimentaire canadien. Ottawa: Santé Canada.
132. Schwingshackl, L., Hoffmann, G., Kalle-Uhlmann, T., Arregui, M., Buijsse, B., & Boeing, H., 2015. Fruit and vegetable consumption and changes in anthropometric variables in adult populations: A systematic review and meta-analysis of prospective cohort studies. *PLoS One*, 10(10), e0140846. doi:10.1371/journal.pone.0140846
133. Shaoo, K. S., Batttu, R. S., & Singh, B., 2011. Development and validation of QuEChERS method for estimation of propamocarb residues in tomato (*Lycopersicon esculentum* mill) and soil. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2: 26-31.

134. Shaw I., 2005. Is it Safe to Eat? Enjoy Eating and Minimize Food Risks: Agrochemical Residues in Food, Ed. Springer Berlin Heidelberg, New York, 151-190.
135. Singh S. K., Tripathi P. K., 2004. Toxicity of Malathion and Carbaryl Pesticides: Effects on Some Biochemical Profiles of the Freshwater Fish *Colisa fasciatus*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 72(3): 592-599.
136. Smalling, K. L., & Kuivila, K. M., 2008. Multi-residue method for the analysis of 85 currentuse and legacy pesticides in bed and suspended sediments. *Journal of Chromatography A*, 1210: 8-18.
137. Sobhanzadeh, E., Bakar, N. K. A., Abas, M. R. B., & Nemati, K., 2012. A simple and efficient multi-residue method based on QuEChERS for pesticides determination in palm oil by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184: 5821-5828.
138. Soboleva E., Ambrus A., 2004. Application of a system suitability test for quality assurance and performance optimisation of a gas chromatographic system for pesticide residue analysis. *Journal of Chromatography A*, 1027: 55-65.
139. Spagnuolo, C., Russo, M., Bilotto, S., Tedesco, I., Laratta, B., & Russo, G. L., 2012. Dietary polyphenols in cancer prevention: The example of the flavonoid quercetin in leukemia. *Ann N Y Acad Sci*, 1259: 95-103. doi:10.1111/j.17496632.2012.06599.x
140. Stanley J. and Preetha G., 2016. *Pesticide Toxicity to Non-target Organisms\_ Exposure, Toxicity and Risk Assessment Methodologies*. Netherlands: Springer, 531 p.
141. Stark J. D. And Banks J. E., 2003. Population-level effects of pesticides and other toxicants on arthropods. *Annual Review of Entomology*, 48: 505-519.
142. Statistics Canada, 2015. Fruit and vegetable consumption, 5 times or more per day, by age group and sex (Percentage). Retrieved from

<http://www.statcan.gc.ca/tablestableaux/sum-som/101/cst01/health89b-eng.htm>

143. Tewary D., K., Kumar V., Ravindranath S., D., Shanker A., 2005. Dissipation behavior of bifenthrin residues in tea and its brew, *Food Control* 16: 231–237.
144. Threapleton, D. E., Greenwood, D. C., Evans, C. E., Cleghorn, C. L., Nykjaer, C., Woodhead, C., Burley, V. J., 2013. Dietary fibre intake and risk of cardiovascular disease: Systematic review and meta-analysis. *BMJ*, 347, f6879. doi:10.1136/bmj.f6879.
145. Threapleton, D. E., Greenwood, D. C., Evans, C. E., Cleghorn, C. L., Nykjaer, C., Woodhead, C., Burley, V. J., 2013. Dietary fibre intake and risk of cardiovascular disease: Systematic review and meta-analysis. *BMJ*, 347, f6879, 12p. doi:10.1136/bmj.f6879
146. USDA. 2015. Choose my plate. Retrieved from <http://www.choosemyplate.gov/>.
147. USDA. 2015. food security. <https://www.fas.usda.gov/topics/food-security>. 10/04/2017.
148. USEPA, 2017. Regulation of Pesticide Residues on Food. <https://www.epa.gov/pesticide-tolerances>.16/05/2017.
149. Vainio, H., & Weiderpass, E., 2006. Fruit and vegetables in cancer prevention. *Nutr Cancer*, 54(1): 111-142. doi:10.1207/s15327914nc5401\_13
150. Vergucht, S., De Voghel, S., Misson, C., Vrancken, C., Callebaut, K., Steurbaut, W., Pussemier, L., Marot, J., Maraite, H. And Vanhaecke, P., 2006. Report from the contract AP/02/05A between the Health and environmental effects of pesticides and type 18 biocides (HEEPEBI). Belgian Science Policy and Department of Crop Protection Chemistry, Ghent University, Veterinary and Agrochemical Research Centre (VAR), Tervuren; Unite de Phytopathologie, Universite catholique de Louvain (UCL) and Environmental Consultancy & Assistance (Ecolas), 448p.

151. Vickie A. V And Elizabeth W. C., 2008. Essentials of Food Science part II: vegetables and Fruits, Chemistry and Materials Science, 107-141.
152. Vidal J. L. M., Arrebola J. And Mateu-Sdnchez M., 2002. Multi-Residue Method for Determination of Pesticides in Vegetable Samples by GC-MS-MS, *Chromatographia*, 56: 475-481.
153. Wadsworth R. A., Carey P. D., 2003. A Review of research into the Environmental and Socio-Economics Impacts of Contemporary and Alternative Arable Cropping Systems.UK, Centre for Ecology and Hydrology, Natural Environment Research Council, 91 p..
154. Werner I., Geista J., 2002. Effects of dietary exposure to the pyrethroid pesticide esfenvalerate on medaka (*Oryzias latipes*). *Marine Environmental Research*, 54: 609-614.
155. Wu, L., Song, Y., Xu, X., Li, N., Shao, M., Zhang, H., 2014. Medium-assisted nonpolar solvent dynamic microwave extraction for determination of organophosphorus pesticides in cereals using gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 162: 253-260.
156. Wu, Q. J., Wu, L., Zheng, L. Q., Xu, X., Ji, C., & Gong, T. T., 2016. Consumption of fruit and vegetables reduces risk of pancreatic cancer: Evidence from epidemiological studies. *Eur J Cancer Prev*, 25(3): 196-205. doi:10.1097/cej.0000000000000171
157. Zanella R., 2017. Applications in High Resolution Mass Spectrometry; Food Safety and Pesticide Residue Analysis: Advanced Sample Preparation Techniques for Pesticide Residues Determination by HRMS Analysis. Amsterdam, Netherlands: Elsevier.
158. Zeng, H., Lazarova, D. L., & Bordonaro, M., 2014. Mechanisms linking dietary fiber, gut microbiota and colon cancer prevention. *World J Gastrointest Oncol*, 6(2): 41-51. doi:10.4251/wjgo.v6.i2.41
159. Zhang Z., Y., Liu X., Yu X., Zhang C., Hong X., 2007. Pesticide residues in the spring cabbage (*Brassica oleracea* L. var. capitata) grown in open field, *Food Control*, 18: 723–730.

# *Annexes*

**Annexe 1 :**

**Fiche d'Enquête sur l'utilisation des pesticides (Vendeurs)**

**N° :**

**Lieu :**

**Date :**

<b>Cultures</b>	<b>Produits</b>						<b>Déprédateurs visés</b>
	<b>Titre de la Spécialité Commerciale du Pesticide</b>	<b>Famille pesticides</b>	<b>Famille chimique</b>	<b>Matière Active</b>	<b>DAR</b>	<b>Dose Homologuée</b>	
Tomate							
Poivron							
Courgette							
Fraise							



**Questionnaire destiné aux agriculteurs**

**1. IDENTIFICATION DE L'ENQ**

1.1. Âge /__/__/	1.2. Sexe M /__/ F /__/	1.3. Profession : .....
1.4. Niveau d'instruction : Aucun /__/ primaire /__/ Secondaire /__/ Bac et + /__/		
1.5. Langue d'alphabétisation : Français /__/ Langue locale /__/		

**2. CONNAISSANCE DU PESTICIDE**

2.1. Quels sont les pesticides que vous utilisez ? (citer les noms et préciser l'aspect physique : solide, liquide ou gaz)  
.....

2.1.1. Si le producteur ne connaît pas les noms des produits, demander lui pourquoi ?  
.....

2.2. Connaissez-vous le LANATE, DECIS, KARATE, methomyl, deltamethrine, lambda cyalothrine? Oui /\_\_/ Non /\_\_/

2.2.1. Si oui, lesquels de ces produits utilisez-vous  
.....2.3.

Comment obtenez-vous ces produits que vous utilisez ? au marché /\_\_/ chez un revendeur agréé /\_\_/ Autre .....

2.4. Selon vous, encourez-vous des risques en étant en contact avec ces produits ? Oui /\_\_/ Non /\_\_/

2.4.1. Si oui, quels risques ?  
..... 2.5. Avez-

vous déjà eu un accident lors de l'utilisation de ces produits ? Oui /\_\_/ Non /\_\_/

Si oui : 2.5.1. Donner la nature de l'accident : contact cutané /\_\_/ inhalation /\_\_/ ingestion /\_\_/ projection oculaire /\_\_/ 2.5.2. Donner le nom du produit : .....

2.5.3. Décrire les signes ressentis : .....

2.6. Quelle a été votre réaction face à cette situation ?.....

2.7. Avez-vous déjà assisté quelqu'un ayant eu un accident lors de l'utilisation de ces produits ? Oui /\_\_/ Non /\_\_/

2.7.1 Si oui : En quelle année ? Donner : Son âge /\_\_/\_\_/ ans ; Son sexe M /\_\_/ F /\_\_/ Donner la nature de l'accident : contact cutané /\_\_/ inhalation /\_\_/ ingestion /\_\_/ projection oculaire /\_\_/ Donner le nom du produit : ..... Décrire les signes observés.....

2.8. Que pensez-vous de ces produits /quelle opinion avez-vous sur ces produits ? .....

2.9. Que faites-vous des emballages vides ? .....

2.10. En cas de reste de produits, qu'en faites-vous ? .....

### 3. CONDITIONS D'UTILISATION DU PRODUIT

3.1. Depuis quand utilisez-vous les pesticides ? .....

3.2. Portez-vous des équipements de protection lors des applications de pesticides ? Oui /\_\_\_/ Non /\_\_\_/

3.2.1. Si oui, lesquels ? Gants /\_\_\_/ bottes /\_\_\_/ tabliers /\_\_\_/ combinaisons /\_\_\_/ lunettes /\_\_\_/ masques cartouches /\_\_\_/ masques poussières /\_\_\_/ autre /\_\_\_/ .....

3.2.2. Si non, pourquoi ?.....

3.3. Êtes-vous satisfaits de ces matériels ? Oui /\_\_\_/ Non /\_\_\_/

3.3.1. Si non, pourquoi ? .....

3.4. Quel type d'appareil utilisez-vous pour l'application de ces pesticides ? Pulvérisateur à dos /\_\_\_/ pulvérisateurs portatifs /\_\_\_/ Autre (préciser le nom) /\_\_\_/ .....

3.5. Quel est le volume de remplissage du réservoir de l'appareil ? ..... litres

3.6. Quelle est la quantité de pesticides appliquée par ha ? ..... litres/ha , Respecter vous les doses d'emploi ? Oui /\_\_\_/ Non /\_\_\_/, si non pourquoi ?.....

3.7. Les pesticides utilisés sont-ils prêts à l'emploi /\_\_\_/ ou à dilués /\_\_\_/.

3.7.1. Si dilués, donner la quantité de pesticide par litre d'eau : ...../..... litre d'eau

3.8. Quelle superficie traitez- vous au cours d'une campagne agricole ? ..... ha

3.9. Combien de traitement faites-vous par saison agricole ? .....

3.10. A quel mois faites-vous : Le premier traitement ? ..... Le dernier traitement ? .....

3.11. Quelle quantité de produit manipulez-vous ? Par jour /\_\_\_/ par semaine /\_\_\_/ par mois /\_\_\_/

3.12. Avez-vous reçu une formation quant à la bonne utilisation des pesticides ? Oui /\_\_\_/ Non /\_\_\_/

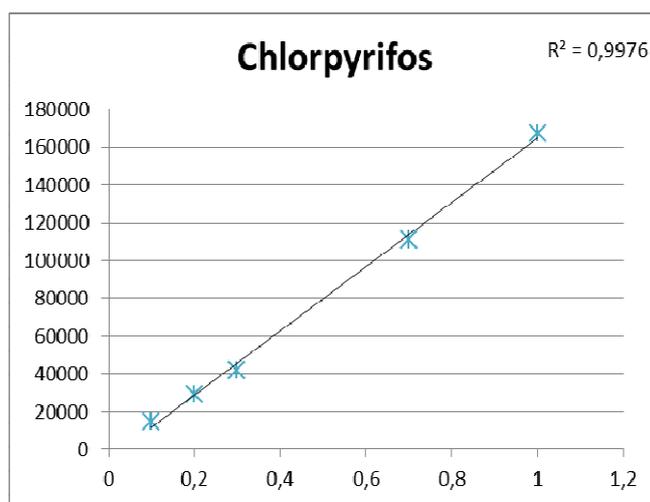
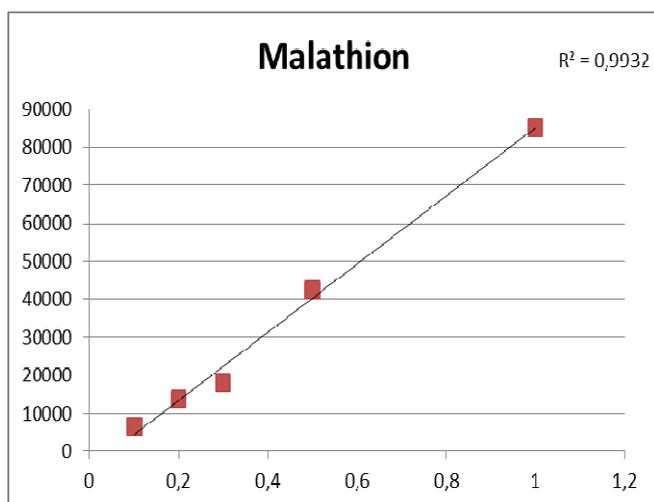
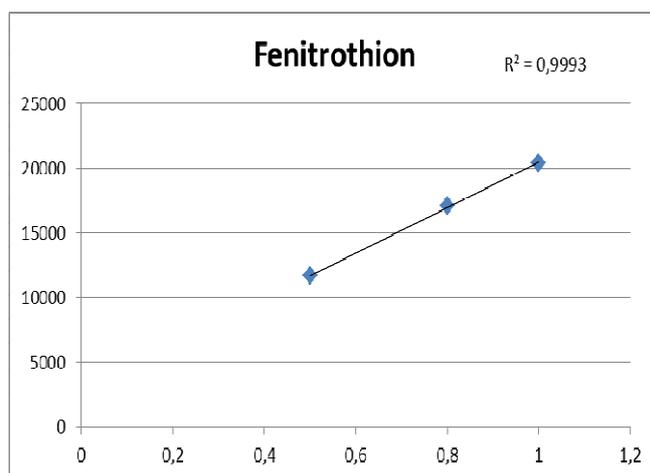
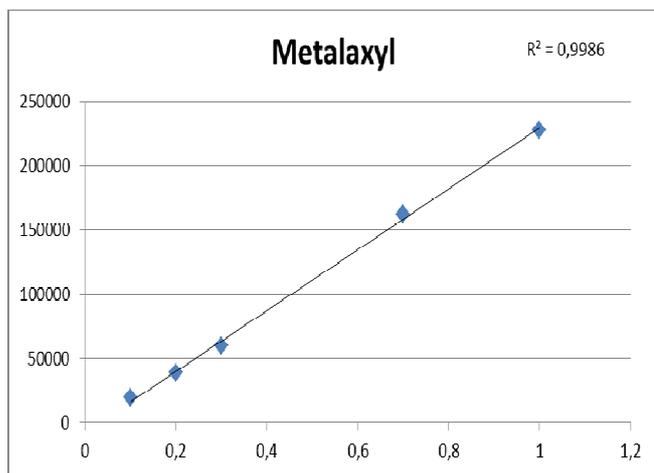
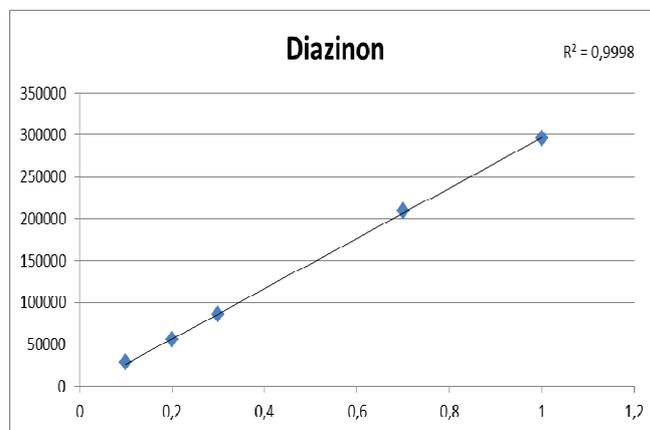
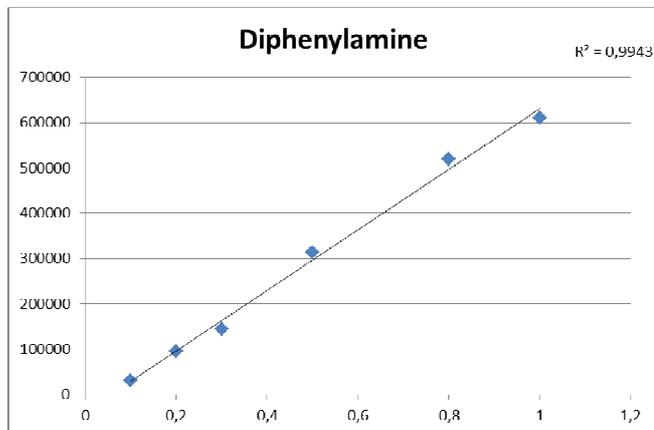
3.12.1. Si oui : par quelle structure ? ..... qu'avez-vous retenu de cette formation ?

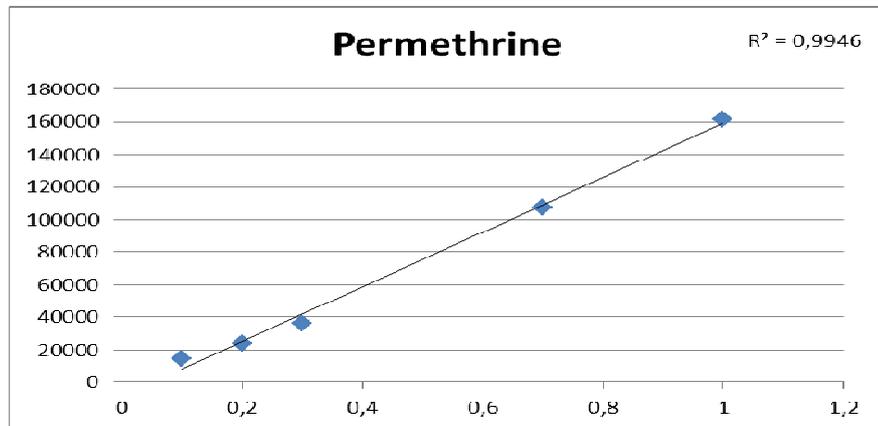
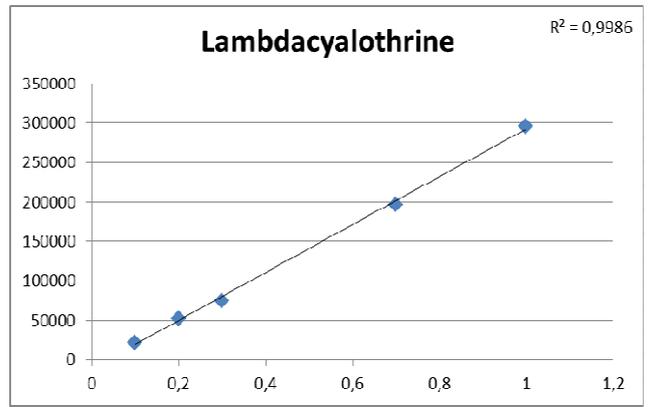
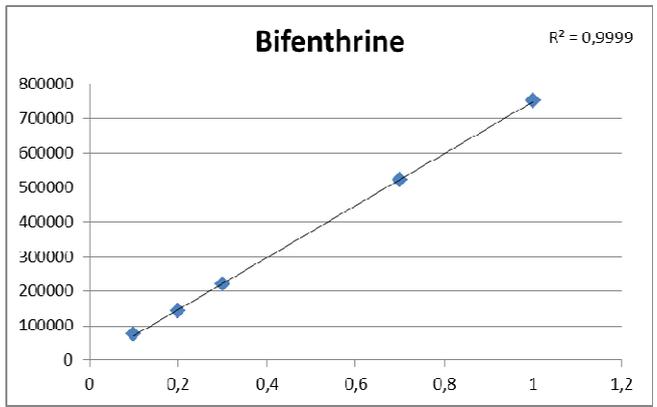
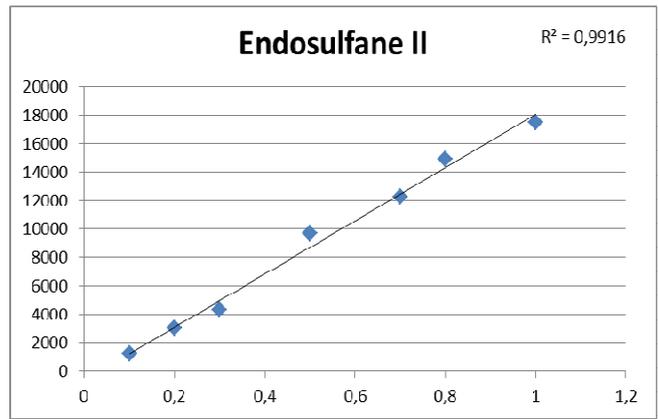
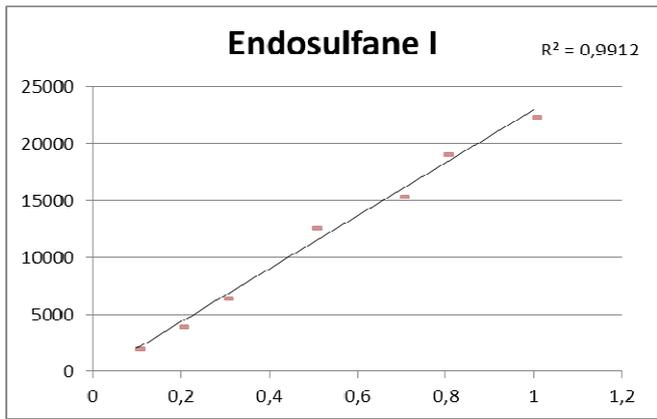
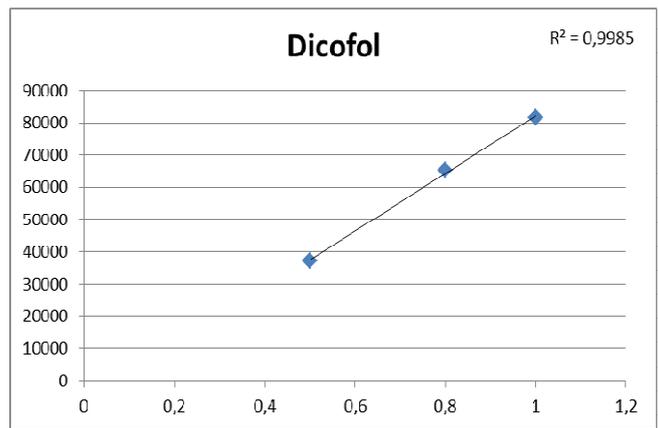
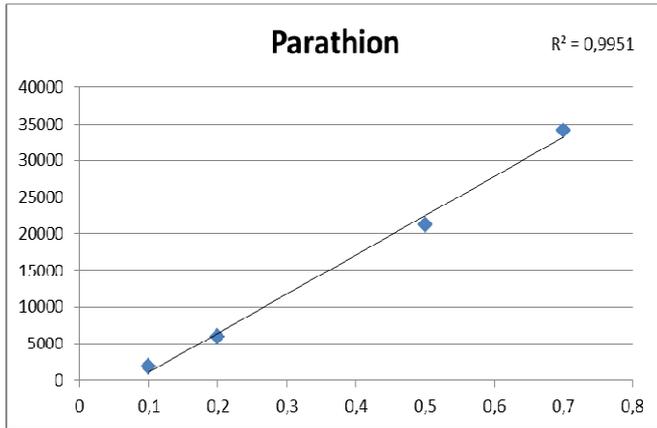
.....

3.15. Après le traitement d'un champ, combien de temps faites-vous avant d'y retourner ? .....

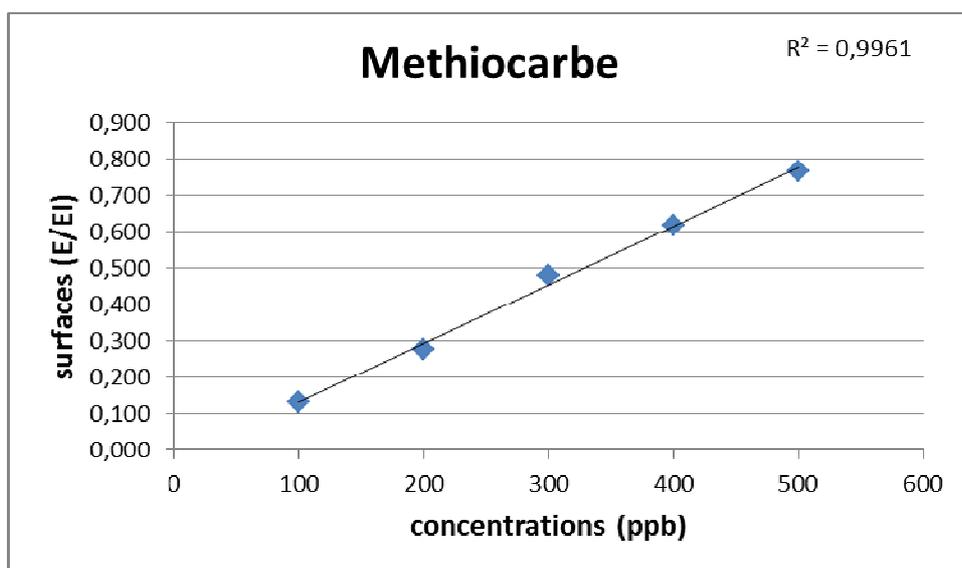
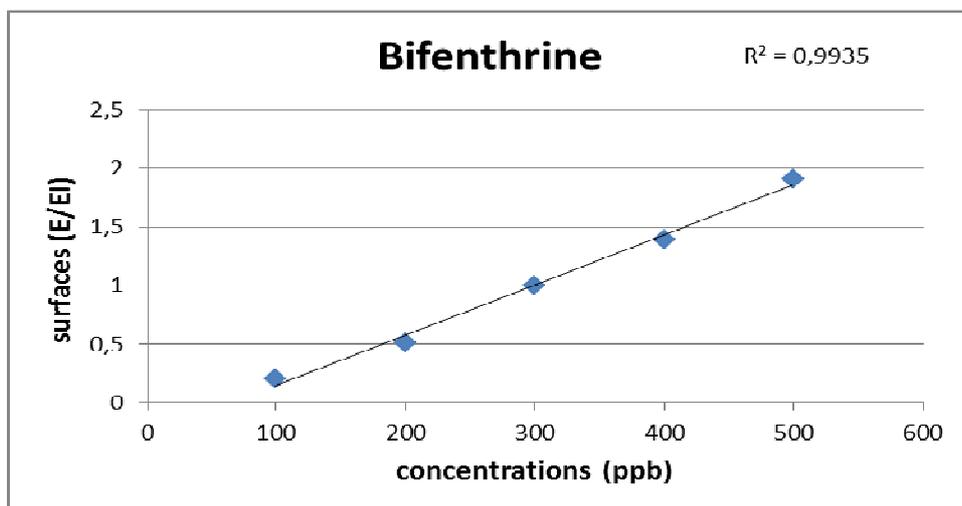
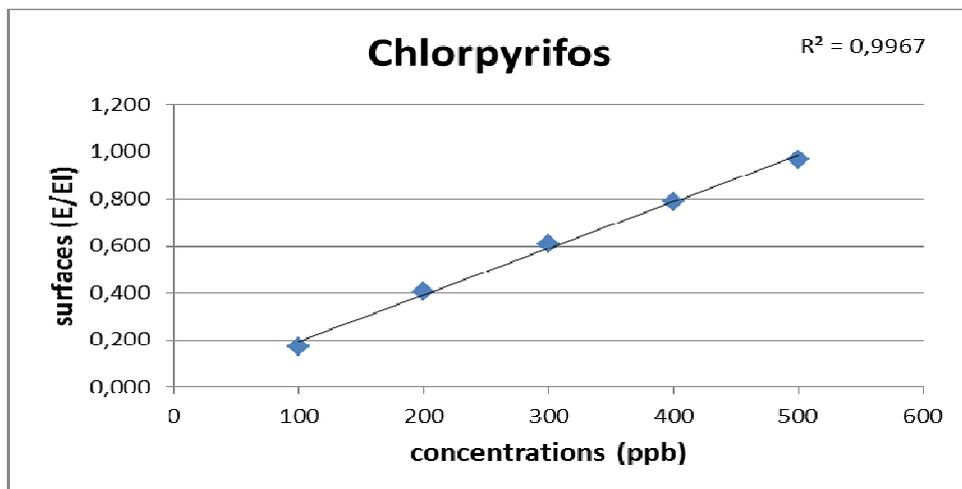
3.16. Après contact, que faites-vous d'habitude ? .....

**Annexe 2 :** courbes d'étalonnages utilisées pour la lecture des concentrations des pesticides analysés dans les échantillons collectés des marchés de la Mitidja

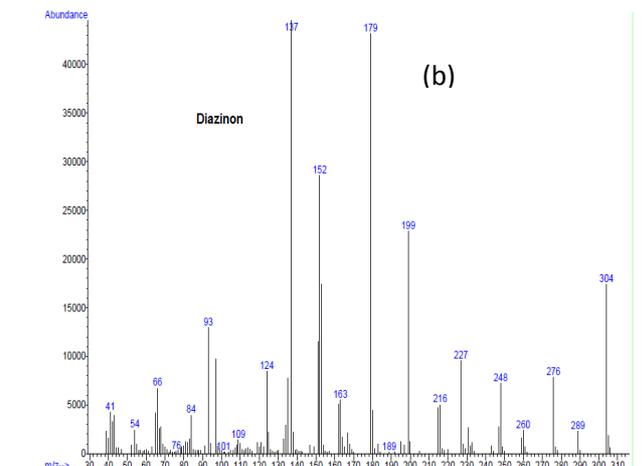
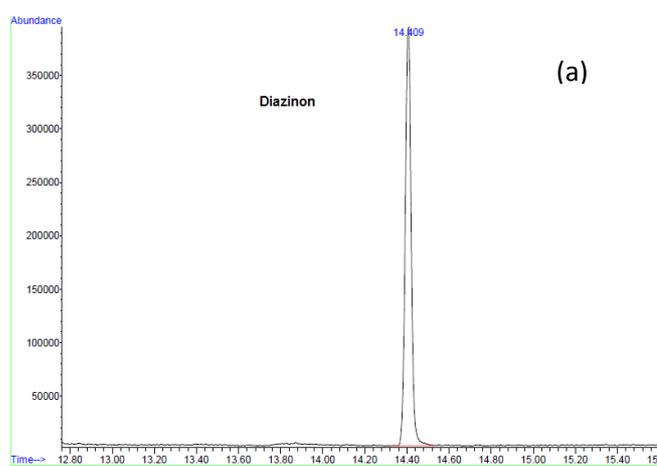
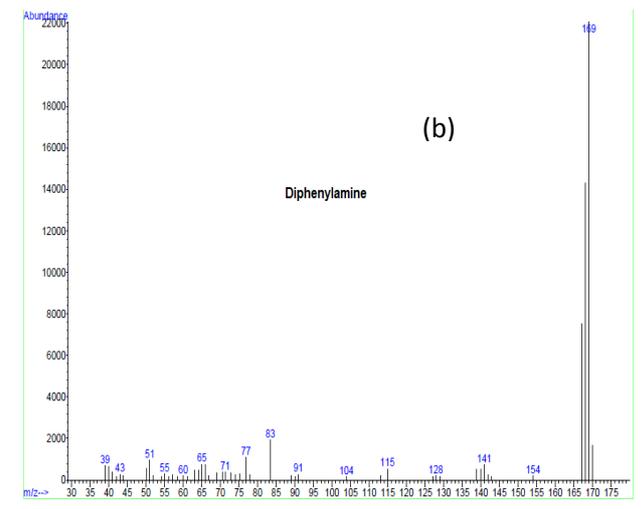
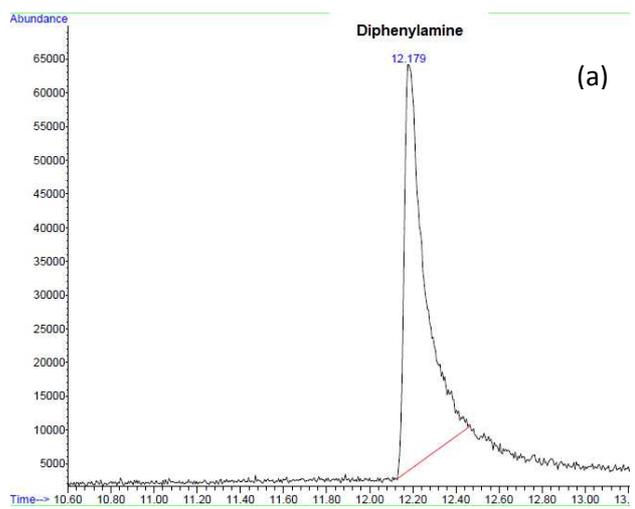
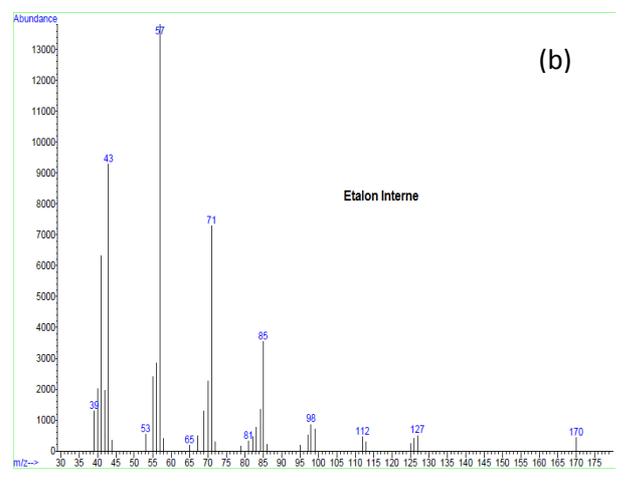
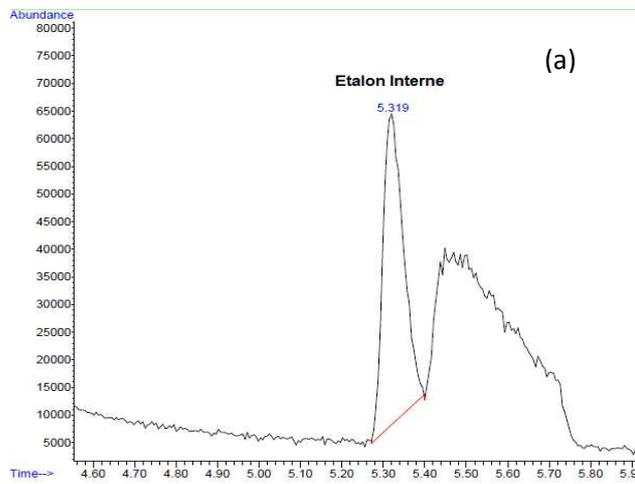


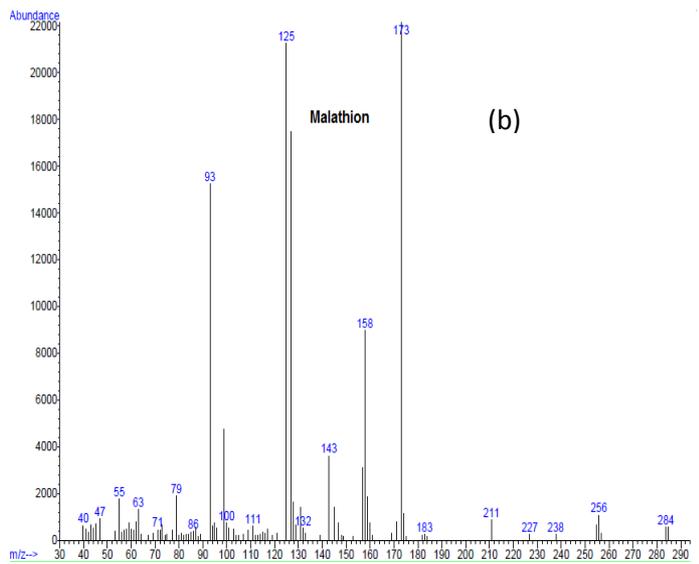
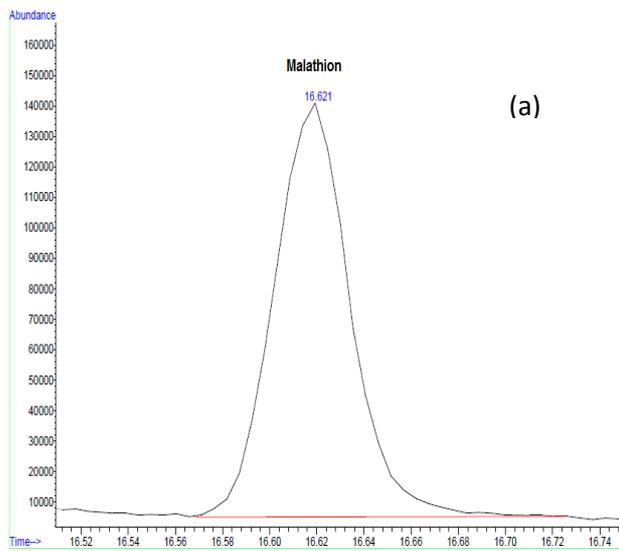
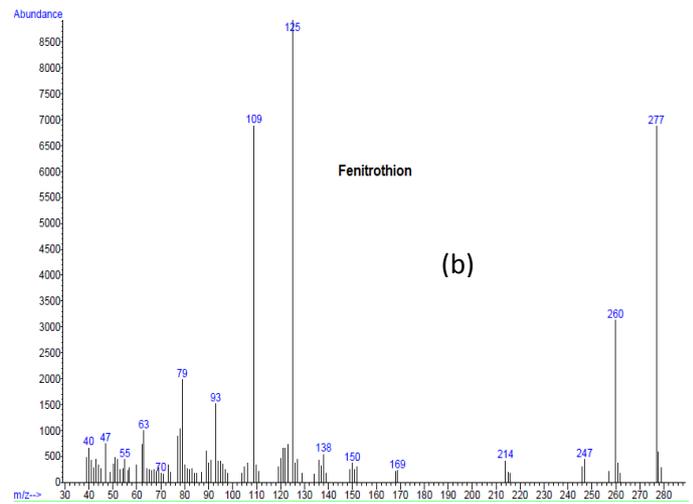
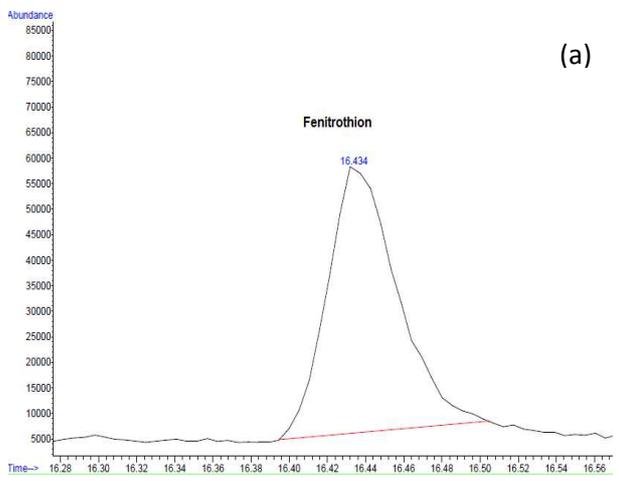
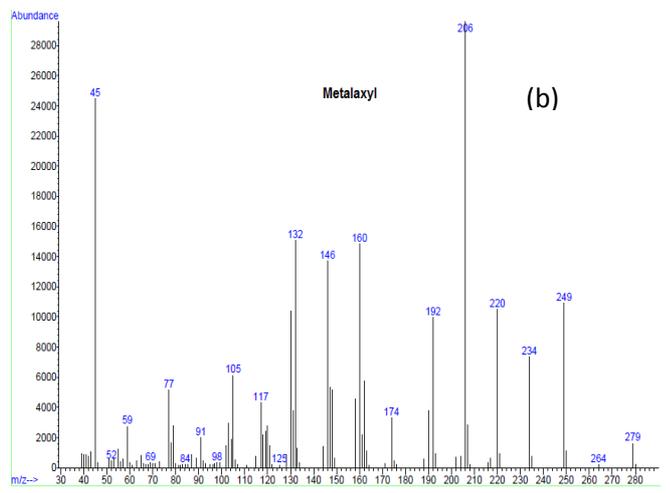
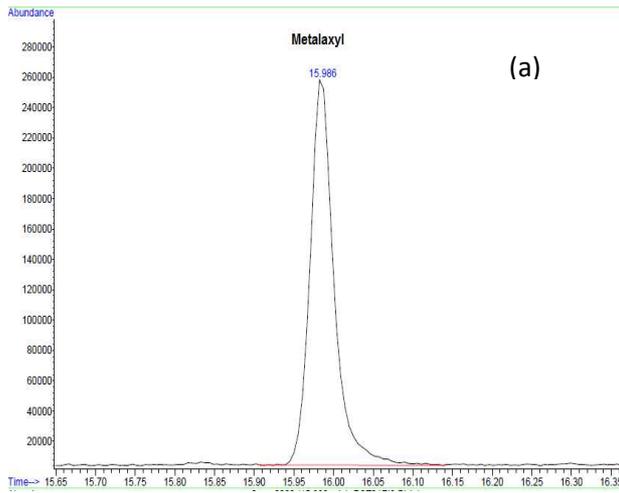


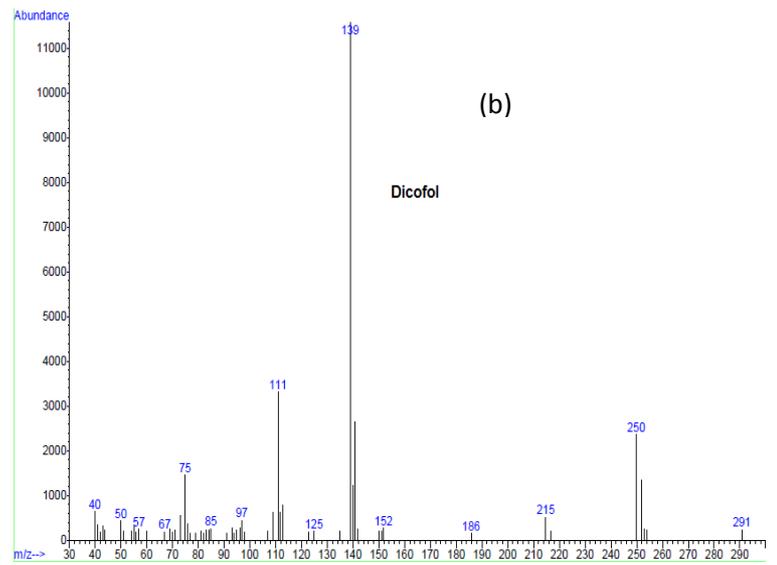
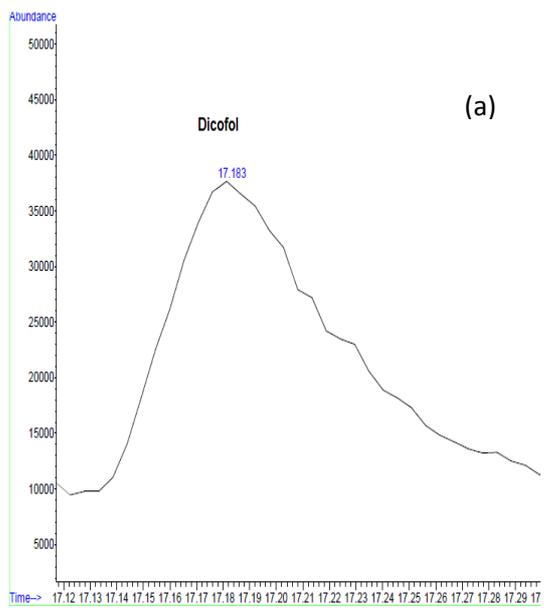
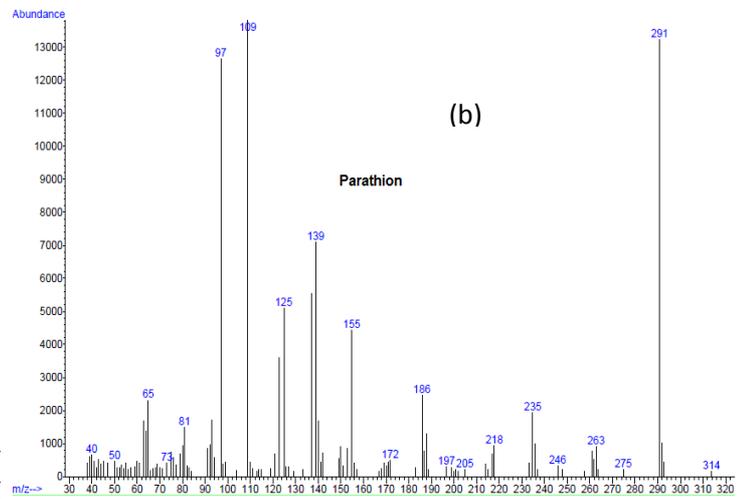
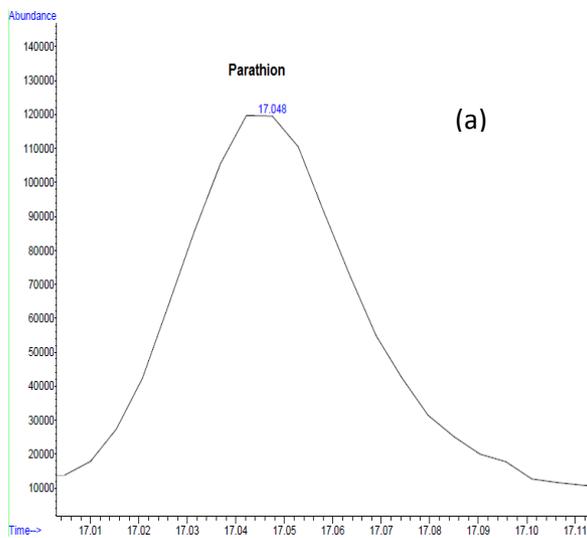
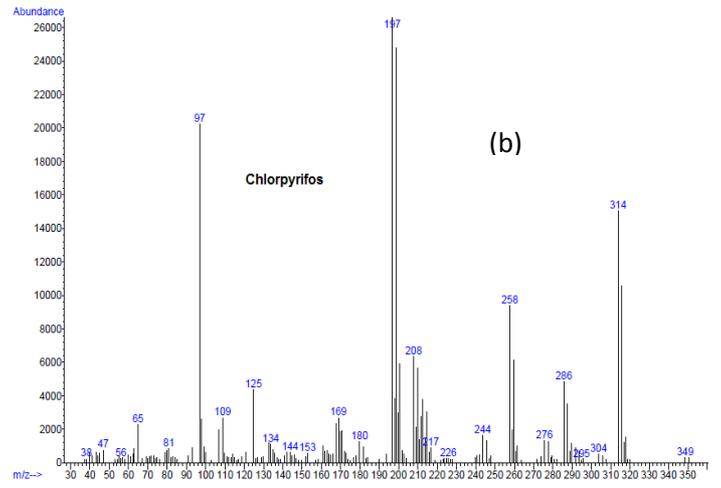
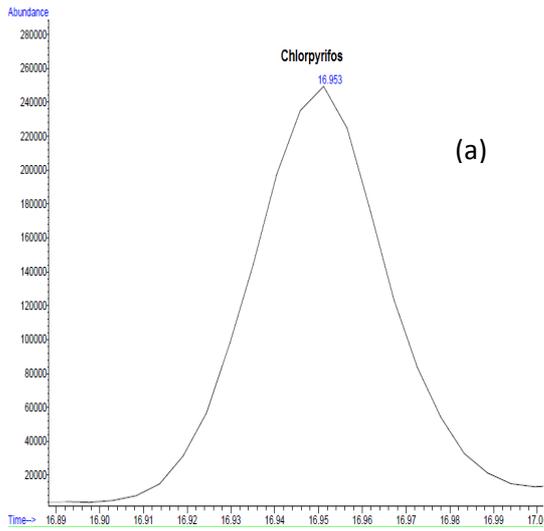
**Annexe 3:** Courbes d'étalonnages utilisées pour la lecture des concentrations des pesticides analysés dans les échantillons de fruit et légumes traités

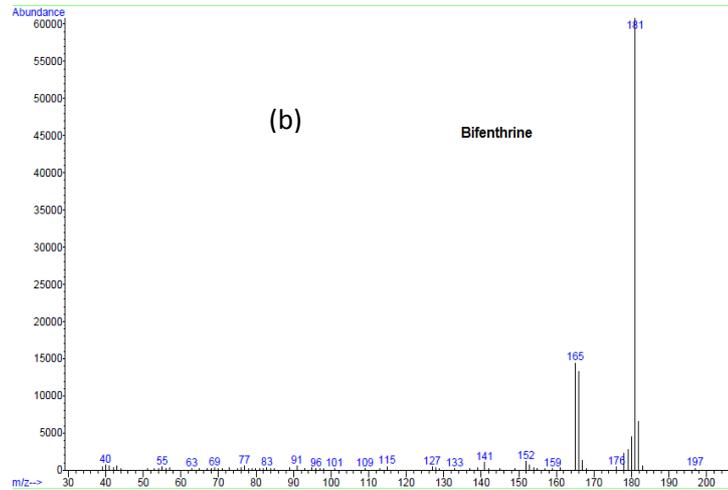
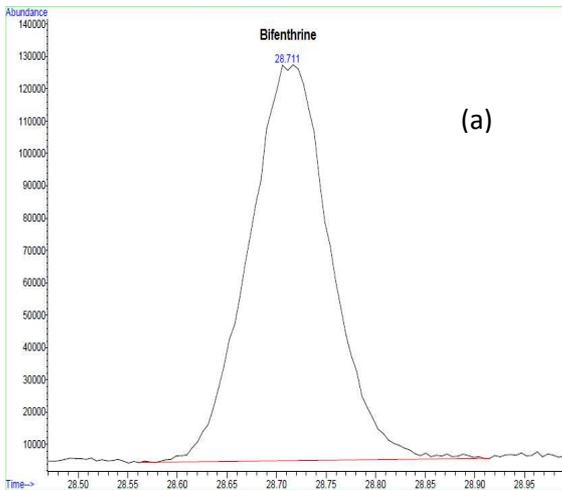
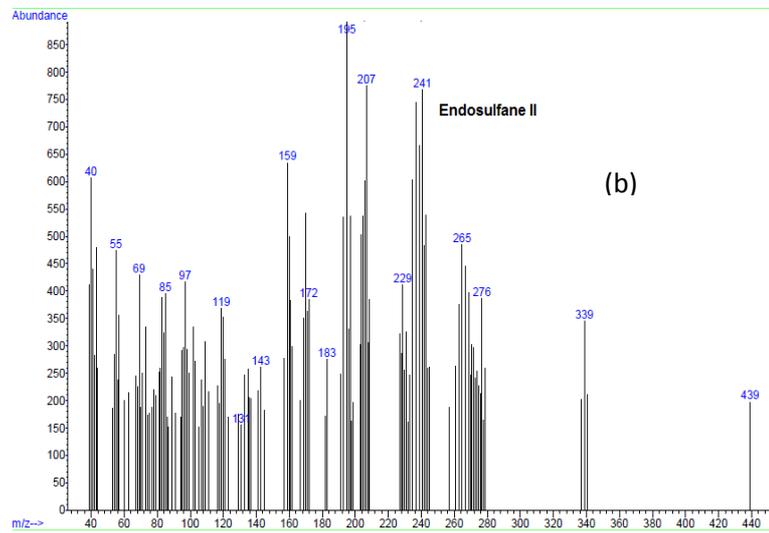
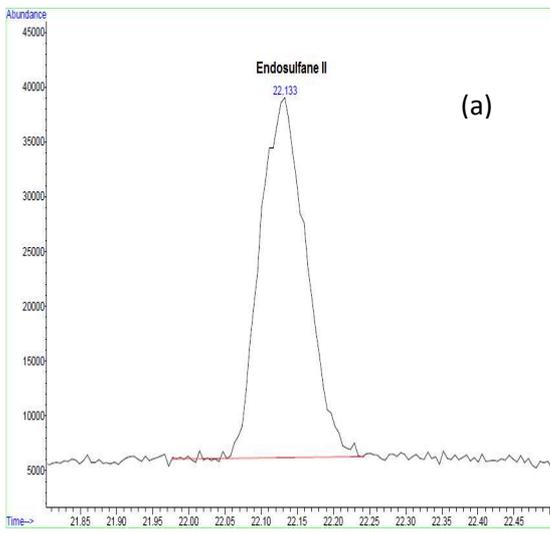
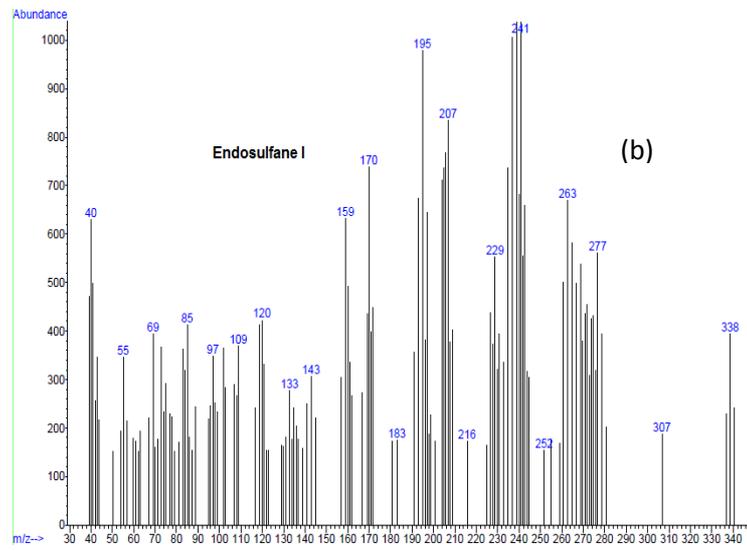
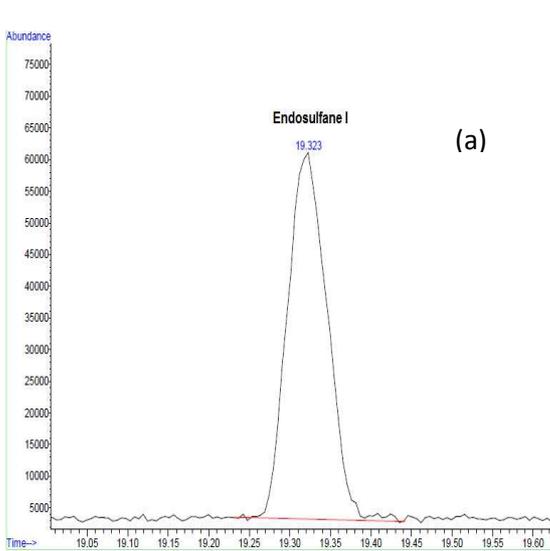


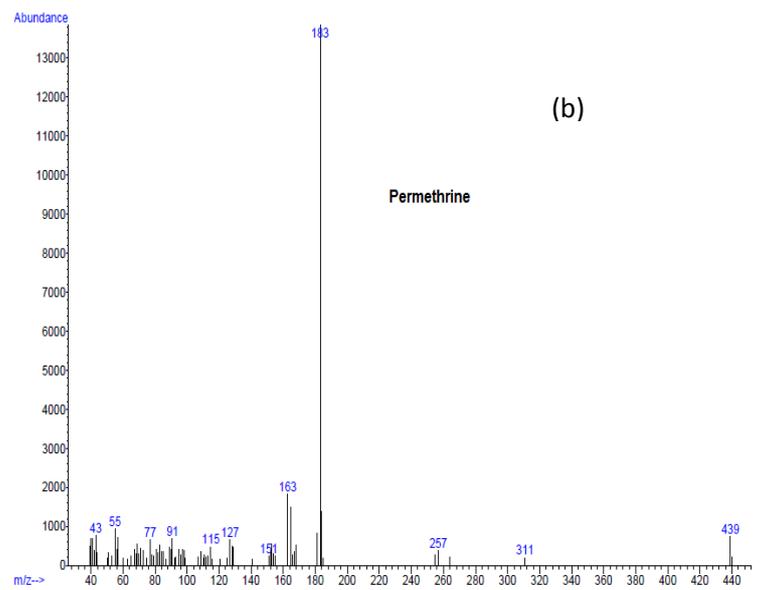
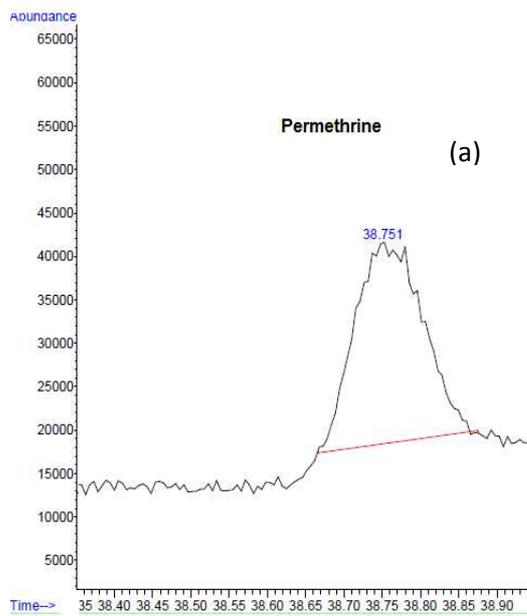
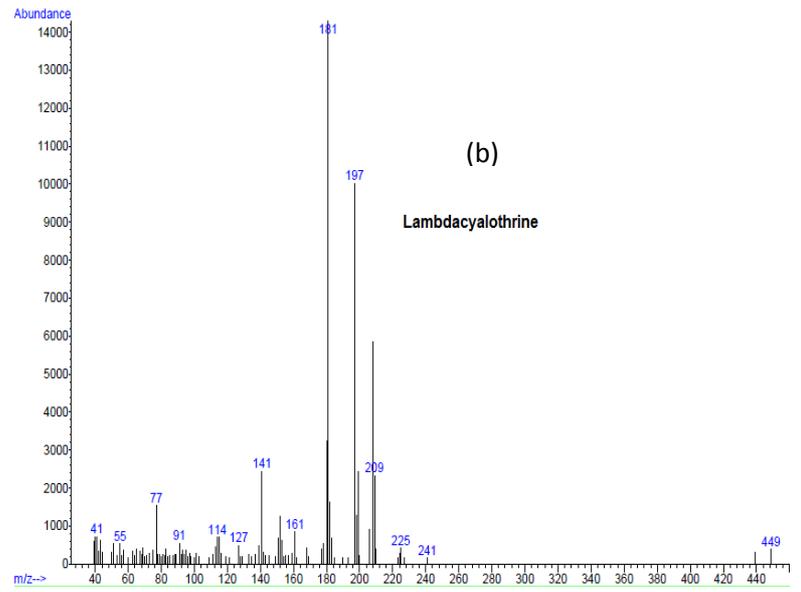
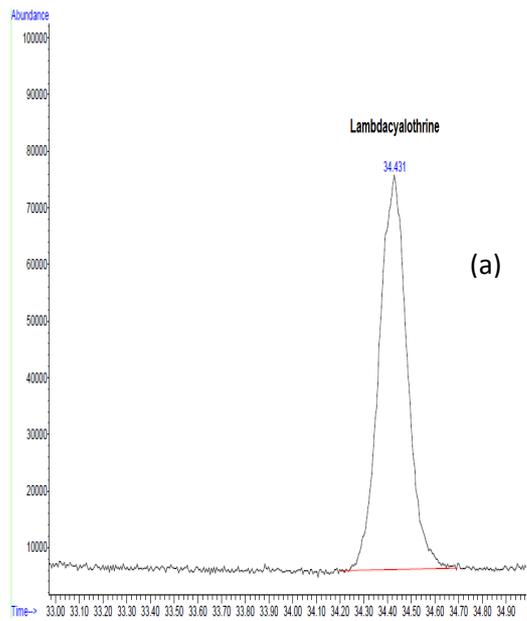
**Annexe 4** : Chromatogrammes (a) et spectres de masse (b) des pesticides analysés dans les échantillons collectés des marchés de la Mitidja











## ***VALORISATION***

### ***Publication***

- M.Mokhtari, F.Mouhouche, Determination of Bifenthrin levels in tomato and strawberry products in the region of Algiers (Algeria). *Advances in Environmental Biology*, volume 10, issue 10, 2016, PP 62-69.

### ***Short publication***

- M.Mokhtari, F.Mouhouche, N. Fedala. Uses of pesticides by farmers and its impact on consumers in Algeria. *Ann Nutr Metab* 2015;67(suppl 1):1-601.
- M. Mokhtari, F. Mouhouche: Pesticides and Cancer: Problem of the Century. *Clinical Nutrition*, Volume 33, Supplement 1, September 2014, Page S166.
- M. Mokhtari, F. Mouhouche: Exposition aux pesticides. Rôle de notre alimentation. *Annales d'Endocrinologie*, Volume 74, Issue 4, September 2013, Page 365.

### ***Communication Internationale***

- 12th European Nutrition Conference (FENS), Berlin, Germany, 2015. Uses of pesticides by farmers and its impact on consumers in Algeria.
- International Symposium on Emerging Pollutants in Irrigation Waters: Origins, Fate, Risks, and Mitigation held in Hammamet, Tunisia, 2013.
- 30<sup>th</sup> Congrès de la Société Française d'Endocrinologie, Paris, France, 2013. Exposition aux pesticides. Rôle de notre alimentation. Pesticide résidus in irrigated fruit and vegetables.
- First seminar in engineering, health and analysis in USTHB, Algiers, 2013. Détermination des teneurs en résidus d'un pesticide (Bifenthrine) dans la tomate et la fraise par GC-MS.
- Communication in The International congress: « 50 ans de formation et de recherche » (ENSA, Algiers), 2013. Détermination des résidus de pesticide dans certains fruits et légumes: évaluation des bonnes pratiques agricoles.

### ***Communication nationale***

- IV<sup>ème</sup> Journées Scientifiques à l'université de Mostaganem, 2013. Détermination des teneurs en résidus de pesticide dans la tomate et la fraise.
- Séminaire national à l'université de Khenchela, 2013. Détermination des teneurs en résidus de la bifenthrine dans les fruits et légumes.

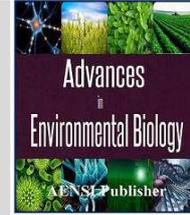


AENSI Journals

## Advances in Environmental Biology

ISSN-1995-0756 EISSN-1998-1066

Journal home page: <http://www.aensiweb.com/AEB/>



# Determination of Bifenthrin levels in tomato and strawberry products in the region of Algiers (Algeria).

<sup>1,2</sup>Moussa Mokhtari and <sup>1</sup>Fazia Mouhouche

<sup>1</sup>Department of agriculture zoology, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie, El Harrach, Algiers, Algeria.

<sup>2</sup>Unité de Recherche en Analyses et Développement Technologique en Environnement, Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (UR-ADTE/CRAPC), Bou-Ismaïl, Tipaza, Algeria.

### Address For Correspondence:

M.Mokhtari, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie, Department of agriculture zoology, Phytopharmacy laboratory, 16200 El Harrach, Algiers, Algeria, Unité de Recherche en Analyses et Développement Technologique en Environnement/Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (UR-ADTE/CRAPC), BP 384, Zone Industrielle Bou-Ismaïl, RP 42004 Tipaza, Algeria.  
E-mail: mokhtari.moussa.ensa@gmail.com

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Received 28 August 2016; Accepted 18 October 2016; Available online 22 October 2016

### ABSTRACT

**Background:** Algerian agriculture is experiencing a broad evolution in different areas, as the use of pesticides in crop production. Pesticide misuse by the farmers remains a risk which may induce the contamination of crops, especially fruits and vegetables. The control of pesticide residues content in fruits and vegetables can be a pertinent indicator of the safe use of pesticides by farmers producing fruits or vegetables. **Objective:** The present study put the focus on bifenthrin, one of the most used pesticides at the field in Algeria. Successive treatments with bifenthrin active matter were applied on tomatoes and strawberries cultivated in greenhouse. At different times after each treatment, samples of fruits were collected for bifenthrin residue analysis in order to evaluate the effect of the successive application with the pesticide. **Results:** The extraction of pesticide residues was carried out by liquid-liquid extraction and residue analysis was performed by GC-MS. Residue levels of pesticides were between 250 and 320  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  for strawberries and between 45 and 105  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  for tomatoes. The concentrations of bifenthrin in strawberries are exceeding the recommended maximum residues limits (MRL), despite the respect of pre-harvest time and applied dose. **Conclusion:** The accumulation of bifenthrin residue after several treatments was observed. The pre-harvested time established for bifenthrin in strawberries is not sufficient to reduce the level of this pesticide under the recommended limit. The implementation of good agricultural practices in respect of national regulation, such as the implementation of integrated pest management (IPM) principles, are key-factors enabling a limitation of the risk of over-contamination of vegetable and fruits protected by persistent pesticides as bifenthrin.

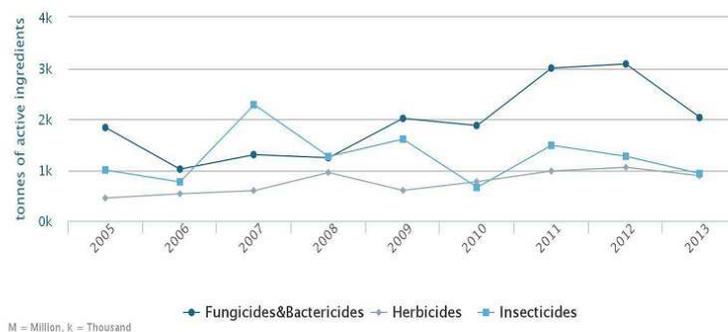
**KEYWORDS:** Bifenthrin, fruit and vegetables, pesticide residue analysis, MRL, Algeria.

### INTRODUCTION

Production of fruits and vegetables in Algeria markedly increased in recent years, as the result of the favorable evolution of agricultural practices in several production areas of eastern Algeria. This increase in crop production yield may be in some extent related to a better management of plant protection against pests and diseases or weed invasion, accompanied by a significant increase of irrigated areas, and by pesticide use intensification.

Pesticides are now widely used in agriculture to improve product aspect, quality and to increase yields. So, the hypothesis of a risk of chronic exposure of Algerian consumers to pesticides residues through fruits and vegetables consumption can be formulated. In Algeria, the quantities of pesticides used are about 4 thousand Tons in 2013 (Figure1) [1]. One of the mostly used pesticides in orchards and vegetable productions is bifenthrin, a synthetic pyrethroid used for insect pest control. Our choice of the evaluation of bifenthrin residues

in tomatoes and strawberries coincides with the objectives of the European Commission implementing EU Regulations (e.g. the 'Pesticide package') No 400/2014 of 22 April 2014 concerning a coordinated multiannual control program of the EU for 2015, 2016 and 2017 where they proposed to study this pesticide active substance in fruits and vegetables for the coming years [2]. The pesticides issue is related in how they are used by farmers. In the absence of practical advice and 'on the spot' information, they are not fully awarded about the rules and doses to be applied in compliance with good agricultural practices (GAP) enforced in EU Regulations leading to the lowering of current minimal usage of pesticides.



**Fig. 1:** Pesticide use in Algeria from 2005 to 2013 (FAOSTAT, 2016)

Pesticides are more or less toxic to living organisms at a high dosage, which is generally well controlled. More insidious is the chronic exposure to low dose of pesticide either by the farmers when they use them or by the consumer of fruit or vegetable contaminated by their residues. The active substance in long-lasting effect of pesticide residues is difficult to degrade and may become toxic by the repetitive ingestion of small doses of residues remaining in fruits and vegetables of direct consumption after harvest [3]. This toxicity related to their molecular structure is not limited to the species that are targeted [4-7], but also to mammals, fish and beneficial insects. Diseases of humans caused by pesticides are very different. It has been reported that chronic exposure to high dose of pyrethroid may favorize the development of carcinomes in rats [8, 9]. According to EU Regulation No 582/2012 of July 2012, approving the active substance bifenthrin, the bifenthrin implementation for agricultural pest control should be achieved in accordance with Regulation (EC) No 1107/2009 with the lowest risk as possible for users, crop environment and workers on the treated field. Notwithstanding the acceptability of ecotoxicological risk scenarios, risk assessment carried out by European Food Safety Agency [10] revealed the bioaccumulation potential of bifenthrin especially in France [11]. So, the duration of the approval of marketed pesticides containing bifenthrin active substance was reduced of three years in order to confirm the absence of risks or include certain conditions and restrictions of use in safer conditions [12]. Although no human data were found on carcinogenic effects of bifenthrin [13], the U.S. EPA classified bifenthrin as a Category C, i.e. possible human carcinogen. This rating is based on an increased rate of urinary bladder tumors in mice, adenoma and adenocarcinoma of the liver in male mice, and bronchio-alveolar adenomas and adenocarcinomas of the lung in some female mice. According to Pohanish, bifenthrin is Nerve Toxin and Endocrine disruptor suspected [14]. The Honey bee queens fed with sublethal doses of bifenthrin was found to lay only 30 % of their eggs [15].

Pyrethroid insecticides have greater photostability, enhanced insecticidal activity, and relatively low toxicity as compared with organophosphorus insecticides. In order to minimize health risk as well as for enforcement activities, monitoring of pyrethroid residues is increasingly important and essential [16].

Several researchers developed several analytical methods to analyze bifenthrin residues [17, 18]. The control of the levels of pesticide residues in fruits and vegetables is of major importance in giving a meaningful indicator of the GAP. From the survey of this indicator, it will be possible to support a more reasoned use of bifenthrin treatments by farmers. The objective of the present work was the determination of pesticide residues in two different models: tomato and strawberry after treatment of these two cultures with bifenthrin.

## MATERIAL AND METHODS

### 1.1. Experimental design

#### 1.1.1. Description of the experimentation

This study was carried out on tomato and strawberry culture grown in the greenhouses at two experimental stations, far about 20 km east of the capital Algiers. The treatments of fruits and vegetables plants as well as

fruit sample collections have been done at the station of Rouïba for tomato, and at the station of Dergana for strawberry. This area of horticultural production is part of the Mitidja lowland which is under a Mediterranean climate.

#### 1.1.2. Pesticide application (bifenthrin):

Multi-span greenhouses installed in both stations are equipped with insect-proof and covered by a special plastic for greenhouse sheeting. The installed plants within these greenhouses are farmed as soilless culture, where the soil is replaced by fibers of coconut, conditioned in plastic bags, in which water and nutrients are conveyed through a network of tubing and a pumping station. Each bag was equipped with a drainage system for disposal of waste water. The preparation of bifenthrin mixture (water dilution) was manually applied by pressurized spraying system in the respect of recommended dose. The treatment was applied at the approved dose of bifenthrin prepared from Baton 100EC™ commercial product; the same for the two plants.

#### 1.1.3. Fruit sampling (after treatment):

After treatment, 60 plants of tomato and 80 plants of strawberry were randomly selected in the corresponding greenhouses, from which fruits were harvested for bifenthrin residue analysis.

The sampling method was adapted from European standard protocols mentioned in literature [19-22]. The analysis of pesticide residues was carried out from samples size about 1 kg and the total of samples should be at least 10 pieces. To do that: in each linear meter, it was picked up a piece of fruit or vegetable to have at the end of the line a sample of about 1 kg which contains at least 10 pieces. Three samples for each culture were collected as replicates. The first sampling was performed seven days after the first treatment (d7) and before the second treatment. The second and third samplings were achieved one and two weeks after the first one, respectively (d14 and d21). Samples were placed in sterile glass jars, immediately bagged in opaque paper and then directly placed in a freezer at -18°C to stop residues degradation and fruit decay before the analysis. The description of the chronology of the different treatments, the preharvest-time interval and the MRLs for respective crops are illustrated in Table 1.

**Table 1:** Treatment of strawberry and tomato with the pesticide

Cultures	Treatments	Commercial name	Active substance	Approved Dose	Pre-harvested time	MRLs (mg.kg <sup>-1</sup> )#
Strawberry, Tomato	Day 0, Day 7, Day 14	Baton 100EC	Bifenthrin	30 ml.hl <sup>-1</sup>	7 Days	0.1 0.3

# [http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/?event=substance.resultat&s=1](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=substance.resultat&s=1)

### 1.2. Analysis of pesticide residues:

#### 2.2.1 Reagents:

Pesticide standards of bifenthrin and fenprothrin (the latter as internal standard), analytical grade quality (99%), and purchased from Fluka or offered by Dr. Ehrenstorfer (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) were used as analysis calibration standards. Stock solutions of individual pesticides or pesticide mixture stock solutions, at different concentrations, were prepared in n-hexane and stored in the dark at -20°C. The organic pesticide-grade solvents, n-hexane, acetone and dichloromethane were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA).

#### 2.2.2. Analysis equipment:

Bifenthrin residus analysis and quantification was carried out in using a gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analyzer (Perkin Elmer Auto-system XL Turbo Mass Gold model), equipped with a source of electron impact ionization, single quadrupole analyzer, split-splitless capillary injector with 5µl syringe injection, and a data acquisition with a library of mass spectra including a database from three different libraries (NIST, NBS and Pflieger).

#### 2.2.3. Extraction of pesticide residues from fruit and vegetables:

The extraction of pesticide residues used was a standard method (COFRAC method: X01, from the S8 method of Pesticides Residue Analysis Manual VCH vol-I, 1987 and vol-II 1992). In brief: i/ grinding a sample of fruit or vegetable of about 1 kg (Microtron MB 550 Kinematica AG); ii/ Fifty g of the ground material mixed with 100 mL acetone; the mixture was stirred and filtered under vacuum in a Buchner funnel (Sartorius, Göttingen, Germany); iii/ Thereafter, liquid-liquid extraction was achieved after the addition of 300 mL of distilled water, 50 ml of NaCl solution à (4g/L) and 70 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; iv/ The organic phase was recovered and filtered through a funnel containing Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; v/ The extract obtained was concentrated with a rotary evaporator (Büchi, Flawil, Switzerland); vi/ The concentrated solution was recovered by acetone/hexane solution. Finally, one µL of the final solution was injected in GC-MS (automatic injection).

### 2.2.4. GC-MS conditions of use:

The pesticides were analyzed according to the chromatographic conditions described as follows: injected volume was 1  $\mu\text{L}$  in splitless mode at oven temperature of 250°C. Chromatographic separation was carried out with Elit-5, 5% diphenyl and 95% dimethyl-polysiloxane, capillary column (30 m x 0.25 mm x 0.25 mm), helium carrier gas at a flow rate of 1.2  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . The thermal program began with an initial temperature of 70°C hold for 2 min, and then an increase of 25°C $\cdot\text{min}^{-1}$  up to 150°C; then, temperature increase was 3°C $\cdot\text{min}^{-1}$  up to 200°C. Then, increased at a rate of 8°C $\cdot\text{min}^{-1}$  up to 280°C and maintained at 280°C for 10 min. The detector was a mass detector with a source temperature of 230°C, a transfer line temperature of 280°C and an ionization potential of 70 eV. The optimization of chromatographic conditions was performed in the scan mode at the concentration level of 1  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  for each pesticide. In order to quantify the pesticides in samples, selected ion monitoring mode (SIM) was then chosen and three specific ions were selected for each pesticide (Table 2).

### 2.3. Data Analysis:

The results obtained are validated by the following criteria:

#### 2.3.2. Linearity Range:

Is the range within the working range where the results are proportional to the concentration of the analyte or measurand present in the sample.

#### 2.3.3. Limit of Detection:

Is the minimum concentration at which the analyte or measurand can be identified.

#### 2.3.4. Limit of Quantitation:

Is the minimum concentration of the analyte or measurand that can be quantified with an acceptable level of precision and accuracy under the conditions of the test.

#### 2.3.5. Standard deviation:

The SD is a measure of how widely values are dispersed from the average value (the mean). It allows the validity check.

## RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Chromatographic characteristics:

The Chromatographic characteristics were optimized in the full scan mode using a standard mixture of bifenthrin and fenpropathrin standards, the two at 1  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  concentration. To quantify the pesticides in the samples, SIM was chosen and specific ions were selected for each pesticide (Figure 2). Some chemical properties and optimized chromatographic characteristics by GC-MS of bifenthrin and fenpropathrin are mentioned in Table 2.

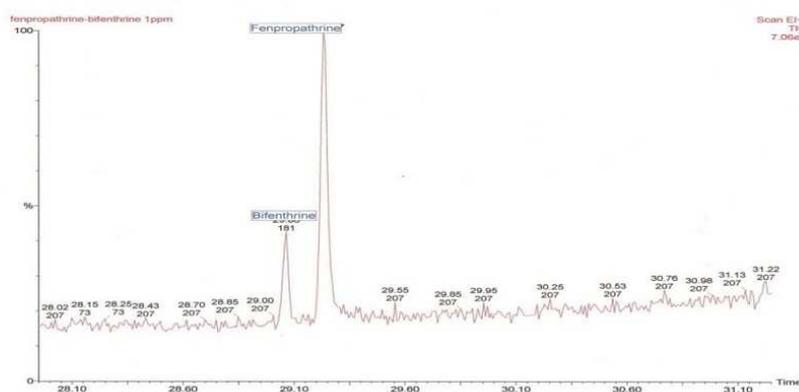
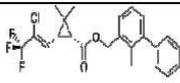
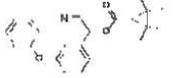


Fig. 2: chromatogram of bifenthrin and fenpropathrin standards obtained by GC-MS on full scan mode.

**Table 2:** Chemical properties of Bifenthrin and fenpropathrin

Compounds	Retention Time (min)	Mass ions (m/z)	M.W	Molecular formula	Molecular structure
Bifenthrin	29	165, 166, 180.	422.868	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
Fenpropathrin	29.27	55, 97, 181.	349.42	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	

### 3.2. Bifenthrin residues recovery rate:

The recovery rates obtained with the extraction method used for both matrices were 100.85% with a relative standard deviation (the standard deviation of the recovery values divided by mean expressed as a percentage) (RSD) of 9% for strawberries and 101.4% with RSD of 8.4 % for tomatoes. These results are in agreement with those described in literature [23-25]. The method performance data are presented in Table 3.

**Table 3:** Data Performance of the Method

Compound	Matrix	LOD ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	% Recovery	% RSD (n=5)
Bifenthrin	Strawberry	11	37	100.85	9
	Tomato			101.4	8.4

### 3.3. Linearity range:

We selected a range of concentrations from 100 ppb ( $\mu\text{L.m}^{-3}$ ) to 500 ppb, where both standard and matrix curves were linear with a determination coefficient  $R^2 > 0.99$ . These results are consistent with those found in scientific literature [26-28].

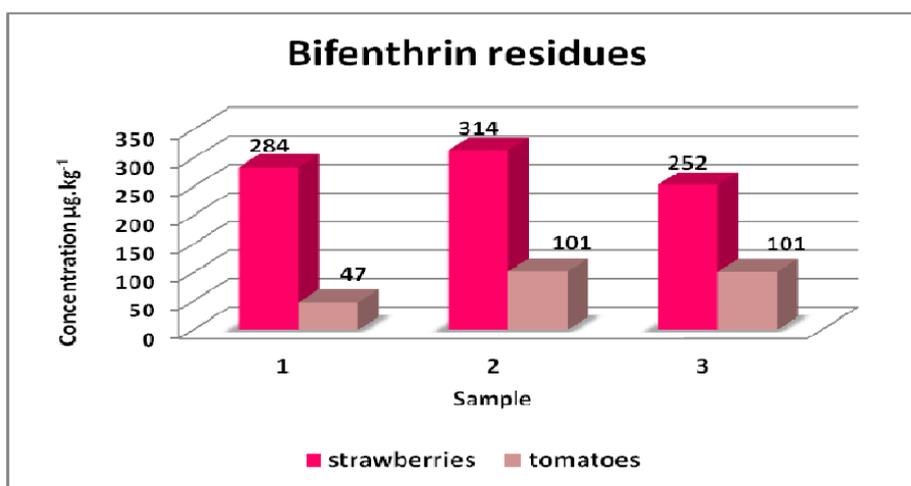
### 3.4. Limits of detection and quantification:

The limit of detection (LOD) was assessed at  $11 \mu\text{g.kg}^{-1}$  and the limit of quantification (LOQ) was at  $37 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . These limits are below the provisional MRL of bifenthrin fixed by the EU for tomato and strawberry. These results are in agreement with those obtained by other researchers [24, 29, 30].

### 3.5. Quantification of the Bifenthrin residues in strawberries and tomatoes:

**Table 4:** Bifenthrin residues in strawberries and tomatoes in the different samples

Samples	Concentration of bifenthrin	
	Strawberry ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	Tomato ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )
1	$284 \pm 5.7$	$47 \pm 2.8$
2	$314 \pm 8.5$	$101 \pm 5.7$
3	$252 \pm 6.2$	$101 \pm 6.5$

**Fig. 3:** Evolution of Bifenthrin residues in strawberries and tomatoes with the application of the treatments.

The residues of bifenthrin found in strawberry samples are much higher than the acceptable maximum residue limit (MRL) fixed in the EU. With strawberries, the amount of residues increase slightly from 284  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  in the first sample collected 7 days (pre-harvested time) after only one treatment, to 314  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  in the second sample 7 days later the second treatment (Figure 3). We observed a small decrease in the concentration of the bifenthrin residues in the third sample (252  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) resulting from three treatments with one week delay between each of them. We noted also that in the three treated samples, there was a kind of stability in the concentration of the pesticide residues, the new deposit of bifenthrin by a new treatment compensating the natural rate of degradation of the amount of bifenthrin from the previous treatment. We can say that the suggested pre-harvested time of 7 days for the bifenthrin in the strawberries isn't sufficient to decrease the concentration of this pesticide in this culture under the recommended level. Table 4

With tomatoes, it was observed that the residues content of bifenthrin in the second sample (101  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) represent the double of its concentration in the first sample (47  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ). For the third sample the concentration of bifenthrin residues (101  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) was equal to that in the second sample which means that concentration of bifenthrin residues was maintained at its higher rate with the replication of the treatment 7 days after the previous one. We saw also that the residues content of bifenthrin after each application is lower than the MRL. Figure 3

We observed the fluctuation of bifenthrin residue content in both cultures between the different treatments. With the strawberries there was observed an increase of 30  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  bifenthrin content between first and second treatment, followed by decrease of 62  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  between second and third sampling (Table 4). With the tomato there was observed an increase of 54  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  bifenthrin content between first and second treatment, followed by stable content between second and third sampling (Table 4). Natural degradation was observed faster for tomatoes than for strawberries. The average level of residues reached 102  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  at a maximum for tomato and 314  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  for strawberry respectively. This maximum residues content was reached after two applications of bifenthrin and at this time these levels exceeded the MRL (Table 4). On this basis, it should be recommended to increase a time delay between two treatments with this kind of molecule as a good agricultural practice.

Mukherjee et al., have studied the kinetics of degradation of bifenthrin in chickpea and pigeon-pea. They found concentrations of 980 and 680  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  respectively in these cultures 7 days after the application of this pesticide and concentrations of 530 and 230  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  respectively 10 days after the application [31]. Other authors have studied the kinetics of degradation of bifenthrin in tea leaves during the wet and dry season. Seven days after treatment with bifenthrin, concentrations in tea leaves grown under wet and dry season were 320 and 130  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  respectively for ones [32] and up to 600 and 4000  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  respectively in black tea for the others [33]. The results found in the present study are in agreement with those found with the tea leave study but lower than that found for chickpea, black tea and pigeon-pea. Other researchers found bifenthrin residues in tomato after 7 days of pesticide application [34]. Some authors observed concentrations of 300 and 400  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  of bifenthrin in Perilla Leaf after 7 days of two and three successive treatments respectively [35]. According to Stanley bifenthrin was found to be persistent up to 30 days in sweet pepper plants [36].

#### Conclusion:

From this case study of degradation of bifenthrin in tomatoes and strawberries mimicking cropping practices of Algerian farmers in terms of this pesticide use in the protection of these crops, we produced new data on bifenthrin residues accumulation and fate after several treatments. We observed cumulative pattern of residues after multiple applications. We showed that in our experimental conditions, the rate of natural degradation of bifenthrin residues with time cannot allow complete decay of residue before the new treatment. Consequently, we observed an accumulation of residue of this pesticide after several treatments. The level of pesticide residues measured are below the MRL set for tomatoes, whereas these levels are higher than the double of the MRLs set for strawberries after three applications. So, successive treatments of pesticides on a crop of fruit or vegetable may cause [11] accumulation of the pesticide in the treated fruit or vegetable which can exceed the MRL, despite compliance with pre-harvested time and treatment doses approved for these insecticides in these fruits and vegetables. So we should revise the use of the bifenthrin for the strawberries culture (recommended pre-harvested time and application dose). We can say also that we could not apply infinitely pesticide, so we should not exceed a number of treatments for a culture in defined period to not surpass the fixed norms. The limitation of pesticide application on horticultural crops and fruits recommended in the whole EU is inseparable to the implementation of the principles of Integrated Pest Management (IPM). To comply with the EU regulations (e.g. Pesticide package) the use of pesticide must be now considered as the last-resort solution. All the other control measures recommended with a high priority for the limitation of insect pest damage are dealing with varietal tolerance, agricultural practices, physical control means, or biocontrol beneficial use. Their development through extension programs in Algeria should limit the risk of consumption of fresh fruits and vegetables with residues content higher than MRLs.

With our work we contribute to enlarge knowledge on pesticide degradation in fruit and vegetables after several treatments. This study needs to be followed by others using different pesticides on different crops in

order to have a global vision on the behavior of these substances and more understand their degradation to reduce products contamination. After that we do not lose from the mind the fate of these pesticides and if they give more toxic substances which can affect our health harmfully.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to Francis Fleurat-Lessard for profitable advice for the writing of the manuscript and for the discussion of results.

#### REFERENCES

- [1] FAO, 2016. Pesticides (use) Algeria. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS.
- [2] EC., 2014. Concerning a coordinated multiannual control program of the Union for 2015, 2016 and 2017 to ensure compliance with maximum residue levels of pesticides and to assess the consumer exposure to pesticide residues in and on food of plant and animal origin. European Union.
- [3] Claver, A., P. Ormad, L. Rodriguez and J.L. Ovelleiro, 2006. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere*, 64(9): 1437-43.
- [4] Calderon-Segura, M.E. et al., 2007. Metabolic activation of herbicide products by *Vicia faba* detected in human peripheral lymphocytes using alkaline single cell gel electrophoresis. *Toxicology in vitro : an international journal published in association with BIBRA*, 21(6): 1143-54.
- [5] Matthews, G., 2016. Pesticides : health, safety and the environment, pp: 388.
- [6] Polyraakis, I.T., 2009. Environmental Pollution from Pesticides. In: K.K. R. Costa (Editor), *Predictive Modeling and Risk Assessment*. Springer Science + Business Media, LLC, New York, USA, pp: 201-224.
- [7] Vergucht, S., S.D.V. Misson, C., Vrancken, K. Callebaut, W. Steurbaut, L. Pussemier, J. Marot, H. Maraite, P. Vanhaecke, 2006. Health and environmental effects of pesticides and type 18 biocides Belgian Science Policy and Department of Crop Protection Chemistry, Belgium.
- [8] Bhandi, M. and A. Taneja, 2007. Contamination of vegetables of different seasons with organophosphorous pesticides and related health risk assessment in northern India. *Chemosphere*, 69(1): 63-8.
- [9] McKinlay, R., J.A. Plant, J.N. Bell and N. Voulvoulis, 2008. Endocrine disrupting pesticides: implications for risk assessment. *Environment international*, 34(2): 168-83.
- [10] EFSA, 2011. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance bifenthrin, pp: 101.
- [11] ANSES, 2014. Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'actualisation des indicateurs de risque alimentaire lié aux résidus de pesticides. Saisine n°2013-SA-0138, pp : 122.
- [12] UE, 2012. Règlement d'exécution (UE) n° 582/2012 du 02/07/12.
- [13] EPA, 2003. Bifenthrin; Pesticide Tolerance. In: E.P. AGENCY (Editor), USA, pp: 23056-23068.
- [14] Pohanish, R.P., 2015. Sittig's handbook of pesticides and agricultural chemicals. William Andrew Publishing, Elsevier Inc, pp: 998.
- [15] Stanley, J. and G. Preetha, 2016a. Pesticide Toxicity to Pollinators: Exposure, Toxicity and Risk Assessment Methodologies. pp: 153-228.
- [16] Wang, S., Z. Wang, Y. Zhang, J. Wang and R. Guo, 2013. Pesticide residues in market foods in Shaanxi Province of China in 2010. *Food Chem*, 138(2-3): 2016-25.
- [17] Kristenson, E.M. et al., 2001. Miniaturized automated matrix solid-phase dispersion extraction of pesticides in fruit followed by gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A*, 917(1-2): 277-286.
- [18] Pinho, G.P.d., A.A. Neves, M.E.L.R.d. Queiroz and F.O. Silvério, 2010. Pesticide determination in tomatoes by solid-liquid extraction with purification at low temperature and gas chromatography. *Food Chemistry*, 121(1): 251-256.
- [19] CE, 2002. la directive 79/700/CEE, pp: 30-43.
- [20] DFG, 1987. Manual of pesticide residue analysis, I. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, Germany, pp: 443.
- [21] DFG, 1992. Manual of pesticide residue analysis, II. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, Germany, pp: 443.
- [22] King, M.S.S.C.a.J.W., 2002. Sampling and sample preparation for food analysis In: J. Pawliszyn (Editor), *Comprehensive Analytical Chemistry XXVIZ*. Elsevier Science B.V., USA, pp: 869-894.
- [23] EC, 2013. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, pp: 48.

- [24] Fenoll, J., P. Hellin, C. Martinez, M. Miguel and P. Flores, 2007. Multiresidue method for analysis of pesticides in pepper and tomato by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Food Chemistry*, 105(2): 711-719.
- [25] Pihlstrom, T., G. Blomkvist, P. Friman, U. Pagard and B.G. Osterdahl, 2007. Analysis of pesticide residues in fruit and vegetables with ethyl acetate extraction using gas and liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 389(6): 1773-89.
- [26] Lacina, O., J. Urbanova, J. Poustka and J. Hajslova, 2010. Identification/quantification of multiple pesticide residues in food plants by ultra-high-performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*, 1217(5): 648-59.
- [27] Martínez Vidal, J.L., F.J. Arrebola and M. Mateu-Sánchez, 2002. Multi-residue method for determination of pesticides in vegetable samples by GC-MS-MS. *Chromatographia*, 56(7-8): 475-481.
- [28] Menezes Filho, A., F.N. dos Santos and P.A. Pereira, 2010. Development, validation and application of a methodology based on solid-phase micro extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME/GC-MS) for the determination of pesticide residues in mangoes. *Talanta*, 81(1-2): 346-54.
- [29] Kolberg, D.I., O.D. Prestes, Adaime, M.B. and Zanella, R., 2011. Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC-MS. *Food Chemistry*, 125(4): 1436-1442.
- [30] Pagliuca, G., T. Gazzotti, E. Zironi and P. Sticca, 2005. Residue analysis of organophosphorus pesticides in animal matrices by dual column capillary gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Journal of Chromatography A*, 1071(1-2): 67-70.
- [31] Mukherjee, I., R. Singh and J.N. Govil, 2010. Risk assessment of a synthetic pyrethroid, bifenthrin on pulses. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 84(3): 294-300.
- [32] Tewary, D.K., V. Kumar, S.D. Ravindranath and A. Shanker, 2005. Dissipation behavior of bifenthrin residues in tea and its brew. *Food Control*, 16(3): 231-237.
- [33] Seenivasan, S., 2015. Persistence of bifenthrin in tea and its transfer from black tea to tea brew. *Journal of Tea Science Research*.
- [34] Chauhan, R., S. Monga and B. Kumari, 2012. Dissipation and decontamination of bifenthrin residues in tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill). *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 89(1): 181-6.
- [35] Jeon, S.-O. et al., 2015. Residual Patterns of Insecticides Bifenthrin and Chlorfenapyr in Perilla Leaf as a Minor Crop. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 34(3): 223-229.
- [36] Stanley, J. and G. Preetha, 2016b. Pesticide Toxicity to Arthropod Predators: Exposure, Toxicity and Risk Assessment Methodologies. pp: 1-98.

sprinkles with garlic, salt, lemon and chili powder; insects crushed mix with tempura batter and deep fry in vegetable oil; croquettes with pulverized dried bugs, with garlic, shallots and salt and serve with chili sauce or briefly sauté in melt butter. Sensory assess performed with 150 inhabitants random selected at Xochimilco delegation of Mexico, conducted one session per day tested during one week. Sensory assess was provide with hedonic scale of five parameters.

**Results:** Results showed preference for tempura preparation, follow by croquettes and dislike insect as a whole sauté in butter, because of tough chitinous exoskeleton and unpleasant appearance

**Conclusions:** Giant water bugs culinary design of *Lethocerus americanus* can be influenced by preparation. Giant water bugs can be trade for protein source

**Keywords:** (maximum 5): Waterbug, Intake, Culinary Preparation

---

## 149/1354. Uses of pesticides by farmers and its impact on consumers in Algeria

**Author(s):** (1) Mokhtari Moussa; (2) Mouhouche Fazia; (3) Nazha Fedala.

**Affiliation:** (1) Food safety agro-environment. ENSA. UR-ADTE. Algiers. Algeria; (2) Phytopharmacy. ENSA. Algiers. Algeria; (3) Nutrition. ENSA. Algiers. Algeria.

**Introduction:** In Algeria, more than 30,000 tons of pesticides are used annually. Because of their health risks they should be handled with a lot of precautions, but farmers do not take these precautions into consideration

**Objectives:** We tried to assess compliance with good pesticide practices of some Algerian farmers to estimate the consumers' risks

**Method / Design:** We conducted a survey with farmers near the capital of Algeria, on compliance with good agricultural practices (GAP) during the manipulations of pesticides, and we tried to reproduce their behavior by the treatment of fruits and vegetables (tomato, strawberry and zucchini) with two pesticides (chlorpyrifos, Metho-carb) to determine their residue and assess their risk to the consumer by calculating the Estimated daily Intakes (EDI) which is compared to the acceptable daily Intakes (ADI)

**Results:** We found that most farmers do not meet the GAP when handling these toxic products. Pesticide residue levels were between 171 and 1190 µg / kg, most of them exceed the maximum residue limits (MRLs), and the calculated EDI are lower than the fixed ADI.

**Conclusions:** The results found for two pesticides only in some fruits and vegetables show the risk of misuse of these substances when in fact hundreds of pesticides are used on many fruits and vegetables in Algeria. Cancer kills about 30,000 people each year, 30% of diagnosed cancers are gastrointestinal and occur at a younger age Unlike Western countries. Stunting rates among children has increased in recent years. So we must act quickly, by instilling them a hygiene and security education against these risks to preserve our health

**Keywords:** (maximum 5): pesticides, farmers, ADI, EDI, Algeria

---

## 149/1370. Sustainability: Importance of Smallholders and Women Farmers in Kellogg's Supply Chain

**Author(s):** (1) Ann Noble; (2) Martha Cox.

**Affiliation:** (1) Senior Sustainable Brands & Customer Strategy Manager, Kellogg Europe, Dublin; (2) Nutritionist, Kellogg Europe, Dublin, Ireland.

**Introduction:** Both smallholder and women farmers play critical roles in the global food supply, fostering food security in their own families and rural communities in which they may live.

**Objectives:** Kellogg acknowledges the key role smallholder and women farmers play in global food security, which is why two of our new Global 2020 Sustainability Commitments specifically call on us to develop and support programs that assist these types of farmers.

**Method / Design:** Identify the parts of our supply chain with the highest likely prevalence of smallholders and women, as well as the risks and opportunities they face and use the information to identify and prioritize programs that provide resources and education to improve productivity and livelihoods.

**Results:** Kellogg Companies recent work supporting smallholder and women growers directly includes:

**Conclusions:** •In the Andean plains, Bolivia, we partnered with our supplier Andean Naturals to support more than 700 farmer families, and a women-run farm cooperative, who grow quinoa. Our grower cooperatives ensure that the grower communities keep 10 percent of their crop for personal use. Two grower cooperatives have received financing and Andean Naturals and Root Capital will continue to measure the social and environmental outcomes of these engagements into the future.

• In the mountain province of Luzon, Philippines, a community of farmers—more than 90 percent of them women—have been growing heirloom rice varieties for generations. These grains often have high nutrient levels, taste exceptionally good, and may be more resilient to climate changes, bacteria and insects. Through a partnership with the International Rice Research Institute and other organizations, we are funding training sessions and equipment that will improve these farmers' agronomic practices and entrepreneurial skills.

**Keywords:** (maximum 5): women, smallholders, sustainability

---

## 149/1374. Metal contaminants in a canteen meals

**Author(s):** (1) Zineb Taidirt Benantar; (2) Amina Zouani; (3) Anissa Berkane; (4) Sofiane Adjal; (3) Badia Benhabyles; (4) Barkahom Alamin.

**Affiliation:** (1) University teaching hospital pharmacist. University

To read this article in full, please review your options for gaining access at the bottom of the page.

Access this article on  
[ScienceDirect](#)

## PP099-MON: Pesticides and Cancer: Problem of the Century

[M. Mokhtarj, F. Mouhouche](#)

DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0281-5614\(14\)50434-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0281-5614(14)50434-7)

[Abstract](#)

### Article Tools

[PDF \(57 KB\)](#)

[Email Article](#)

[Add to My Reading List](#)

[Export Citation](#)

[Create Citation Alert](#)

[Cited by in Scopus \(0\)](#)

[Request Permissions](#)

[Order Reprints](#)  
(100 minimum order)

### Related Articles

PP140-MON THE LINEAR DEPENDENT ASSOCIATION BETWEEN ALBUMIN LEVEL AND THE HAZARD OF OPERATIVE MORBIDITY AND MORTALITY AMONG PATIENTS UNDERWENT POTENTIAL CURATIVE COLECTOMY, NOT ONLY IN THE HYPOALBUMINEMIA BUT ALSO IN THE NORMOALBUMINEMIA GROUP  
*Clinical Nutrition, Vol. 32*

PP200-MON CORRELATION BETWEEN MEASURED AND ESTIMATED WEIGHT, MEASURED AND ESTIMATED HEIGHT, CALCULATED HEIGHT FROM KNEE HEIGHT AND ULNA LENGTH IN OBESE, GERIATRIC AND CARDIAC SURGERY PATIENTS  
*Clinical Nutrition, Vol. 32*

PP048-MON LEPTIN DOES NOT POTENTIATE THE EFFECT OF LPS ON THE PRODUCTION OF LIPID MEDIATORS, IN PRIMARY CULTURE OF PULMONARY ENDOTHELIAL CELLS FROM INTRAUTERINE UNDERNOURISHED RATS  
*Clinical Nutrition, Vol. 32*

PP131-MON THE EXISTENCE OF MIA SYNDROME AND POOR CONTROL OF DM ARE THE RISK FACTORS FOR THE LIFE SPAN EXPECTANCY OF THE PATIENTS ON HEMODIALYSIS WITH CRITICAL LIMB ISCHEMIA  
*Clinical Nutrition, Vol. 32*

PP152-MON NUTRITIONAL ASSESSMENT OF PATIENTS WITH NONALCOHOLIC STEATOHEPATITIS, OBSTRUCTIVE SLEEP APNEA, AND TYPE 2 DIABETES USING FOOD FREQUENCY QUESTIONNAIRES  
*Clinical Nutrition, Vol. 32*

[View All](#)

52% and 38% of the patients, respectively, would like that the exercise program takes place 2-3 times per week and outside in the countryside. As part of a program, 64% of the patients indicated that they would be interested in strength or endurance training. Few patients reported to prefer games and wellness, i.e. yoga or football.

**Conclusion:** The present data show the importance of nutrition and exercise in patients with metastatic cancer. Based on the evaluated preferences a suitable nutrition and exercise program can be established.

**Disclosure of Interest:** None Declared.

#### PP097-MON

##### EFFECT OF ARGININE-RICH ENTERAL NUTRITION AFTER PANCREATICOUDUODENECTOMY

M. Ogihara<sup>1</sup>, Y. Ikematsu<sup>1</sup>, T. Ogasawara<sup>1</sup>, Y. Okamoto<sup>1</sup>,  
<sup>1</sup>Digestive Surgery, <sup>2</sup>Respiratory Medicine, <sup>3</sup>Nutrition management office, Hamamatsu Medical Center, Hamamatsu, Japan

**Rationale:** Early enteral nutrition improves the postoperative course after GI tract surgery. Also arginine is known to accelerate wound healing. But the effect of enteral nutrition with arginine-rich formula on the course after pancreatoduodenectomy (PD) is not well known.

**Methods:** 85 consecutive patients, who underwent standard PD or pylorus-preserving PD (ppPD) at our institute between January 2005 and December 2013, were analyzed retrospectively. Twenty-eight received enteral nutrition with arginine-rich agents (Arginide<sup>®</sup>, Nestle Health Science, Japan; Arg group) and 57 received enteral nutrition with standard agents (control group). We investigated the length of hospital stay, time to start oral intake, the incidence of pancreatic fistula, serum albumin level and diarrhea.

**Results:** There were no difference in the length of hospital stay, time to start oral intake, the incidences of pancreatic fistula and the incidences of diarrhea between the Arg and control group. However, the recovery of serum albumin level at discharge compared to postoperative day 7 was significantly improved in the Arg group (1.0.6 vs. 0.3, P=0.04).

**Conclusion:** Arginine-rich enteral nutrition have therapeutic potential to increase nutritional biomarker especially serum albumin after PD.

**Disclosure of Interest:** None Declared.

#### PP098-MON

##### PERSONALISED NUTRITIONAL SUPPORT IN CANCER PATIENTS WITH BOWEL RESECTION

C. Komives<sup>1</sup>, C. Fejer<sup>1</sup>, M. Varga<sup>1</sup>, L. Biro<sup>1</sup>, A. Molnar<sup>1</sup>,  
L. Topa<sup>1</sup>, P. Sahin<sup>1</sup>, <sup>1</sup>St. Imre Hospital, <sup>2</sup>School of PhD, <sup>3</sup>Studies of Semmelweis University, <sup>4</sup>Pathologist Sciences, <sup>5</sup>Health science research, Budapest, Hungary

**Rationale:** Sarcopenia in malignancies deteriorated by chemotherapy side affects of the therapy, decreases the patients' survival rate. Therefore, personalized nutritional support of poorly differentiated neuroendocrine intestinal pT3hM0; II: colon adenocarcinoma; C: desmoid tumor of the pelvis, after

the surgery: short bowel syndrome (SBS) type I with 100cm jejunum and jejunostoma) who underwent bowel resection surgery (A: SBS type II with 70cm jejunum and cocoon without rectosigmoid; B: subtotal colectomy and perianal fistulas; C: total proctocolectomy with ileoanal pouch) for different reasons (A: stricturing Crohn's disease localized in the small intestine; B: stricturing Crohn's disease localized in the colon; C: familial adenomatous polyposis). The malignant disease, the resection surgery and the chemotherapy jointly made the nutrition therapy more complex and difficult for our patients. To determine the body composition we used bioelectrical impedance analysis (Inbody720).

**Results:** Malnutrition (body mass index [kg/m<sup>2</sup>], A: 15.6-19.4; B: 17.7-18.9; C: 14.7-17.5) and sarcopenia (skeletal muscle mass [kg], A: 16.9-15.8-19.3; B: 23.8-24.8; C: 26.9-32.8) experienced at the beginning of nutrition support improved in all cases in spite of the chemotherapy, usually with loss of body fat mass (A: 17-21.8%; B: 27.2-21.7%; C: 9.1-5%). We successively optimized the enteral diet and oral nutritional support of our patients. A and C patients have been receiving long term home parenteral nutrition too.

**Conclusion:** With personalized nutritional therapy the development of sarcopenia can be delayed, life expectancy of patients can be improved, quality of life can be maintained.

**Disclosure of Interest:** None Declared.

#### PP099-MON

##### PESTICIDES AND CANCER: PROBLEM OF THE CENTURY

M. Nekhtari<sup>1</sup>, F. Moulhouche<sup>1</sup>, <sup>1</sup>Zoology, High National School of Agronomy, Algiers, Algeria

**Rationale:** Population growth put the agricultural under increasing pressure to produce more without worrying about the risks caused by overproduction and the use of pesticides. The change of lifestyle causes the appearance of phenomena of cancer. Without preventive action, the prevalence of cancer will continue to increase. The intervention must reach the major environmental factors in the onset of cancer.

**Methods:** A survey study was carried out in Algiers city to identify factors associated to pesticides risk, and put the focus on the prevalence of cancer in Algeria.

**Results:** In Algeria, cancer exponentially thrust. The prevalence of this disease is doubled. Studies continue to show the links between pesticides and cancer. Algeria is a major consumer of pesticides: 30,000 tonnes are "applied to land" each year. But cancer kills 40,000 people each year in Algeria. In 2011, the physico-chemical laboratory of the Algerian Centre of quality control and packaging (CACQP) received 7,675 food samples. 2419 samples are declared non-compliant or 32% of the total. Consumers are constantly exposed to many thousands of chemical components through the water and food. The health consequences of exposure are massive and worrisome.

**Conclusion:** The intense and inappropriate use of pesticides contributes to the increasing of cancer in our country. These substances are often also endocrine disruptors. For further epidemiological studies should be conducted to explain the link and mechanisms between pesticides and the development of cancers.

**Disclosure of Interest:** None Declared.

PP098-MON: Personalised Nutritional Support in Cancer Patients with Bowel Resection  
Komives, C. et al.

side affects of the therapy, decreases the patients' survival rate. Therefore, personalized nutritional support of poorly differentiated neuroendocrine intestinal pT3hM0; II: colon adenocarcinoma; C: desmoid tumor of the pelvis, after

PP100-MON: Different Influence of Feeding Habits on Metabolic Parameters in Patients with Rheumatic Diseases  
Garcia-Figueras, C. et al.

To access this article, please choose from the options below

#### Log In

[Login to existing account](#)

[Forgot password?](#)

#### Register

[Create a new account](#)

#### Purchase access to this article

- [\\$35.95 USD|PDF Download and 24 Hours Online Access](#)

#### Claim Access

If you are a current subscriber with Society Membership or an Account Number, [claim your access now](#).

#### Subscribe to this title

[Purchase a subscription](#) to gain access to this and all other articles in this journal.

#### Institutional Access

[Visit ScienceDirect](#) to see if you have access via your institution.

@@100244@@

You searched "mokhtari"

Result n° 7

[Back to list of results](#) Highlighting keywords**Article** Access to the text (HTML) Access to the PDF text Print Recommend this article Save as favorites**Service d'aide à la décision clinique**

Advertising



Free Article !

**Annales d'Endocrinologie**  
Volume 74, n° 4  
page 365 (septembre 2013)  
Doi : 10.1016/j.ando.2013.07.435Posters du 30<sup>ème</sup> Congrès de la SFE

## Exposition aux pesticides. Rôle de notre alimentation

**M. Mokhtari**, F. Mouhouche  
École Nationale Supérieure Agronomique, Alger, Algérie**\* Auteur correspondant.**

**Objectif** - Les risques pour la santé des pesticides font l'objet de nombreux débats. Diverses conséquences des pesticides sur la santé sont évoquées, notamment le retard de croissance. La problématique des pesticides réside dans leur mauvaise utilisation par les agriculteurs ; et par conséquent l'exposition alimentaire aux résidus de pesticide. Le but est d'analyser les traces de la bifenthrine dans les fruits et légumes de la région d'Alger.

**Matériel et méthodes** - La méthodologie adoptée consiste à récolter les échantillons de fruits et légumes après avoir subi un ou plusieurs traitements successifs par la bifenthrine. Les échantillons ont subi une extraction liquide-liquide. L'analyse des résidus est faite par GC-MS.

**Résultats** - Les teneurs en résidu de pesticide (la bifenthrine) retrouvées sont comprises entre 45 et 320 µg/kg. Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) sont de l'ordre de 11 et 37 µg/kg respectivement. Les rendements d'extraction sont compris entre 89 et 120 %.

**Discussion** - Les résidus dépassent les LMRs fixées par le Codex alimentarius. Les pesticides peuvent interférer avec les hormones (perturbateur endocrinien), notamment les facteurs de croissance. La prévalence du retard de croissance chez les enfants de moins de 5 ans a augmenté ces dernières années (18,3 VS 19,1). Les mesures anthropométriques ne montrent aucune amélioration de la prévalence de la malnutrition chronique depuis 1995. Il est urgent d'agir dès aujourd'hui pour réduire au maximum l'exposition du consommateur à ces substances perturbatrices endocriniennes.

[Top of the page](#)

© 2013 Published by Elsevier Masson SAS.

[Contact](#) | [Help](#) | [Who are we?](#) | [© - Warnings](#) | [Editorial Policy](#) | [Advertising policy](#) | [Acknowledgements](#) | [Privacy Policy](#)

EMCONSULTE.COM is registered at the CNIL, déclaration n° 1286925.

As per the Law relating to information storage and personal integrity, you have the right to oppose (art 26 of that law), access (art 34 of that law) and rectify (art 36 of that law) your personal data. You may thus request that your data, should it be inaccurate, incomplete, unclear, outdated, not be used or stored, be corrected, clarified, updated or deleted.

Personal information regarding our website's visitors, including their identity, is confidential.

The owners of this website hereby guarantee to respect the legal confidentiality conditions, applicable in France, and not to disclose this data to third parties.

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو البحث عن بقايا بعض المبيدات في بعض الخضر و الفواكه بواسطة تقنية الكروماتوغرافيا في منطقته المتيجه وتقييم خطرهما الكامن على المستهلك الجزائري.

الاستبيان الذي شمل 20 موزع للمواد الفلاحية و 42 مسؤول مستثمرة فلاحية بين ان اغلب الفلاحين لا يحترمون قواعد السلامة الفلاحية و سلط الضوء على أكثر المبيدات استعمالا.

100 عينة من الخضر و الفواكه جمعت من 5 اسواق للجملة و 4 اسواق للتجزئة تم تحليلها.

مختلف عوامل نجاعة طرق التحليل المدروسة كانت مطابقة للمعايير المنصوح بها لهذا النوع من التحليل.

89 بالمائة من الخضر و الفواكه التي تم تحليلها احتوت على الاقل على مبيد واحد، و اغلبها احتوى على 2، 3، 4 او 6 مبيدات في ان واحد.

تقييم خطر المبيدات على المستهلك الجزائري عن طريق حساب الاسهام اليومي المقدر لهذه المبيدات، اظهر ان هذا الاخير اقل من الجرعة اليومية المسموحة المنصوح بها.

تجربة معالجة بعض الخضر و الفواكه بواسطة بعض المبيدات أكد نتائج الاستبيان حول عدم احترام قواعد السلامة الفلاحية من طرف الفلاحين و بين الخطر الكامن (تواجد بقايا المبيدات بنسبة أعلى من التي حددت قانونيا) وراء الاستعمال السيء للمبيدات.

الكلمات الدالة: المبيدات، بقايا المبيدات، خضر، فواكه، تقنية الكروماتوغرافيا.

## **Résumé**

Le présent travail porte sur la recherche de résidus de quelques pesticides dans quelques fruits et légumes, par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse avec une détection azote phosphore, dans la région de la Mitidja ainsi que d'estimer leur risque potentiel sur le consommateur Algérien.

L'enquête réalisée auprès de 20 distributeurs de produits phytosanitaires et 42 chefs d'exploitation agricole, a révélé que la plupart des agriculteurs ne respectent pas les bonnes pratiques agricoles (BPA), et a mis le point sur les principaux pesticides utilisés.

100 échantillons de fruits et légumes, collectés au niveau de 4 marchés de gros et 5 marchés de détails de la région de Mitidja, ont été analysés.

Les différents paramètres de performances analytiques vérifiés des méthodes utilisées (conditions chromatographiques, LOD, LOQ, rendement d'extraction, répétabilité...etc.) étaient en accords avec ceux préconisé pour l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes.

89% des échantillons analysés ont été contaminés par au moins 1 pesticide, dont plusieurs contient 2, 3, 4 ou 6 pesticides simultanément.

L'évaluation du risque des pesticides sur le consommateur par le calcul des apports journaliers estimés (AJE) a montré que ces derniers sont inférieurs aux doses journalières admissibles (DJA) recommandées.

L'essai de traitement de quelques fruits et légumes avec certains pesticides a confirmé les résultats révélés par l'enquête sur le non-respect des bonnes pratiques agricoles par les agriculteurs, et a démontré le risque potentiel (dépassement de la limite maximale de résidus (LMR) fixée) lié à cette mauvaise utilisation.

**Mots clés** : pesticides, résidus de pesticides, fruits, légumes, chromatographie.

## **Summary**

The aim of this work is the research of some pesticides residues in some fruit and vegetables by gas chromatography mass spectrometry and gas chromatography with nitrogen phosphor detection technics in the region of Mitidja, and the risk assessment of these pesticides on the Algerian consumer.

The survey did for 20 distributors of pesticides and 42 farmers demonstrated that the most of farmers don't respect the good agricultural practices and put the light on the main used pesticides.

100 samples of fruit and vegetables collected from 4 wholesale markets and 5 retail markets of the Mitidja were analyzed.

The various performance parameters studied for the analytical methods used (chromatographic condition, LOD, LOQ, recoveries, repeatability...etc.) were in the range recommended for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables.

89% of the samples analyzed were contaminated by at least 1 pesticide; however the most of them were contaminated by 2, 3, 4 and 6 pesticides together.

The risk assessment of the pesticides residues on the consumer by the calculation of the estimated daily intake (EDI) demonstrated that these ones were lower than the admissible daily intake (ADI) recommended.

The treatment essay by some pesticides on some fruit and vegetables confirmed the results of the survey about the no respect of the good agricultural practices by the farmers and demonstrated the potential risk (overtaking of the fixed maximal residues limits) due to the misuse of these pesticides.

**Keywords:** pesticides, pesticides residues, fruits, vegetables, chromatography.