

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا للزراعة  
École Nationale Supérieure Agronomique

En vue de l'obtention du diplôme de  
DOCTORAT EN SCIENCES

Thème:

---

## Recherche des résidus de pesticides dans quelques cultures stratégiques en Algérie

---

Présentée par: M<sup>elle</sup> MEBDOUA Samira

**MEMBRES DU JURY**

M <sup>me</sup> FERHAT Zoulikha	Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique El Harrach	Présidente
M <sup>me</sup> OUNANE Ghania	Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique El Harrach	Directrice
M <sup>r</sup> DJAZOULI Zahreddine	Professeur à l'université de Blida I	Examineur
M <sup>r</sup> ZOUGGAGHE Fatah	Maître de conférences "A" à l'université AMO de Bouira	Examineur

Thèse soutenue le 13 Novembre 2017



## Dédicaces

Je dédie cette thèse :

A la mémoire de tous ceux qui nous ont quittés cette année

A mon cher père **MEBDOUA Said**

A ma nièce **MEBDOUA Amira**

A M. **GUENDEZ Mebarek** (ex. Directeur de l'INPV )

Qu'ALLAH le Tout Puissant leur accorde Sa Grâce et Sa Miséricorde et les accueille en son vaste Paradis.



## Remerciements

Je remercie tout d'abord ALLAH le Tout Puissant, qui ma donné le courage pour mener à bien ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements à Mme le Pr. OUNANE Ghania qui m'a honorée en acceptant de diriger ce travail, pour ses encouragements, ses conseils et sa disponibilité.

Je tient à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, et plus particulièrement, Mme le Pr. FERHAT Zoulikha qui m'a fait l'honneur de présider le jury de la thèse de doctorat. Je suis très reconnaissante envers Mr. le Pr. DJAZOULI Zahreddine et Mr. le Pr. ZOUGGAGHE Fatah pour avoir accepté de participer au jury et d'examiner ce travail.

Une grande partie de ce travail a été effectuée au laboratoire de chimie de l'Unité de recherche et de développement (URD) sise à l'établissement : Rénovation des Matériels Aéronautiques (Dar EL Beida) sous la direction du Colonel MEDJAHED R. Je tiens à le remercier vivement pour m'avoir accueillie et m'avoir aidée à réaliser ce travail. Mes sincères remerciements sont également adressés au Colonel KESSI, responsable du laboratoire de chimie, pour l'accueil, sa générosité, sa gentillesse, son encouragement et pour sa confiance. Je remercie aussi tout le personnel de l'URD sans citer de noms de peur d'en oublier.

Un grand merci à toutes mes amies qui n'ont jamais cessé de m'encourager, de me soutenir et de m'aider à surmonter les pires moments et les nombreuses difficultés tout au long de ce travail, je cite en particulier BOUGUERZI Malika, DJAOUT Zahira, MEBROUK Hafsa.

Je n'oublie pas de remercier mes amis et anciens collègues de l'Institut National de la Protection des Végétaux (INPV): OUASSA Amel, YAHYAOUI Malika, BOUGUERRA Nassima, HADOUICHE Rabia, BOUBETRA Souhila et tous les autres.

Ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail : ma famille

En fin, que toutes les personnes qui y ont contribué de près ou de loin trouvent ici ma sincère reconnaissance et mes remerciements.

# TABLE DES MATIERES

<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>I</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>III</b>
<b>LISTE DES ABBREVIATIONS.....</b>	<b>V</b>
<b>RESUME.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>IX</b>
<b>المُلخَص.....</b>	<b>X</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>PREMIERE PARTIE : Synthèse bibliographique sur les pesticides .....</b>	<b>5</b>
<b>I. Généralités sur les pesticides.....</b>	<b>5</b>
I-1 Définitions .....	5
I-2 Classifications des pesticides .....	8
I-2-1 Herbicides.....	8
A. Produits agissant sur la croissance végétale.....	8
A.1 Phytohormones de synthèse.....	8
A.2 Composés à action non hormonale.....	9
B. Perturbateurs de la photosynthèse.....	9
B.1 Triazines.....	9
B.2 Urées substituées.....	10
B.3 Bipyridiles.....	10
C. Inhibiteurs de la synthèse des acides aminés.....	10
C.1 Inhibiteurs de la synthèse de la glutamine.....	10
C.2 Inhibiteurs de la synthèse des acides aminés aromatiques .....	11
C.3 Inhibiteurs de la synthèse des acides aminés ramifiés .....	11

D. Inhibiteurs de la synthèse des lipides.....	11
I-2-2 Fongicides .....	12
I-2-3 Insecticides.....	15
A. Insecticides agissant sur le système nerveux.....	16
A.1 Organochlorés.....	16
A.2 Organophosphorés.....	17
A.3 Carbamates.....	18
A.4 Pyréthriinoïdes.....	18
A.5 Fipronil.....	19
A.6 Néonicotinoïdes.....	19
B. Autres insecticides.....	19
B.1 Insecticides inhibant la mue.....	19
B.2 Insecticides bloquant l'hydratation.....	20
B. 3 Insecticides et acaricides agissant sur la respiration.....	20
<b>II. Législation relative aux pesticides en Algérie.....</b>	<b>20</b>
<b>III. Risques liés à l'utilisation des pesticides .....</b>	<b>22</b>
III-1 Risques de pollution des sols.....	22
III-2 Risques de pollution des eaux.....	23
III-3 Risques ecotoxicologiques.....	24
III-4 Risques toxicologiques .....	25
<b>IV. Exposition aux résidus de pesticides à travers l'alimentation et évaluation du risque .....</b>	<b>27</b>
IV.1 Résidus de pesticides.....	28
IV.2 Limite maximale du résidus LMR.....	28
IV.3 Valeurs toxicologiques de références .....	29
IV.3.1 Dose journalière admissible (DJA).....	29

<b>IV.3.2 Dose de référence aigue (ARfD)</b> .....	<b>29</b>
IV.4 Méthode d'évaluation du risque de l'exposition alimentaire .....	29
IV.4.1 Evaluation de l'exposition aux résidus à long terme (risque chronique).....	30
IV.4.2 Evaluation de l'exposition aux résidus à court terme (risque aigu).....	31

## **DEUXIEME PARTIE : Matériels et méthodes**

Introduction.....	34
<b>I. Synthèse de la littérature sur les procédures analytiques appliquées à la détermination des molécules de l'étude</b>	
I-1 Préparation de l'échantillon .....	34
I-2 Détermination des pesticides.....	39
<b>II. Procédures analytiques.....</b>	<b>40</b>
II.1 Collecte des échantillons .....	40
II.1.1 Echantillons de céréales.....	40
II.1.2 Echantillons de fruits et légumes .....	40
II.2 Réactifs et solvants utilisés.....	40
II.3 Molécules de pesticides recherchées .....	41
II.4 Préparation des échantillons .....	44
II.4.1 Extraction et purification des céréales.....	44
II.4.2 Extraction et purification des fruits et légume.....	45
II.5 Instrument d'analyse.....	46
II.6 Optimisation des conditions analytiques.....	46
II.7- Contrôle de la qualité et validation de la méthode.....	50
II.8 Etude de l'effet de la température sur la teneur en résidus de pyrimiphos méthyl dans le blé .....	55
II.9 Evaluation de risque d'exposition .....	55

II.9.1 Estimation de l'exposition chronique aux résidus de pesticides .....	55
II.9.2 Estimation de l'exposition aigue aux résidus de pesticides .....	56
<b>TROISIEME PARTIE : Recherche des résidus de pesticides dans les céréales et</b>	
<b>évaluation du risque .....</b>	<b>59</b>
Introduction.....	59
<b>I- Généralités sur les céréales et les pesticides homologués .....</b>	<b>60</b>
I-1 Consommation des céréales en Algérie .....	60
I-2 Production agricole des céréales en Algérie .....	60
I-3 Utilisation des pesticides dans la céréaliculture.....	63
I.3.1 Pesticides autorisés dans la céréaliculture en Algérie.....	63
A. Insecticides homologués sur céréales .....	63
B. Fongicides homologués sur céréales .....	64
C. Herbicides homologués sur céréales .....	65
D. Autres produits homologués sur céréales.....	66
<b>II- Résultats de la recherche des résidus de pesticides dans les</b>	
<b>céréales .....</b>	<b>66</b>
II.1 Effet de la purification.....	66
II.2 Résidus de pesticides dans les échantillons de céréales.....	68
II.3 Effet de traitement thermique sur la teneur en pyrimiphos méthyl .....	74
II.4 Evaluation de risque d'exposition à long terme.....	75
<b>QUATRIEME PARTIE : Recherche des résidus de pesticides dans les fruits et légumes</b>	
<b>et évaluation de risque.....</b>	<b>80</b>

Introduction .....	80
Synthèse des résultats .....	81
<b>Article .....</b>	<b>84</b>
Abstract.....	85
Introduction.....	85
Material and Methods.....	86
<i>Reagents</i> .....	86
<i>Sample preparation</i> .....	86
<i>Analysis</i> .....	87
<i>Validation of the method and quality assurance</i> .....	87
<i>Assessment of consumer exposure</i> .....	88
Results and discussion .....	89
<i>Method validation and quality assurance</i> .....	89
<i>Pesticide residues in fruits and vegetables</i> .....	91
<i>Risks assessment</i> .....	97
Conclusion .....	100
References .....	101
<b>CINQUIEME PARTIE : Discussion générale et recommandations .....</b>	<b>105</b>
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>115</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>118</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>137</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure II.1 : Aspect des échantillons après l'étape de l'extraction.....	44
Figure II.2 : Réactifs utilisés dans la purification.....	44
Figure II.3 : Aspect des échantillons suite à l'étape de l'extraction.....	45
Figure II.4 : Spectre de masse de la molécule de Chlorpyrifos.....	47
Figure II.5 : Programme thermique utilisé.....	47
Figure II.6 : Chromatogramme des pesticides testés.....	47
Figure II.7: Pic de chlorpyrifos en mode SIM.....	48
Figure II.8: Pics de chlorothalonil (à droite) et dichlorvos (à gauche).....	49
Figure III-1: Evolution de la production nationale de trois céréales (blé dur, blé tendre et orge) durant la période de 2000-2012 en Qx.....	61
Figure III.2 : Quantités produites et importées de blé dur Algérie en Qx pendant les années 2008, 2009, 2010 et 2015 .....	62
Figure III.3 : Quantités produites et importées de blé tendre Algérie en Qx pendant les années 2008, 2009, 2010 et 2015 .....	62
Figure III.4 : Quantités produites et importées d'orge Algérie en Qx pendant les années 2008, 2009, 2010 et 2015 .....	63
Figure III.5 : Chromatogrammes en «full scan » des extraits non purifiés de blé dur (noir), blé tendre (rouge) et l'orge (bleu).....	67
Figure III.6 : Effet de la purification sur l'extrait de blé dur .....	68
Figure III.7: Nombre et origine des échantillons analysés.....	69
Figure III.8 : Fréquence de la présence de résidus et des multi- résidus de pesticides dans les échantillons analysés.....	70
Figure III.9 : Effet de traitement thermique sur la teneur en pyrimiphos méthyl.....	74

Figure 1. Distribution of the analyzed samples by number, origin and nature.....91

Figure 2. Pesticide residues and multiresidues in analyzed samples.....92

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1. Exemples d'application de la méthode QuEChERS à l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes .....	37
Tableau II.2. Exemples d'application de la méthode QuEChERS à l'analyse des résidus de pesticides dans les céréales et ses dérivés.....	38
Tableau II.3. Informations générales sur les pesticides recherchés .....	42
Tableau II.4. Temps de rétention et les masse utilisées pour la quantification en mode SIM pour chaque molécule pesticide .....	50
Tableau II.5. Taux de recouvrement, limites de détection et de quantification pour chaque molécule étudiée sur la matrice céréale.....	53
Tableau II.6. Taux de recouvrement, limites de détection et de quantification pour chaque molécule étudiée sur fruits et légumes .....	54
Tableau III.1. Insecticides les plus autorisés sur les céréales en Algérie.....	64
Tableau III.2. Fongicides les plus autorisés sur les céréales en Algérie.....	65
Tableau III.3. Résultats obtenus pour chaque type d'échantillons.....	72
Tableau III.4. Résidus de pesticides détectés dans les échantillons analysés .....	73
Tableau III.5. Résultats de l'évaluation de l'exposition chronique réalisée sur la base d'une consommation moyenne de 426,5g /jour/personne.....	76
Tableau III.6 : Résultats de l'évaluation de l'exposition chronique réalisée sur la base d'une consommation moyenne de 548 g /jour/personne).....	77
Table 1. Parameters of the analytical method used.....	90
Table 2. Pesticide residues detected in analysed samples .....	94
Table 3. Results obtained from analysed samples .....	96
Table 4. Result of long term risk assessment.....	98
Table 5. Result of short term risk assessment.....	99

Tableau V.1. Nouvelles valeurs toxicologiques de référence pour la lambda-cyhalothrine et le chlorpyriphos.....	105
TableauV.2. Evaluation du risque chronique et aigu lié à la consommation des fruits, légumes et céréales.....	107
Tableau V.3. Comparaison entre les délais avant récolte de trois insecticides à base de chlorpyriphos adoptés par l'Algérie et le Maroc.....	111

## LISTE DES ABREVIATIONS

2,4-D	Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
ACN	Acétonitrile
ADI	Acceptable daily intake (Français: DJA)
Afssa	Agence française de sécurité sanitaire des aliments
AJE	Apport Journalier Estimé (Anglais :EDI ou ELTDI)
AJM	Apport Journalier Maximum (Anglais : MLTDI)
AJMT	Apport Journalier Maximum Théorique (Anglais : TMDI)
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level ( Niveau d'Exposition Acceptable pour l'Opérateur)
ARfD	Acute Reference Dose (Français : DAR)
BPA	Bonnes Pratiques Agricoles (Anglais GAP)
C <sub>18</sub>	Octadecylsilane
DAR	Dose de référence aiguë (ARfD)
DPVCT	Direction de la protection des végétaux et des contrôles techniques
EDI	Estimated daily intake (Français. AJE)
EFSA	European Food Safety Authority
ELTDI	Estimated long term dietary intake = EDI (Français :AJE)
EC	European Commission
EU	European Union
FAO	Food and Agriculture Organization
GC	Gaz Chromatography
GCB	Graphitized Carbon Black
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
GC-MS/MS	Gaz Chromatography tandem-mass spectrometry
GEMS-	Food Global Environment Monitoring
HAc	Acide acétique
HCH	Hexachlorocyclohexane
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
HR	High residue level (niveau de résidu le plus élevé)

JMPR	Joint FAO/WHO Meetings on Pesticide Residues (Comité d'experts FAO/OMS sur les résidus de pesticides)
IESTI	International estimated short-term intake (Français: ACTEI)
MLTDI	Maximum long term dietary intake (Français:AJM)
LC-MS/MS	Liquid chromatography tandem-mass spectrometry
LMR	Limite maximale de résidus (Anglais : MRL)
LOAEL	Lowest observed adverse effect level (Dose minimale avec effet nocif observé)
LOD	Limit of detection (Limite de détection)
LOQ	Limit of quantification (Limite de quantification)
LP	Large portion
LP-GC	low Pressure Gaz Chromatography
LPME	Micro-extraction en phase liquide
MAE	Extraction assisté par micro-onde
MRL	Maximum residue level (Français : LMR)
m/z	masse/charge
NaAc	Acetate de Na
NIST	National Institute of Standards and Technology
NOAEL	No-observed adverse effect level (Dose sans effet nocif observé)
NPD	Nitrogen Phosphorus Detector
OMS	Organisation mondiale de la santé (Anglais : WHO)
PLE	Pressurized-liquid extraction
POP	Persistent Organic Pollutant (Polluant organique persistant)
PSA	Primary secondary amine (Amines primaires et secondaires)
QuEChERS	Quick, Easy, Cheap, Rugged and Safe
RL	Average residue level (Niveau de résidu moyen)
SFE	Extraction par les fluides supercritiques
SIM	Selected Ion Monitoring
SM	Spectrométrie de Masse

SPE	Extraction en phase solide
TMDI	Theoretical maximum daily intake (Français: AJMT)
TOF/MS	Time-of-flight mass spectrometry
UAE	Assisté par ultrason
UE	Union européenne (Anglais :EU)
UHPLC	Ultra-high performance liquid chromatography
US	United States
VTR	Valeur toxicologique de référence
WHO	World H

## Résumé

Ce travail a pour objectif de faire d'une part une analyse multi-résidus visant à connaître les pesticides qui contaminent nos aliments, et d'autre part évaluer le risque potentiel lié à leur consommation. Notre étude est effectuée sur 160 échantillons de fruits et légumes frais et 84 échantillons de grains de blé et d'orge, de farines de blé tendre et de semoules de blé dur. La recherche multi-résidus a concerné 11 pesticides dont six (06) insecticides, deux (02) fongicides et trois (03) herbicides. L'extraction des résidus est faite par la méthode QuEChERS et leur dosage par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les résultats de recherche multi-résidus montrent que 57,5% des échantillons de fruits et légumes, et 62 % des échantillons de blé et d'orge contenaient au moins un résidu de pesticide. Les résidus de pesticides détectés sont le chlorpyrifos, le pyrimiphosmethyl, la deltaméthrine, la cyperméthrine, la lambda-cyhalothrine, la tetraméthrine, le metalaxyl, le benalaxyl, et l'oxyfluorène.

Le taux de dépassement des LMRs est de 25,62% pour les fruits et légumes et seulement de 4,8% pour les échantillons de céréales. Les pesticides incriminés sont respectivement le chlorpyrifos, la lambda-cyhalothrine, le metalaxyl, la deltaméthrine, le benalaxyl et l'oxyfluorène.

L'évaluation de l'exposition chronique montre un risque potentiel pour le pyrimiphosmethyl (AJE/DJA =74%) lié uniquement à la consommation de blé; et un risque potentiel pour le chlorpyrifos (AJE/DJA=31%) lié à sa consommation dans plusieurs denrées alimentaires (les pommes avec 40% AJE, le blé avec 24% de l'AJE, la pomme de terre avec 9% de l'AJE, et le raisin avec 17% de l'AJE).

L'évaluation de l'exposition à court terme montre un risque aigu pour le chlorpyrifos associé à la consommation de six denrées alimentaires (pommes, poires, raisins, pêches, nectarine et pomme de terre), pour la deltaméthrine, ce risque est associé à la consommation de deux denrées alimentaires (pommes et poires) et pour la lambda-cyhalothrine, le risque est lié à la consommation des pommes.

## Abstract

The objective of this work is to conduct a multi-residue analysis of pesticides that contaminate our food, and on the other to assess the potential risk associated with their consumption.

Our study is carried out on 160 fresh fruit and vegetable samples and 84 samples of wheat and barley grains, soft wheat and durum wheat flour. Multi-residue research involved 11 pesticides including six (06) insecticides, two (02) fungicides and three (03) herbicides. The extraction of the residues is carried out by the QuEChERS method and their determination by gas chromatography coupled with mass spectrometry.

Multi-residue research showed that 57.5% of fruit and vegetable samples and 62% of wheat and barley samples contained at least one pesticide residue. The pesticide residues detected were chlorpyrifos, pirimiphos methyl, deltamethrin, cypermethrin, lambda-cyhalothrin, tetramethrin, metalaxyl, benalaxyl and oxyfluorfen.

The percentage of MRL exceedance is 25.62% for fruits and vegetables and only 4.8% for cereal samples. The pesticides are chlorpyrifos, lambda-cyhalothrin, metalaxyl, deltamethrin, benalaxyl and oxyfluorfen respectively.

Assessment of chronic exposure shows a potential risk for pirimiphos methyl (EDI/ ADI = 74%) associated only to wheat consumption; and a potential risk for chlorpyrifos (EDI/ ADI = 31%) related to its consumption in several foodstuffs (apples with 40% EDI/AJE, wheat with 24% EDI, potatoes with 9% EDI, and grapes with 17% of the EDI).

Assessment of short-term exposure shows an acute risk to chlorpyrifos associated with the consumption of six foodstuffs (apples, pears, grapes, peaches, nectarine and potatoes); for deltamethrin, this risk is associated with consumption of two foodstuffs (apples and pears) and for lambda-cyhalothrin, this risk is associated with consumption of apples.

## الملخص

الهدف من هذا العمل هو إجراء تحليل متعدد البقايا لمعرفة المبيدات التي تلوث طعامنا، ومن ناحية أخرى تقييم المخاطر المحتملة المرتبطة باستهلاكها. وقد أجريت دراستنا على 160 عينة من الفواكه والخضار الطازجة و 84 عينة من حبوب القمح والشعير ودقيق القمح الطري والصلب. وشملت البحوث متعددة البقايا 11 مبيدو هي ستة (06) مبيدات حشرية، واثنين (02) مبيدات الفطريات وثلاثة (03) مبيدات الأعشاب. تم استخراج البقايا بواسطة طريقة كيشرز QuEChERS و تم تحديدها بواسطة كروماتوغرافيا الغاز - مطياف الكتلة

وأظهرت البحوث متعددة البقايا أن 57.5% من عينات الفاكهة والخضار و 62% من عينات القمح والشعير تحتوي على بقايا مبيد واحد على الأقل. وكانت بقايا المبيدات المكتشفة هي كلوربيريفوس بيريميوفوس ميثيل، دلتاميثرين، سبيرمثرين، لامداسيهالوثرين، تيترامثرين، ميتالاكسيل، بينالاكسيل وأوكسيفلورين.

وتبلغ النسبة المئوية لتجاوز الحدود المسموحة بها 25.62 بالنسبة للفواكه والخضراوات و 4.8 فقط بالنسبة لعينات الحبوب. المبيدات المعنية هي الكلوربيريفوس، لامداسيهالوثرين، ميتالاكسيل، دلتاميثرين، بينالاكسيل و أوكسيفلورين على التوالي.

ويظهر تقييم التعرض المزمّن خطراً محتملاً لبيريبيفوس (الاستهلاك اليومي المقدر/ الجرعة اليومية المسموحة = 74%) مرتبط فقط باستهلاك القمح؛ و خطراً محتملاً لكلوبيريبيفوس (الاستهلاك اليومي المقدر / الجرعة اليومية المسموحة = 31%) المتعلق باستهلاكه في العديد من المواد الغذائية (التفاح 40% من الاستهلاك اليومي المقدر والقمح مع 24% من الاستهلاك اليومي المقدر ، البطاطس 9% من الاستهلاك اليومي المقدر والعنب مع 17% من الاستهلاك اليومي المقدر).

ويظهر تقييم التعرض على المدى القصير خطراً حاداً للكلوربيريفوس المرتبط باستهلاك ستة مواد غذائية (التفاح، الكمثرى، العنب، الخوخ، النيكترين والبطاطس)؛ للدلتاميثرين، ويرتبط هذا الخطر مع استهلاك اثنين من المواد الغذائية (التفاح والكمثرى) ولامداسيهالوثرين، ويرتبط هذا الخطر مع استهلاك التفاح

# **INTRODUCTION GENERALE**

L'agriculture est souvent confrontée aux stress biotiques exercés par différents bio-agresseurs (insectes ravageurs, maladies fongiques, bactériennes et virales, mauvaises herbes ...etc.). Ces bio-agresseurs occasionnent des pertes considérables engendrées par les baisses de rendements, la détérioration de la qualité de produits végétaux à la récolte et au stockage.

Dans le but de garantir une alimentation suffisante pour une population qui ne cesse de croître, l'agriculture fait souvent appel à la lutte phytosanitaire à travers l'utilisation de pesticides, ces produits restent dans la plus part des cas les moyens les plus efficaces, les plus faciles à manipuler permettant une meilleure optimisation des rendements.

Durant les 50 dernières années, l'utilisation des pesticides est devenue une pratique très courante dans l'agriculture conventionnelle. Cependant, ces produits chimiques ne sont pas sans inconvénients, notamment par : leur effet toxique pour les organismes non cibles tels que les insectes auxiliaires, la contamination des sols et des cours d'eaux, la pollution des nappes phréatiques ainsi que par leur effet néfaste sur la santé humaine.

Plusieurs études épidémiologiques existantes ont pour objectif de vérifier la relation entre l'exposition aux pesticides et la survenue de certaines pathologies telles que cancers, maladies neurologiques ou encore troubles de la reproduction. Ces études portent surtout sur des expositions professionnelles, ou encore sur l'exposition précoce du fœtus et du jeune enfant (Kesavachandran *et al.*, 2009; Bailey *et al.*, 2011; Baldi *et al.*, 2011; Koutros *et al.*, 2011; Naidoo *et al.*, 2011; Inserm, 2013). En effet, il semble exister un lien positif entre les expositions professionnelles à des pesticides et certaines pathologies chez les applicateurs de produits phytosanitaires : la maladie de Parkinson, le cancer de la prostate et certains cancers hématopoïétiques (lymphome non hodgkinien, myélomes multiples). Par ailleurs, les expositions *in utero* ainsi qu'au cours de la petite enfance à certains pesticides semblent être particulièrement à risque pour le développement de l'enfant (Merhi, 2008; Juricek et Coumoul, 2014).

Par ailleurs, trois voies principales d'exposition aux pesticides sont à considérer : respiratoires, cutanée et orale. La contribution de l'apport alimentaire à l'exposition totale est souvent mal identifiée, même si l'alimentation est considérée pour la population générale comme la

principale voie d'exposition à la plupart des pesticides (Lu et *al*, 2006; Luo et Zhang, 2009; Panuwet et *al*, 2009).

Les études épidémiologiques menées chez la population générale présentent de nombreuses limites, car les conséquences de l'exposition chronique (exposition répétée à faible dose) apparaissent souvent après de nombreuses années (Multigner, 2005). Bien que des études confirment la présence de nombreuses familles de pesticides et leurs métabolites au sein de l'organisme (Fréry et *al*, 2013), les liens de causalité (pesticides- maladie) chez la population générale manquent de confirmation.

L'objectif de ce travail est de connaître l'état de contamination des aliments par les pesticides à travers une recherche multi résidus dans les fruits et légumes, dans les grains et farines de céréales consommés par les algériens et de faire une évaluation de risque d'exposition chronique et aigue de la population générale.

Cette thèse comporte quatre parties :

- la première partie est une synthèse bibliographique sur les pesticides et leur effet potentiel sur l'environnement et l'effet de leurs résidus sur les consommateurs ;
- la deuxième partie comporte une synthèse de la littérature sur les procédés analytiques appliqués à la détermination des molécules de notre étude, une description détaillée des méthodes utilisées pour la recherche des résidus dans les différentes matrices, et l'évaluation de risque d'exposition à ces résidus ;
- la troisième partie détaille les résultats de la recherche de résidus de pesticides dans les céréales (grains de blé et orge, farine de blé tendre, semoule de blé dur) et l'évaluation du risque d'exposition chronique à travers la consommation des céréales ;
- La quatrième partie détaille les résultats de la recherche des résidus de pesticides dans les fruits et légumes, ainsi que les résultats d'évaluation de risque d'exposition chronique et à court terme lié à leur consommation.

Ces quatre parties sont suivies d'une discussion générale, de recommandations et une conclusion générale et perspectives

**PREMIERE PARTIE : Synthèse**  
**bibliographique sur les pesticides**

Les pesticides, aussi appelés produits phytosanitaires, sont un sujet de débat dans la société actuelle. Si, avant, ces produits étaient synonymes de la maîtrise de la production agricole, de la garantie des ressources alimentaires et de l'éradication des maladies transmises par les insectes, ils sont devenus associés à un vrai problème de santé publique. En période de quelques années, les pesticides sont en effet passés du rang de produits révolutionnaires et bienfaiteurs au rang de produits néfastes dont il faut se débarrasser (Fillatre, 2011).

En effet, l'utilisation abusive et déraisonnée des pesticides depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle a conduit à une contamination généralisée de l'environnement. Depuis les années 1970, ces produits et leurs métabolites ont été détectés dans tous les compartiments de l'environnement, que ce soit dans l'air, les eaux de rivière, les nappes phréatiques et dans les denrées alimentaires (Schiavon et Jacquin, 1972; Merhi, 2008).

Les pesticides, par leurs propriétés toxiques, représentent un réel danger pour l'homme lorsqu'ils ne sont pas utilisés dans des conditions appropriées. D'une autre part, il semble compliqué de supprimer leurs utilisations dans un futur proche car notre société en dépend (que ce soit dans l'usage agricole ou non agricole). La tendance mondiale actuelle est de diminuer progressivement leur utilisation à travers l'amélioration des pratiques agricoles et le renforcement du dispositif législatif relatif à leur homologation et leur utilisation. A cet effet, les limites maximales de résidus (LMR) dans les denrées alimentaires imposées par les législations internationales deviennent de plus en plus faibles.

## **I-Généralités sur les pesticides**

### **I-1 Définitions**

Selon la FAO, on désigne par Pesticide: «toute substance ou association de substances, ou micro-organismes y compris les virus, destinée à repousser, détruire ou combattre les ravageurs, y compris les vecteurs de maladies humaines ou animales, les ravageurs nuisibles, les espèces indésirables de plantes ou d'animaux causant des dommages ou se montrant autrement nuisibles durant la production, la transformation, le stockage, le transport ou la

commercialisation des denrées alimentaires, des produits agricoles, du bois et des produits ligneux, ou des aliments pour animaux, ou qui peut être administrée aux animaux pour combattre les insectes, les arachnides et les autres endo- ou ecto-parasites. Le terme inclut les substances destinées à être utilisées comme régulateur de croissance d'insectes ou de plantes, comme défoliant, comme agent de dessiccation, comme agent d'éclaircissage des fruits ou pour empêcher la chute prématurée de ceux-ci, ainsi que les substances appliquées sur les cultures, avant ou après la récolte, pour protéger les produits contre la détérioration durant l'entreposage et le transport. Ce terme inclut aussi les produits synergistes et détoxifiants des pesticides quand ils sont essentiels pour obtenir une prestation satisfaisante du pesticide» (FAO, 2003a).

La loi phytosanitaire algérienne (Loi phytosanitaire 1987) n'utilise pas le mot pesticide mais plutôt le terme produit phytosanitaire. Cette loi définit le produit phytosanitaire comme toute « substance ou mélange de substances destiné à repousser, détruire ou combattre les organismes nuisibles, en vue de la protection ou l'amélioration de la production végétale. Le terme comprend les agents biologiques, les régulateurs de croissance, les correcteurs de carence, les défoliants, les agents de dessiccation, les agents d'éclaircissage ainsi que les substances appliquées sur les cultures avant ou après récolte, pour protéger les produits contre la détérioration durant l'entreposage et le transport » (Journal officiel, 1987); cette définition n'inclut pas les pesticides utilisés dans la santé publique ou ceux à usage domestique et par contre inclut les fertilisant et les correcteurs de croissance.

La définition qui semble la plus exacte est la suivante : le terme pesticides, dérivé du mot anglais pest (ravageurs), désigne les substances actives ou les préparations (produits) utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables, qu'il s'agisse de plantes, d'animaux, de champignons ou de bactéries, quel que soit son usage : agricole, domestique, espaces verts (ANSES, 2014). Les pesticides regroupent plus de 1300 substances autorisées ou anciennement autorisées, pouvant être très hétérogènes du point de vue de leur structure chimique, de leurs propriétés et de leur mode d'action sur les organismes cibles (ou nuisibles). Ils peuvent toutefois être classés selon l'organisme nuisible, leur activité (herbicide, insecticide, fongicide...) ou leur famille chimique (Nougadere, 2015). En agriculture et pour l'entretien des espaces verts, le terme généralement employé est celui de produit phytopharmaceutique (ou phytosanitaire). Pour les autres usages, il peut s'agir d'antiparasites ou encore de biocides, de désinfectants, de produits de protection (du bois, du cuir,...), autres

antiparasites (lutte contre les rongeurs, les mollusques, les acariens, les oiseaux, ...), de produits de désinsectisation ou de démoustication, insecticides ménagers. (ANSES, 2014).

Dans ce document le mot pesticide est synonyme de matière active ou ingrédient actif pour le différencier du mot pesticide commercial. En effet, les pesticides ne sont que très rarement utilisés sous la forme d'une matière active seule ; ils sont commercialisés en mélanges d'une ou plusieurs matières actives et d'adjuvants, et donnent lieu à différentes formulations. Différents types d'adjuvants sont utilisés (Boland et *al*, 2004) :

- Les émulsionnants ou émulsifiants, qui permettent de stabiliser une phase organique dans l'eau. Ils assurent la dilution facile dans l'eau d'un produit liquide concentré. Une fois mélangé, le pesticide est dispersé uniformément dans l'eau en gouttelettes minuscules : l'émulsion.
- Les agents mouillants ou répandeurs sont ajoutés lorsque le liquide à pulvériser reste sous forme de goutte au lieu de se répandre sur la surface de la feuille d'une plante. Les mouillants sont des agents tensioactifs, ils permettent à la gouttelette de bouillie de s'étendre pour mouiller une plus grande surface de la feuille.
- Les solvants sont utilisés pour les formulations liquides, ils permettent de diluer la matière active. Il n'y a que peu de matières actives que l'on peut dissoudre dans l'eau; les solvants les plus utilisés sont les solvants organiques tels les hydrocarbures, les cétones, les alcools, l'huile, dans ce cas la matière active est vendue déjà dissoute dans les solvants.
- Les substances porteuses sont des substances neutres et inoffensives qui portent et diluent la matière active dans les formulations sèches (poudres ou granulés) les porteurs les plus utilisés sont la silice, le silicate d'aluminium ou de magnésium, le talc, l'argile.
- Les dispersants : pour obtenir des suspensions stables et homogènes de substances actives solides, l'agent dispersant joue le même rôle que l'émulsifiant dans les formulations liquides : il stabilise la suspension de la poudre dans l'eau. L'agent

dispersant permet de distribuer la poudre uniformément dans l'eau en particules minuscules : un liquide homogène est ainsi obtenu, prêt pour l'application.

- Les agents agglutinants ou adhésifs sont ajoutés pour aider le pesticide à se fixer sur la surface de la feuille, ils diminuent ainsi le risque du lessivage de la matière active au moment de la pluie.
- Les agents colorants sont ajoutés pour réduire les risques d'accidents; par exemple, en montrant clairement la différence entre les graines traitées (donc toxiques et non comestibles) et les graines non traitées.
- Les synergistes sont des adjuvants qui améliorent l'action chimique ou traitante de la matière active.

## **I-2 Classifications des pesticides**

Dans cette partie, nous présenterons les caractéristiques générales et les utilisations des grandes familles d'herbicides, de fongicides, d'insecticides utilisés dans le domaine agricole :

### **I-2-1. Herbicides**

Ce sont des substances destinées à détruire ou limiter la croissance des végétaux qui sont herbacés ou ligneux. Les herbicides défanants se sont des pesticides qui détruisent les parties aériennes des plantes pour faciliter la récolte.

Les herbicides peuvent être actifs en pré-levée, c'est-à-dire sur les semences, ou en post-levée, lorsque la plante est sortie de terre. Leur action est systémique s'ils traversent la cuticule de la plante indésirable et sont transportés dans toute la plante, ou locale s'ils agissent uniquement au niveau de l'organe sur lequel ils sont appliqués (Fournier., 1988).

### **A-. Produits agissant sur la croissance végétale**

#### **A. 1 Phytohormones de synthèse**

Les acides phénoxyalcanoïques, ou aryloxyacides, comprennent le 2,4-D (acide dichloro- 2,4 phénoxyacétique), le MCPA (acide 4-chloro-2-méthyl phénoxyacétique), le mécoprop, le dichlorprop et le 2,4,5-T (acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique) ; on leur associe les dérivés

des acides benzoïque (dicamba, tricamba) et les dérivés des acides pyridiniques (acide picolinique) , de même mécanisme d'action. Ces composés ont en effet une activité auxinique; on les appelle les phytohormones de synthèse (Fournier, 1988). Utilisés à faibles doses pour augmenter la taille des fruits et prévenir leur chute, ils présentent à forte dose une activité herbicide car ils provoquent un développement anormal de la plante indésirable. Ce sont des herbicides systémiques, très utilisés en agriculture, pour l'entretien des forêts et dans les produits à usage domestique.

En Algérie, les phytohormones autorisées actuellement sont : le 2,4 D sous forme de sel d'amines et sous forme d'esters, le dicamba et le triclopyr (DPVCT, 2015).

### **A. 2 Composés à action non hormonale**

Les amides (notamment les dichloroacétanilides), les dinitroanilines (pendiméthaline, trifluraline), certains carbamates (phenmédiphame, chlorprophame, asulame) et thiocarbamates (molinate, triallate) exercent un blocage de la croissance de la plante par un mécanisme non hormonal (Fournier, 1988). Les amides agissent en inhibant la synthèse protéique de la plante et l'élongation racinaire. L'alachlore et le métolachlore, qui sont des dichloroacétanilides, sont les deux principaux représentants de cette famille, la plus utilisée au niveau mondial, en pré- et post-levée (Stevens et Sumner, 1991).

Les dinitroanilines sont des dérivés de la 2,6-dinitro-4-benzène-amine. Ils sont également mondialement très utilisés, en pré-semis et en pré-levée sur les cultures céréalières et pour de nombreux usages non agricoles et ornementaux. Le mode d'action des dinitroanilines est l'inhibition de la mitose, donc de la croissance cellulaire, par blocage de la polymérisation des microtubules.

En Algérie, les pesticides homologués appartenant à cette catégorie sont : le pendimethalin, la trifluraline. Le propachlore était autorisé avant 2012 (DPVCT, 2015).

## **B. Perturbateurs de la photosynthèse**

### **B. 1.Triazines**

Ces substances bloquent le transfert d'électrons dans les réactions de la photosynthèse. Ce sont des inhibiteurs de la photosynthèse au niveau du photosystème II, site A. Les produits de cette famille sont utilisés en pré- et post-levée sur les cultures et tous les terrains nécessitant un désherbage, la pénétration est à la fois racinaire et foliaire mais la migration est importante

par voie racinaire (Stevens et Sumner, 1991). D'autres familles chimiques agissent de la même façon c'est le cas des Benzothiadiazoles (bentazone), nitriles (bromoxynil), pyridazinones (chloridazone ou pyrazon).

En Algérie, les molécules autorisées appartenant à ce groupe d'herbicides sont la prometryne, la metribuzine, le bentazone, le bromoxynil et le chloridazone (DPVCT, 2015).

## **B.2. Urées substituées**

Les urées substituées (diuron, linuron, monuron) sont des inhibiteurs de la photosynthèse au niveau du photosystème II, site B. Ces herbicides migrent seulement dans le xylème (vers le haut seulement). Les lésions se manifestent après la sortie des cotylédons et des premières vraies feuilles. En Algérie, il existe deux matières actives des urées substituées autorisées, c'est le linuron et le diuron (DPVCT, 2015).

## **B.3. Bipyridiles**

Les bipyridiniles ou ammonium quaternaire (paraquat, diquat), avec leur groupement N<sup>+</sup>, provoquent la formation de superoxydes conduisant à des lipoperoxydations, et à des perturbations dans les réactions d'oxydo-réduction (Hess, 2000; Gauvrit, 2005). Ils agissent par contact, leur effet est très rapide. Ils sont très toxiques, très solubles dans l'eau, non sélectifs, ils sont fortement fixés sur le complexe argilo-humique de sorte que leur persistance d'action est nulle. En Algérie, un seul ammonium quaternaire est autorisé, il s'agit de paraquat (DPVCT, 2015).

## **C. Inhibiteurs de la synthèse des acides aminés**

### **C.1 Inhibiteurs de la synthèse de la glutamine**

Il s'agit du glufosinate-ammonium, qui possède une pénétration foliaire et agit principalement par contact (diffusant peu dans le phloème/xylème). Il agit par inhibition de la glutamine synthétase (Hess, 2000), Il est non sélectif, à large spectre d'action. Il est autorisé en Algérie sous une seule spécialité commerciale (DPVCT, 2015).

## **C.2 Inhibiteurs de la synthèse des acides aminés aromatiques**

Il s'agit des glyphosates (glyphosate) possédant une pénétration foliaire et une action systémique. Il agit par inhibition de l'enol pyruvyl shikimate phosphate (EPSP) synthétase. C'est le groupe d'herbicides qui se diffusent le plus dans la plante. Très utilisés au niveau mondial, en agriculture comme pour les jardins d'amateurs, ils sont totalement non sélectifs, à large spectre et peuvent être très toxiques pour les cultures également. Le glyphosate est rapidement et fermement adsorbé sur les particules de sol. Il n'a donc pas d'action dans le sol ce qui permet une implantation d'une culture dans un bref délai après le traitement (Gauvrit, 2005). Cette matière active est homologuée en Algérie sous plus de 27 spécialités commerciales (DPVCT, 2015).

## **C.3 Inhibiteurs de la synthèse des acides aminés ramifiés**

Il s'agit principalement de l'imidazolinones (imazamox,...), sulfonilurées (amidosulfuron, chlorsulfuron, sulfosulfuron, tribenuron-méthyl.....), triazolopyrimidines (florasulam, métosulam...). Ils agissent par inhibition de l'acétolactate synthétase (Gauvrit, 2005). Ces composés possèdent tous une pénétration à la fois foliaire et racinaire et une migration importante dans les adventices. Ils peuvent causer l'atrophie des graminées et le jaunissement (chlorose) ou la coloration violacée des régions inter-nervaires.

Les sulfonilurées autorisés en Algérie sont le tribenuron-méthyl, le sulfosulfuron, le iodosulfuron-méthyl-Na, le amidosulfuron, le mesosulfuron-méthyl-Na, le triasulfuron. Tandis que les triazolopyrimidines autorisés sont : le florasulam, le métosulam et le pyroxsulam (DPVCT, 2015).

## **D. Inhibiteurs de la synthèse des lipides**

La plupart des inhibiteurs de la synthèse des lipides sont des inhibiteurs de l'enzyme Acétyl Coenzyme A Carboxylase, également appelés "destructeurs du point végétatif des graminées". Ils agissent par blocage au niveau des méristèmes de l'étape initiale de la synthèse des acides gras, les familles chimiques concernées sont les aryloxyphénoxy-propionates « fops » et les cyclohexane-diones « Dimes ». Ils sont très utilisés en association avec d'autres herbicides pour le désherbage des cultures céréalières. Un autre type des inhibiteurs de la synthèse des lipides qui utilise un autre mécanisme que l'inhibition de l'enzyme Acétyl Coenzyme A Carboxylase c'est le cas des thiocarbamates.

Les aryloxyphénoxy-propionates agissent uniquement contre les graminées. Ils ont tous un mode d'action systémique, mais le diclofop et le fénoxaprop diffusent peu et ne viennent pas à bout des graminées vivaces. Les aryloxyphénoxy-propionates autorisés en Algérie sont : le fluazifop-p-butyl, le fenoxaprop-p-ethyl, le diclofop-methyl, le clodinafop-propagyl et le haloxyfop-R methyl ester (DPVCT, 2105).

Les cyclohexane-diones « Dimes » tels que cléthodime, cycloxydime sont également des composés anti graminées foliaires doués d'un mode d'action systémiques. Une seule matière active de cette famille est autorisée en Algérie et qui est le cléthodime (DPVCT, 2015).

Une nouvelle matière active et qui est le seul représentant d'une nouvelle famille chimique (phénylpyrazolines ou DEN), appartient au groupe de mode d'action des inhibiteurs de l'ACCCase, il s'agit de Pinoxaden. Il existe sous deux spécialités commerciales en Algérie. Le seul thiocabamate autorisé en Algérie est le prosulfocarbe (DPVCT, 2015).

### **I-2-2. Fongicides**

Les fongicides agricoles permettent de combattre les champignons phytopathogènes qui sont susceptibles de provoquer des dégâts sur les plantes cultivées et sur les récoltes. Les pertes potentielles provoquées par les maladies fongiques sont comprises selon les cultures entre 10 à 30% (Oerke, 1996). Les fongicides sont utilisés sur les semences, les sols et les cultures, ainsi que sur les denrées entreposées, dans les aliments destinés au bétail. Les traitements sont préventifs le plus souvent, ou appliqués dès les premiers symptômes d'infestation, plus rarement curatifs; certains, anti-sporulants, empêchent la dissémination du champignon.

Les produits sont soit systémiques, soit pénétrants, s'ils pénètrent la cuticule mais n'agissent qu'au niveau de l'organe traité, soit de surface (Fournier, 1988). Selon leur mode d'action, les fongicides peuvent être classés en plusieurs groupes et vu la diversité des familles chimiques fongicides, on ne citera que les familles chimiques existants en Algérie. Les matières actives citées en exemples sont ceux autorisées en Algérie depuis 2011(Annexe I) (DPVCT ,2011; DPVCT, 2015).

### **Groupe A : Fongicides agissant sur la synthèse des acides nucléiques**

Ce groupe renferme les fongicides agissant sur la synthèse des acides nucléiques des champignons :

- Phenyl Amides : metalaxyl, benalaxyl, ofurace
- Hydroxy- (2-amino-) pyrimidines : bupirimate
- Hétéroaromatiques : hymexazole,

### **Groupe B : Fongicides agissant sur la mitose et division cellulaire :**

- Methyl Benzimidazole Carbamates ou Carbamates Benzimidazole : les molécules appartenant à ce groupe de pesticides agissent en bloquant la mitose par interaction avec la tubuline (Fournier, 1988). De nombreuses résistances sont apparues. Exemples : benomyl, cabendazim, thiophanate methyl, thiabendazole.
- Benzamides : fluopicolide, zoxamide

### **Groupe C : Fongicides agissant sur la respiration**

- Carboxamides : Carboxin, boscalid
- Methoxy-acrylates et methoxycarbamates : Azoxystrobine, pyraclostrobine
- Oximino acetates : Trifloxystrobine, kresoxim methyl
- Oxazolidine-diones : Famoxadone
- Imidazolinones : Fenamidone
- Dinitrophenylcrotonates : Dinocap, meptyldinocap

### **Groupe D : Fongicides agissant sur les acides aminés et la synthèse des protéines**

- Anilino-pyrimidines : Cyprodinil, pyrimethanil

### **Groupe E : Fongicides agissant sur la transduction du signal**

- Dicarboximides : Procymidone, iprodione
- Phenylpyrroles: Fludioxonil

### **Groupe F : Fongicides agissant sur la synthèse des lipides et intégrité de la membrane**

- Carbamates : Propamocarbe

### **Groupe G : Fongicides agissant sur la biosynthèse de stérol dans la membrane**

- Triazoles : les triazoles font partie d'un groupe de molécules fongicides appelé IDM (inhibiteurs de la déméthylation). Ils agissent en perturbant la biosynthèse des membranes cellulaires du champignon. Ils agissent sur une enzyme appelée la 14 alpha-déméthylase ou CYP51. Ils empêchent ainsi la synthèse de l'ergostérol, un des principaux constituants des membranes cellulaires, spécifique des champignons. Résultat : la perméabilité des membranes augmente et les cellules se désagrègent, provoquant la mort prématurée de l'agent pathogène (Maumené, 2008). Plusieurs matières active de cette famille sont autorisés en Algérie il s'agit de :Bitertanol, bromuconazole, difenoconazole, epoxiconazole, flutriafol, hexaconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, prothioconazole, tebuconazole, tetraconazole, triadimenol, triticonazole, fluzilazole, cyproconazole(DPVCT, 2011).
- Piperazines : Triforine
- Imidazoles : Plochloraz,
- Hydroxyanilides : Fenhexamide
- Amines : Spiroxamine
- Pyrimidines : Fenarimol

### **Groupe H : Fongicides agissant sur la Biosynthèse de la paroi cellulaire**

- Carboxylic Acid Amides: Dimethomorphe, mandipropamid, iprovalicarbe

### **Groupe U: Mode d'action non connu**

- Guanidines : Dodine
- Thiazole carboxamide : Ethaboxam
- Phosphanates : Fosetyl aluminuim, acide phosphorique et ses sels.

## **Groupe M : Mode d'action contact - multi sites**

- **Matières actives inorganiques :** Ils représentent une grande part, en tonnage, des fongicides utilisés. Ils sont actifs surtout au stade de la germination, en prévention. Ce sont le soufre, les polysulfures et les dérivés du cuivre (sulfate de cuivre, bouillie bordelaise, oxychlorure de cuivre).
- **Dithiocarbamates:** Ils sont actifs surtout en prévention, en inhibant la germination des spores de nombreux champignons et sont utilisés en traitement des parties aériennes, des semences ou des sols. Ils doivent être appliqués souvent, car ils sont rapidement hydrolysés et non systémiques (Testud et Marcotullio ,2001). Les matières actives autorisées à ce jour sont le mancozèbe, manèbe, zirame, zinèbe, thiram, propinèbe, metiram (DPVCT, 2015).
- **Phthalimides:** ils ne sont pas volatils ni hydrosolubles. Ils agissent de façon préventive en inhibant la germination des spores fongiques, ce sont des fongicides systémiques apparus au début des années cinquante. Leur groupement caractéristique S-CCl3 sur l'azote est responsable de leur interaction avec les thiols cellulaires. Leur spectre d'action est assez large ; ils sont peu rémanents dans l'environnement. Les matières actives autorisées à ce jour sont le captan, et le folpet (DPVCT, 2015).
- **Chloronitriles:** Chlorothalonil. Le chlorothalonil est un anti-fongique à large spectre, inhibe les réactions enzymatiques dans les spores fongiques. Non hydrosoluble et non volatil, sa persistance dans les sols est assez importante (jusqu'à trois mois) et il est très toxique pour les poissons. Il est utilisé sur les parties aériennes de nombreuses cultures et dans quelques produits xyloprotecteurs (Testud, 2001).
- **Sulfamides :** Tolyfluanide, dichlofluanide.

## **I-2-3 Insecticides**

Les grandes familles chimiques de composés présentant une activité insecticide, parfois également acaricide, anti-arachnide et nématocide, sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates et les pyréthriinoïdes. D'autres composés sont également très utilisés, comme la roténone, les acylurées, le fipronil, de la famille des phénylpyrazolés, l'imidaclopride, de la famille des néonicotinoïdes, et l'abamectine, de la famille des avermectines. Les produits sont actifs sur l'insecte soit par ingestion et absorption digestive, soit par contact et absorption au niveau de la cuticule, soit par inhalation.

Au niveau de l'organisme à protéger (plante ou animal), on distingue les produits dits « de contact », qui sont présents uniquement au niveau de l'organe sur lequel ils sont appliqués, et les produits « systémiques » ou endothérapeutiques, qui migrent dans l'organisme et le protègent en totalité. Les cibles des insecticides sont, selon les composés, le système nerveux, la biosynthèse de la chitine, la production d'énergie ou encore l'hydratation des insectes. Les hormones qui contrôlent les mues et les médiateurs chimiques qui permettent la communication entre insectes ou entre les insectes et les plantes peuvent également être utilisés (Fournier, 1988).

### **A. Insecticides agissant sur le système nerveux**

Certains composés neurotoxiques sont des poisons de l'axone : les organochlorés comme le DDT et les pyréthriinoïdes bloquent la fermeture des canaux sodium voltage-dépendants, l'endosulfan, les phénylpyrazolés et les avermectines bloquent le canal chlore couplé au récepteur GABA. D'autres sont des poisons synaptiques, comme les inhibiteurs de l'acétylcholine-estérase (organophosphorés et carbamates), les néonicotinoïdes qui sont des agonistes irréversibles des récepteurs cholinergiques. Ces neurotoxiques provoquent tous une hyper-excitation neuronale, et leur spécificité pour les insectes par rapport aux mammifères ou aux autres animaux est plus ou moins forte, ainsi les organophosphorés et les carbamates peuvent être très neurotoxiques pour les mammifères, tandis que les avermectines et les pyréthriinoïdes le sont très peu.

#### **A. 1. Organochlorés**

Les organochlorés ont été les premiers insecticides organiques utilisés, avec le DDT (dichloro-diphényl-trichloroéthane), commercialisé en 1942. Celui-ci a joué un rôle très important dans la lutte contre les vecteurs du typhus, de la malaria et du choléra. Caractérisés par une très faible toxicité pour les mammifères, ces composés, très persistants, s'accumulent dans les graisses et le long de la chaîne alimentaire (bio-accumulation). Des composés comme le lindane (gamma-hexachloro-cyclohexane,) et le métoxychlore, un peu moins lipophiles, ont ensuite été synthétisés (Fournier, 1988). La plus part des organochlorés agissent comme modulateurs de canal sodium (DDT, aldiene, lindane, méoxychlore ...ect.) , l'utilisation de ce type d'organochlorés dans l'agriculture a été interdit dans le monde depuis les années 60 – 70.

L'Algérie a mis fin aux autorisations provisoires de vente des produits phytosanitaires contenant des matières actives organochlorées (Heptachlore, chlordane, dieldrine, toxaphène) par l'arrêté du 16 -09- 1969 (Journal officiel, 1969).

Quelques pesticides organochlorés agissent différemment sur le système nerveux, ils exercent un effet antagonistes du canal chlore couplé au récepteur GABA, c'est le cas de l'endosulfan qui est toujours utilisé dans le domaine de la protection des plantes contre les insectes et acariens. Le dicofol est considéré comme un organochloré, mais le mode d'action de cet acaricide n'est pas encore clair. Il est toujours autorisé à l'utilisation dans l'agriculture (Ngom *et al*, 2012).

Parmi tous les insecticides de cette famille chimique, seules l'endosulfan (03 produits commerciaux) et le dicofol (02 Produits commerciaux) étaient autorisés en Algérie pour l'utilisation contre les acariens et les insectes des plantes cultivées et ceci en 2011. Actuellement, l'homologation accordée à ces produits est retirée (DPVCT, 2015).

#### **A. 2Organophosphorés**

Les insecticides organophosphorés, issus de la recherche d'armes chimiques dans les années 30, ont été commercialisés à partir de 1942 avec le TEPP (tétra-éthylpyrophosphate), très toxique et rapidement abandonné, puis le parathion, en 1944 (Testud, 2001). Ils ont peu à peu remplacé les organochlorés, trop persistants. Les organophosphorés ont de multiples usages actuellement 13 matières actives sont commercialisés en Algérie (chlorpyriphos methyl, chlorpyriphos, pyrimiphos methyl, dimethoate, metidathion, dichlorvos, phosmet, diazinon, trichlorfon, fenthion, ethoprophos, phenamiphos, cadusafos) dans de nombreuses formulations à usage agricole (Annexe I) (DPVCT, 2015).

Ils peuvent être classés en trois groupes : les aliphatiques (ex : le malathion), les aromatiques (ex :le parathion) et les hétérocycliques (ex : la phosalone), ou selon la présence d'atomes de soufre : les organophosphorés (ex : le dichlorvos), les thio-organophosphorés (ex : le diazinon) et les dithio-organophosphorés (ex : le malathion) (Testud, 2001). Les aromatiques et les dérivés soufrés sont les plus persistants, la plupart des composés étant cependant peu rémanents dans l'environnement (ils sont hydrolysés rapidement). Ils ne s'accumulent pas non plus dans les organismes vivants. Ils sont en général peu volatils, sauf le chlorpyriphos, le dichlorvos et le fenthion, et très lipophiles. Ils agissent par contact et par ingestion, parfois

également par inhalation, sur une grande variété d'insectes et de vers. Certains ont une diffusion systémique dans la plante ou l'animal.

### **A. 3 Carbamates**

Les carbamates, et plus particulièrement les N-méthyl carbamates d'aryle, sont des insecticides puissants ; la première molécule, le dimétan, a été synthétisée par Ciba-Geigy en 1945, puis le carbaryl, toujours très utilisé, par Union Carbide en 1957 (Testud, 2001). Les N-méthyl carbamates d'oxime, comme l'aldicarbe, sont également nématocides et mitocides. La plupart sont peu volatils et liposolubles (sauf le pirimicarbe, très hydrosoluble). Ces produits ont un large spectre d'action ; certains sont systémiques. Ils agissent par contact et par ingestion, parfois également par inhalation, sur une grande variété d'insectes et de vers. Le carbofuran et l'aldicarbe, utilisés pour traiter les sols, sont parmi les pesticides les plus dangereux pour les mammifères, tandis que le carbaryl et le propoxur sont très bien tolérés et incorporés dans de nombreux produits à usage domestique. En Algérie, il y a 03 matières actives appartenant à la famille chimique des carbamates, il s'agit de indoxacarbe, oxamyl, pyrimicarbe (DPVCT, 2015).

### **A. 4 Pyréthrinoïdes**

Les pyréthrinoïdes, synthétisés plus tardivement, ont l'avantage d'être peu rémanents et peu toxiques pour les mammifères; ils sont chimiquement similaires au pyrèthre, issu de plantes de la famille des astéracées. Ce dernier est un mélange d'esters des acides pyrétrique et chrysanthémique, deux dérivés de l'acide cyclopropane-carboxylique. C'est un groupe varié, qui comprend les alléthrine, la tétraméthrine et les resméthrine, composés assez photolabiles, et les halogénés, plus stables et plus persistants : la perméthrine, la deltaméthrine, le fenvalérate et la cyperméthrine. On les classe généralement en deux groupes, les pyréthrinoïdes de type I (ne comportant pas de radical cyano CN : perméthrine, tétraméthrine) et de type II (comportant un radical cyano CN : deltaméthrine, fenvalérate). La plupart des composés utilisés sont des esters de l'alcool 3-phénoxyphényle. Très peu volatils et très lipophiles, ils sont quasiment insolubles dans l'eau. Ils agissent par contact et ingestion et entraînent la sidération immédiate (effet « knock-down ») puis la mort de l'insecte indésirable; des synergistes, comme le pipéronyl-butoxyde, augmentent leur activité insecticide. Les pyréthrinoïdes sont extrêmement utilisés dans tous les types de cultures et tous les usages non agricoles, mais sont toxiques pour les abeilles et la vie aquatique (Ray,

1991). Plusieurs matières actives sont autorisées actuellement en Algérie : deltaméthrine, lambda-cyhalothrine, cyperméthrine, alpha-cyperméthrine, bêta-cyfluthrine, bifenthrine, fenpropathrine, tefluthrine, acrinathrine, tau - fluvalinate (DPVCT, 2015).

#### **A. 5 Fipronil**

Cet insecticide assez récent est le principal membre de la famille des phénylpyrazolés. Ils agissent comme antagonistes non compétitifs et réversibles du récepteur GABA, en bloquant le canal chlore (Gingomard et Testud, 2001). Le fipronil était utilisé en agriculture dans la protection des semences, mais sa toxicité pour les abeilles a conduit à la suspension récente de ces utilisations (Tingle et *al.*, 2003 ; Colin et *al.*, 2004). Il reste très utilisé pour la désinsectisation des locaux (lutte contre les cafards et blattes) et dans les produits antiparasitaires à usage vétérinaire (EPHY, 2004).

#### **A. 6 Néonicotinoïdes**

Les néonicotinoïdes sont devenus la classe d'insecticide la plus vendue au monde, utilisée pour lutter contre les insectes piqueurs-suceurs, certains coléoptères et lépidoptères (Elbert et *al.*, 2008). Le premier néonicotinoïde commercialisé, l'imidaclopride, présente la particularité d'être plus sélectif vis-à-vis des insectes que des mammifères (Tomizawa et Casida, 2003). Les néonicotinoïdes sont les seuls insecticides possédant les 3 modes d'applications : traitement des parties aériennes de la plante, traitement du sol et enrobage de la semence. Cependant, leurs utilisations ont été sujettes à polémique suite aux effets néfastes qu'il engendre au niveau des organismes non-cibles tel que les abeilles et les insectes pollinisateurs (Laurent et Rathahao, 2003 ; Maxim et van der Sluijs, 2007).

Les néonicotinoïdes autorisés en Algérie sont l'acétamipride, le thiaméthoxame, le thiaclopride et l'imidaclopride (DPVCT, 2015).

#### **B. Autres insecticides**

Les insecticides présentés ci-dessous présentent l'avantage d'être spécifiques des insectes et sont très peu toxiques pour les mammifères. Nous ne les présenterons que très rapidement.

##### **B. 1 Insecticides inhibant la mue**

i- Les benzoylphénylurés, parmi les plus récents insecticides, ont été synthétisés à partir des années 1970, ce sont des insecticides de contact, actifs après ingestion par l'insecte.

L'hexaflumuron, le lufénuron et le diflubenzuron agissent en inhibant la biosynthèse de la chitine, composant principal de la cuticule, l'exosquelette des insectes, ce qui perturbe la mue. Ils ont également une action ovicide (Fournier, 1988). En Algérie 03 matières actives sont actuellement autorisées : le teflubenzuron, le lufénuron et le diflubenzuron (DPVCT, 2015).

ii-Les juvénoïdes sont des composés qui miment l'action des hormones juvéniles des insectes: quand la sécrétion cérébrale de ces hormones cesse, la larve peut se transformer en adulte. Sous l'action des juvénoïdes, l'insecte reste à un stade immature et ne peut se reproduire. Ce groupe comprend l'hydroprène, le méthoprène, le pyriproxifène et le fénoxycarbe; on les appelle également des régulateurs de croissance (Fournier, 1988). Seul le fénoxycarbe est autorisé en Algérie (DPVCT, 2015).

### **B.2 Insecticides bloquant l'hydratation**

Quelques produits inorganiques sont encore utilisés comme insecticides : la terre de diatomées, les aérogels de silice et l'acide borique agissent sur l'hydratation des insectes, qui meurent alors de dessiccation.

### **B.3 Insecticides et acaricides agissant sur la respiration**

Ce groupe de pesticides contient essentiellement les dérivés stanniques qui sont des acaricides spécifiques, ils agissent par contact et ingestion en inhibant la phosphorylation oxydative au niveau de la mitochondrie ; les acaricides les plus connus de ce groupe sont azocyclotin, cyhexatin et le fenbutatin oxyde. Ces trois molécules sont toutes autorisées en Algérie (DPVCT, 2015)

## **II-Législation relative aux pesticides en Algérie**

L'utilisation des pesticides en Algérie date de l'époque coloniale, la réglementation régissant les pesticides en Algérie était celle de l'administration française. Après l'indépendance, et sur la base des textes législatifs français en l'occurrence,

- Le décret n° 46-652 du 11 avril 1946 portant sur l'adaptation à l'Algérie de l'acte dit loi 525 du 02 Novembre 1943 relative à l'organisation du contrôle des produits antiparasitaires à usage agricole et de l'ordonnance du 13 avril 1945 validant et modifiant cet acte.

- Le décret du 11 mai 1937 portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 04 Août 1903 modifiée par la loi 10 Mars 1935 concernant la répression des fraudes dans le commerce des produits utilisés dans la destruction des ravageurs des cultures , rendue applicable à l'Algérie par le décret du 11 janvier 1938.

L'Algérie a rédigé ses premiers textes législatifs dans le domaine de la gestion des produits phytosanitaires, il s'agit de:

- l'ordonnance n° 67-238 du 09 Novembre 1967 relative à l'organisation du Contrôle des produits phytosanitaire à usage agricole (15 articles) et l'institution d'une commission d'homologation, suivie de deux décrets :
- le décret n° 68-182 du 23 Mai 1968 portant organisation de la commission d'homologation des produits phytosanitaires à usage agricole.
- Le décret n° 68-183 du 23 Mai 1968 portant les conditions et le processus de l'homologation des produits phytosanitaires à usage agricole.

La commission de l'homologation instituée en cette époque a mis fin aux autorisations provisoires de vente en Algérie des spécialités commerciales contenant des matières actives organochlorées (heptachlore, chlordane, dieldrine, toxaphène) par l'arrêté du 16 -09- 1969.

Le cadre réglementaire a été par la suite renforcé par la loi 87-17 du 1<sup>er</sup> Aout 1987 relative à la protection phytosanitaire et qui a abrogée l'ordonnance 67- 233. Cette loi dans son titre IV (articles 33 à 52) instaure les mécanismes qui permettent une utilisation efficace des pesticides et sans retombée néfaste, elle régit les aspects relatifs à l'homologation, l'importation, la fabrication, la commercialisation, l'étiquetage et l'utilisation des pesticides (Journal officiel, 1987).

La loi 87-17 est détaillée par le décret exécutif n° 95-405 du 09 Radjab 1416 correspondant au 02 décembre 1995 complété et modifié relatif au contrôle des produits phytosanitaires à usage agricole qui a pour objet de définir les conditions relatives à l'homologation , la fabrication, la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires à usage agricole et de fixer les attributions, la composition et le fonctionnement de la commission des produits phytosanitaires ; elle est constituée de 7 chapitres et 45 articles (Journal officiel,1995).

Les textes législatifs existants ont été renforcés par la suite par des arrêtés et des décisions et un décret exécutif dont les plus importants sont :

- L'Arrêté de 07 Dhou El Hidja 1420 correspondant au 13 mars 2000 définissant le contenu des mentions et indications d'emballage des produits phytosanitaires à usage agricole (Journal officiel, 2000).
- Le Décret exécutif n° 10-69 du 15 Safar 1431 correspondant au 31 janvier 2010 fixant les mesures applicables lors de l'importation et l'exportation des produits phytosanitaires à usage agricole (Journal officiel, 2010).

### **III- Risques liés à l'utilisation des pesticides**

La présence des pesticides dans les différents compartiments de l'environnement résulte principalement de l'application intentionnelle de ces produits sur les cultures et les forêts (épandage ou pulvérisation) dans le cadre de la lutte contre les bioagresseurs ou pour les autres usages (domestique, santé publique, lutte contre les maladies vectorielles...ect), mais aussi non intentionnellement suite aux accidents reliés à la fabrication, au transport et à l'entreposage. Les pesticides présents dans l'environnement entraînent différents types de pollution pouvant avoir des effets négatifs sur les organismes vivants.

Pour l'homme, mis à part l'exposition professionnelle, l'exposition aux pesticides est indirecte provenant de son environnement et due à la présence de ces substances toxiques dans le milieu naturel, les aliments et l'eau de boisson (Merhi, 2008)

#### **III-1. Risques de pollution des sols**

Les pesticides peuvent se retrouver dans le sol après une application directe dans le cas d'un traitement de sol, par retombées atmosphériques et/ou dérivent suite à un traitement des parties aériennes, ou par infiltration suite à une fuite accidentelle lors de stockage des produits phytosanitaires (Philogène, 2005). Le transport, la persistance ou la dégradation de ces substances dans ce milieu dépend de leurs propriétés physico-chimiques, et des propriétés physico-chimiques et biologiques du sol. Ainsi les sols argileux tendent à adsorber davantage les pesticides, alors que les sols sablonneux facilitent leur descente vers les nappes phréatiques, d'autre part, les constituants organiques de l'humus contribuent à dégrader

certaines molécules, tandis que des organismes comme les vers de terre tendent à les accumuler dans leurs parties lipophiles (Root, 1990 ; Philogène, 2005).

Certains pesticides comme les organochlorés ont une persistance dans le sol qui peut aller jusqu' à plusieurs années. Ainsi, bien que leur utilisation ait été interdite ou restreinte depuis les années 70 dans beaucoup de pays, ils continuent d'être détectés dans les sols (Hildebrandt et al., 2009, Jiang et al., 2009). En chine, dans une étude réalisée dans des parcs urbains, des teneurs élevées en pesticides organochlorés ont été trouvées, en particulier le DDT et le HCH (Li et al, 2008). Aussi, dans une étude menée au Sud Est de l'Espagne, l'endosulfan et le DDT figuraient parmi les pesticides les plus détectés dans les sols bien que leur application récent en' ait pas été signalée (Plaza-Bolaños et al, 2012).

La pollution chronique par certaines substances minérales persistantes tel que le cuivre (Chaignon et al., 2003) et l'existence d'une fraction de pesticides liée aux particules du sol (fractions non extractibles) pose la question du risque environnemental à long terme (Barracough et al., 2005), surtout que des possibilités d'absorption et de remobilisation de cette fraction par les plantes et les vers de terre peut survenir (Gevao et al, 2000 ).

### **III-2. Risques de pollution des eaux**

Les pesticides entrent en contact avec l'eau par, dérive au moment de l'application, ruissellement à partir des surfaces traitées, lixiviation au cours des infiltrations, ou par dépositions atmosphériques humides ou sèches. La contamination des eaux dépend essentiellement des propriétés du pesticide, des conditions climatiques mais aussi de la distance du site d'application à la source d'eau. (Diop, 2013). L'impact des pesticides sur la qualité de l'eau est aussi fonction du type de formulation et des adjuvants (Coot et Gregorich, 2000). Dans le cas de pesticides épanchés via les poudres mouillables, l'entraînement par ruissellement hors du champ est estimé entre 2 à 5% (moyenne annuelle) contre moins de 1% pour les autres formulations (Wauchoper, 1978).

La présence des pesticides dans les eaux de surface a été rapportée dans le monde entier dans les sites proches des terres agricoles (Gilliom, 2007 ; Anasco et al., 2010). Les composés fréquemment retrouvés sont surtout les herbicides tels que l'atrazine, la simazine, l'alachlore, le métolachlore, le trifluraline, mais aussi certains insecticides : le diazinon, le parathion

méthyl, le lindane, l'endosulfan et l'aldrin. Les eaux superficielles sont généralement plus polluées que les eaux souterraines surtout près des sites agricoles ou urbaines (Diop, 2013).

En France, une étude réalisée par l'Institut français de l'environnement (IFEN) en 2007 a montré que la présence de pesticides dans les cours d'eau et dans les eaux souterraines était quasi généralisée. Les substances actives recherchées ont été détectées au moins une fois dans 91% des points de mesures des cours d'eau et dans 55% des points de mesures des nappes souterraines; d'autre part, 36% des points de mesures des eaux de surface ont une qualité moyenne à mauvaise. 25% des points de mesures des nappes souterraines ont une qualité médiocre à mauvaise.

Le niveau de contamination est plus important dans les rivières que dans les eaux souterraines. La concentration totale en pesticide est supérieure à 0,5µg/L sur 18% des points de mesure en rivières et sur 3,8% des points en eaux souterraines. Les régions les plus touchées sont les zones de grande culture céréalière et viticole. Les substances les plus fréquemment rencontrées aussi bien dans les cours d'eau que dans les eaux souterraines sont, dans la quasi-totalité des cas, des herbicides.

### **III.3 Risques écotoxicologiques**

Le sol reçoit une bonne part de pesticides répandus sur les cultures. Les organismes qui y vivent sont donc inévitablement en contact avec les pesticides. Ainsi, ces pesticides ou leurs produits de dégradation peuvent avoir une action directe ou indirecte sur ces organismes (Calvet et *al*, 2005). Les effets néfastes des pesticides sur les microorganismes du sol ont été rapportés dans plusieurs études (Gigliotti et Allievi, 2001 ; Pal et *al*, 2005; Ouattara et *al*, 2010 ; Goswani et *al*, 2013), ses effets se résument en une diminution de la biomasse microbienne, des modifications des caractéristiques physiologiques de la microflore des sols et une diminution de la diversité. Des effets négatifs de plusieurs pesticides sur la reproduction et la croissance des vers de terre ont été également rapportés (Reinecke et Reinecke, 2007 ; Shahla et D'Souza, 2010).

Les effets des pesticides sur les abeilles sont également largement étudiés. Bien que les pesticides, et surtout les insecticides, tuent souvent les abeilles directement (on parle alors

d'intoxication aigue) ce qui a comme conséquence le déclin de la richesse en espèces d'abeilles sauvages (Brittain et al, 2010), ils peuvent aussi agir à des doses sublétales (on parle alors d'intoxication chronique) (Pettigrew, 2008). Des effets divers sont alors observés : confusion, désorientation, arrêt de ponte chez la reine, mortalité ou atrophie chez les larves, syndrome d'effondrement des colonies (Decourtye et al, 2004 ; AFSSA. 2008 ; Williamson et al, 2014; Kessler et al, 2015).

L'impact des pesticides sur les autres espèces animales a été également bien étudié et il a débuté depuis les années 60 avec la parution du livre de Rachel Carson *Silent spring* (1962), le déclin de la population d'oiseaux a amené les chercheurs à se pencher sur la relation entre les pesticides organiques de synthèse et la reproduction chez les animaux. Le phénomène des coquilles minces d'œufs d'oiseaux prédateurs (faucons, pélicans, cormorans, aigles, mouettes) avait déjà permis de démontrer l'effet de DDT sur le métabolisme du  $Ca^{+2}$  (Fry, 1995), les carbamates et les organophosphorés peuvent également provoquer une réduction d'œufs (Philogène, 2005). Les pesticides affectent négativement toutes les catégories d'animaux (Relyea, 2003 ; Russell et Schultz, 2009).

#### **III.4. Risques toxicologiques**

Des multiples voies d'exposition aux pesticides peuvent être rencontrées chez l'homme, l'exposition professionnelle concerne essentiellement les personnes manipulant les produits. Les agriculteurs constituent une population particulièrement exposée, dans le milieu agricole l'exposition est essentiellement cutanée et rarement orale, l'absorption des pesticides par la peau est révélée comme la voie la plus significative (Jakubowski et Trzcinka-Ochocka, 2005). Une étude a montré que le port d'une combinaison de protection n'évitait pas totalement la contamination cutanée des opérateurs par les fongicides de type dithiocarbamates (Bladi et al, 2006). Dans plusieurs études épidémiologiques une association significative avec l'utilisation des pesticides chez les agriculteurs et la survenue de certains types de cancer tels que les cancers des lèvres, de la prostate, de l'estomac, des reins, du cerveau, mais également la plupart des cancers du système hématopoïétique (leucémies, myélomes multiples et surtout les lymphomes non hodgkiniens), le mélanome cutané et les sarcomes des tissus mous (Van Leeuwen et al, 1999; Blair et al., 2001; Buzio et al., 2002; Hardel et al., 2002; Hu et al., 2002;

Mills et Yang, 2003; Alavanja et *al.*, 2004; McCauley et *al.*, 2006; Van Maele-Fabry et *al.*, 2006; Provost et *al.*, 2007 ; Van Maele-Fabry et *al.*, 2008).

Plusieurs études ont mis en évidence des atteintes neurologiques, ainsi un risque accru de la maladie de Parkinson associé à l'exposition des insecticides ou des herbicides a été montré et ce risque serait plus élevé en cas d'exposition aux organochlorés, organophosphorés ou carbamates (Gorell et *al.*, 1998; McCormack et *al.*, 2002). Baldi et *al.* (2003) ont montré, dans une étude réalisée en France, que l'exposition professionnelle à un pesticide a été associée à deux fois plus de risque de développer la maladie d'Alzheimer. Elle a également été associée à un dysfonctionnement cognitif léger et à un risque de démence chez les parkinsoniens (Bosma et *al.*, 2000).

En cas d'exposition aiguë, les pesticides sont responsables de près de trois millions de cas d'empoisonnements graves et de 220 000 décès chaque année dans le monde (WHO, 1992).

L'ensemble de la population peut être exposé aux pesticides lors des usages domestiques mais surtout à des résidus de ces pesticides au travers de son environnement (eau, air, particules en suspension, poussières) et de son alimentation. Les experts de l'OMS indiquent que la contamination des aliments par les pesticides est la voie d'exposition de loin la plus importante. Les évaluations de risque attribuent 90% de l'exposition à l'alimentation contre 10% à l'eau (Merhi, 2008).

L'exposition chronique de la population aux pesticides est liée aux divers troubles neuro-comportementaux (Baldi et *al.*, 2001) et neuro-dégénératifs (Baldi et *al.*, 2003) (tels que la maladie de Parkinson et la maladie d'Alzheimer) mais également aux troubles du système nerveux périphérique (troubles neuro-moteurs et neuro-sensoriels) (Stokes et *al.*, 1995; Cole et *al.*, 1998). D'autres études ont montré un lien entre l'exposition environnementale aux pesticides et le risque de cancers hormono-dépendants tel que le cancer du sein (Cohn, 2011).

Certains pesticides sont identifiés comme perturbateurs endocriniens. Ils agissent en interférant avec les hormones naturelles à cause de leur potentiel de liaison élevée avec les récepteurs oestrogéniques et androgéniques (Tabb et Blumberg, 2006). Ils peuvent aussi interférer dans la synthèse, le métabolisme et l'élimination de ces hormones entraînant une diminution de leur concentration, c'est le cas de la cyhalothrine et le fipronil qui peuvent inhiber la production d'hormones thyroïdiennes (Sugiyama et *al.*, 2005). Ils peuvent également affecter la spermatogénèse réduisant la fertilité masculine (Roeleveld et Bretveld, 2008).

L'exposition de l'enfant aux pesticides peut avoir lieu très tôt, *in utero* via le placenta suite à l'exposition de la mère (Saunders et *al.*, 2004), mais également après la naissance, soit directement par exposition aux contaminations domestiques (pesticides utilisés dans la maison ou le jardin ou habiter dans une zone agricole) ou via le lait maternel (Jurewicz et *al.*, 2006) et l'alimentation (Jurewicz et *al.*, 2006), soit indirectement pour les enfants de parents professionnellement exposés (ex : agriculteurs). Il est à noter que l'alimentation a été montrée comme une source d'exposition majeure des enfants aux pesticides organophosphorés (Lu et *al.*, 2006; Lu et *al.*, 2008).

Chez les enfants, les pesticides perturbateurs endocriniens sont susceptibles de causer des anomalies du développement : faible poids à la naissance, mort fœtale, cancers chez l'enfant, cryptorchidie, hypospadias.(Carbone et *al.*, 2006). Une autre étude effectuée par Merhi (2008) a montré qu'une exposition aux pesticides est liée à une augmentation de 10% du risque de développer des cancers chez l'enfant. Les résultats montrent une augmentation très importante des leucémies, des lymphomes non hodgkiniens, et des sarcomes d'Ewing. Pour l'ensemble des cancers, la période d'exposition « prénatale » semblerait la plus critique dans le sens où elle a présenté une augmentation de 36% de tous les cancers (Merhi, 2008).

#### **IV. Exposition aux résidus de pesticides à travers l'alimentation et évaluation du risque**

Les résidus de pesticides sont devenus le souci permanent de la communauté scientifique et des organisations de santé publique à travers le monde. Afin de garantir la sécurité du consommateur, des législations internationales, communautaires et nationales très strictes ont été mises en place. La surveillance des résidus de pesticide est un outil clé pour assurer la conformité avec la réglementation et contrôler le respect des Bonnes Pratiques Agricoles (Picóet *al.*, 2004). Résidu toxique signifie évidemment tout résidu pouvant avoir une importance sur le plan toxicologique dans la marge des doses résiduelles; il n'y a pas de composé toxique mais plutôt des doses toxiques (Abhauer, 1991). Pour cela, de nombreuses méthodes hautement sophistiquées ont été mises au point pour détecter, identifier et mesurer les multi-résidus contaminant des matrices de différentes natures (Juhász et Naidu, 2001 ; Young et *al.*, 2001 ; Fussel et *al.*, 2002 ; Cliff et *al.*, 2003; Baril et *al.*, 2005).

#### **IV-1 Résidus de pesticides**

Selon le Codex Alimentarius (Commission du Codex Alimentarius, 1994), un résidu de pesticide est toute substance (dérivé, métabolite, impureté...) présente dans les aliments, les produits agricoles ou les aliments pour animaux par suite de l'utilisation d'un pesticide.

En effet, après application, les produits phytosanitaires évoluent quantitativement et qualitativement au cours du temps. La quantité de substances actives ou de ses produits de transformation présente dans le végétal à la récolte constitue le résidu. Son importance dépend tout d'abord de la nature du produit utilisé mais aussi d'un certain nombre de conditions extérieures comme le climat, les conditions d'utilisation, la dose et, plus particulièrement, le délai avant récolte (Fillatre, 2011).

#### **IV-2 Limite Maximale du Résidu (LMR)**

La LMR représente la limite maximale de résidus qui devrait se présenter dans un produit végétal suite à l'application d'un pesticide conformément aux bonnes pratiques agricoles (BPA) et c'est donc, la concentration en résidus la plus élevée légalement acceptable pour que les denrées alimentaires restent commercialisables, elle s'exprime en milligramme de résidus par kilogramme de produit alimentaire (Cluzeau et al, 2000).

Les bonnes pratiques agricoles pour une substance active et une culture donnée, correspondent à la pratique qui conduit à une concentration en résidu inférieure à la LMR. Elle correspond, en général :

- ✓ au respect du délai avant récolte,
- ✓ au respect de la dose par hectare indiquée par le fabricant,
- ✓ au respect au nombre d'applications par saison.

De ce fait, la LMR apparaît comme une norme agronomique, qui reflète une utilisation de la substance active conforme à une bonne pratique agricole et non pas une norme toxicologique. Un dépassement de la LMR doit avant tout être interprété comme un non-respect d'une pratique agricole (en général un non-respect du délai avant récolte).

### **IV-3 Valeurs toxicologiques de références**

#### **IV.3.1 Dose journalière admissible (DJA)**

C'est la quantité d'une substance chimique présente dans l'alimentation, qui peut être ingérée quotidiennement par le consommateur tout au long de sa vie sans effets néfastes pour sa santé. Elle est calculée, sur la base d'études toxicologiques, à partir d'une dose sans effet néfaste (NOAEL, No Observed Adverse Effect Level) observée chez l'animal, divisée par un facteur de sécurité tenant compte de la variabilité intra-individuelle, de la variabilité inter-espèce, de l'incertitude liée aux protocoles expérimentaux et si nécessaire, de la nature des effets de la substance. Si elles sont disponibles, les données d'études épidémiologiques réalisées chez l'homme peuvent également être utilisées (Nougadère, 2015). Les DJA sont fixées par les instances d'évaluation scientifique au niveau international (JMPR : Comité d'experts FAO/OMS sur les résidus de pesticides (Joint FAO/WHO Meetings on Pesticide Residues), communautaire (EFSA : European Food Safety Authority) voire national. La DJA est utilisée pour l'évaluation des additifs alimentaires, des résidus de pesticides et des antiparasitaires vétérinaires susceptibles d'être présents dans les aliments. Elle est exprimée en milligrammes de substance par kilogramme de poids corporel et par jour (mg/kg pc/j).

#### **IV.3.2 Dose de référence aigue (ARfD)**

Elle désigne la quantité maximum de substance active (exprimée en mg de substance active par kg de poids corporel) qui peut être ingérée par le consommateur pendant une journée ou moins, dans la nourriture ou l'eau de boisson, sans effet dangereux pour sa santé. Elle est calculée à partir d'une dose sans effet observé (NOAEL) et d'un facteur de sécurité. La NOAEL choisie pour le calcul est issue de l'étude la plus appropriée sur une espèce animale sensible et représentative. Le facteur de sécurité tient compte de la variabilité intra et inter-espèce et de la nature des effets de la substance.

#### **III.4 Méthode d'évaluation du risque de l'exposition alimentaire**

Le consommateur est exposé aux pesticides à travers des résidus qui se retrouvent dans les denrées alimentaires primaires, dérivées ou transformées; ces résidus constituent le passif des traitements des productions végétales par les produits phytosanitaires. Le vecteur alimentaire

constitue l'essentiel de l'exposition du consommateur, l'exposition non alimentaire ne représente qu'une petite partie de l'exposition totale.

Les risques pour le consommateur sont très difficiles à évaluer car il s'agit –sauf accidents- de très faibles doses ingérées de façon quasi-quotidienne pendant une durée très longue et les troubles qu'ils seraient susceptibles de provoquer sont parfois minimes et non pris en compte, de sorte qu'il est très difficile voire impossible de faire le lien de cause à effet ; c'est essentiellement pour cette raison et pour d'autres déjà évoquées à propos de l'exposition des opérateurs, que les enquêtes de nature épidémiologique sont très difficiles à mettre en place et sont donc extrêmement rares.

#### **III.4.1 Evaluation de l'exposition aux résidus à long terme (risque chronique)**

Pour une substance active, les évaluations ont pour principe de vérifier que les quantités de résidus qu'un individu est susceptible de retrouver quotidiennement dans son alimentation ne dépassent pas les normes de référence toxicologique que sont la dose journalière admissible (DJA) et la dose de référence aigüe (ARfD).

L'exposition à long terme théorique d'un consommateur à un pesticide est évaluée par le calcul d'un Apport Journalier Maximum Théorique (AJMT) qui permet de vérifier que la quantité potentiellement ingérée chaque jour par un consommateur est inférieure à la DJA.

L'AJMT calculé en faisant la somme des consommations moyennes individuelles journalières multipliées par les LMRs ; il peut être résumé par l'équation suivante :

$$AJMT (mg / kg / j) = \frac{\sum (Consommation\ moyenne\ journalière \times LMR_{produit\ A})}{(Poids\ Corporel)}$$

Ce calcul est clairement maximaliste car il est basé sur l'hypothèse que tous les aliments présentent des teneurs en résidus équivalentes aux LMRs. En réalité, il faut considérer que seul un faible pourcentage des aliments affiche de telles teneurs. En 2008, selon l'EFSA (European Food Safety Authority), 3,5 % des 70 000 échantillons analysés sur environ 200 types d'aliments excédaient les LMRs, contre 4,2 % en 2007 (EFSA, 2010).

Ce calcul admet également que la totalité de la culture est traitée et qu'il n'y a pas de facteurs de réduction liés aux procédés ménagers ou industriels lors des préparations des aliments. Si ces études aboutissent à des résultats très éloignés de la réalité, elles donnent quand même des indices permettant de dégager des priorités en matière de sécurité alimentaire et de santé publique (Nougadère, 2015).

Depuis peu, des enquêtes prenant en compte des données réelles issues de dosage de pesticides dans les denrées se mettent en place et donnent une image plus proche de la réalité. Dans ce cas l'exposition à long terme est évaluée par le calcul de l'Apport Journalier Estimé (AJE).

L'AJE est déterminé en considérant que l'ensemble des denrées consommées quotidiennement est contaminé au niveau moyen observé après des résultats de quantification de résidus de pesticide, il est calculé selon cette formule (Nougadère et al., 2014)

$$\mathbf{AJE} = \sum (\mathbf{RLi} \times \mathbf{Fi})/\mathbf{pc}$$

RLi = la concentration moyenne en résidu dans une denrée donnée(mg/kg)

Fi = la consommation moyenne journalière de cette denrée par personne(kg/jour)

pc= le poids corporel de l'individu (kg)

### **III.4.2 Evaluation de l'exposition aux résidus à court terme (risque aigu)**

Pour les molécules présentant un effet toxique immédiat (ex : pesticide anti cholinestérasique), il est nécessaire de compléter l'évaluation à long terme par une évaluation de l'exposition au risque aigu. Dans son principe, il s'agit de vérifier que la quantité de résidus ingérée au cours d'un repas ou d'une journée est inférieure à l'ARfD.

Cette évaluation se fait par le calcul de l'Apport Court Terme Estimatif International(ACTEI) qui prend en compte le niveau de consommation non plus moyen, comme dans le cas de l'AJMT, mais extrême au percentile 97,5, ainsi qu'un facteur de variabilité  $v$  qui tient compte de l'hétérogénéité liée à l'échantillonnage.

$$ACTEI = \frac{U \times HR \times v + [(C^{97,5} - U) \times HR]}{\text{Poids Corporel}}$$

HR : Niveau contamination le plus élevé

$v$  : Facteur de variabilité ou d'hétérogénéité

U : Poids d'une unité de référence de l'aliment

C = Large Portion soit le 97,5ème centile de consommation

L'idée derrière le calcul ACTEI est que les niveaux de résidus peuvent être très variables dans un seul lot d'un produit alimentaire issu de la même ferme avec les mêmes traitements de pesticides. Les unités individuelles d'un fruit ou d'un légume peuvent avoir un niveau de résidus supérieur ou inférieur à la moyenne du lot. En plus de la variabilité du niveau de résidus, la consommation par personne peut également être tout à fait différente de jour en jour. Le calcul ACTEI suppose que le jour de forte consommation correspond au lot à résidus élevés et que le fruit ou le légume a un résidu « n » fois supérieur à la moyenne du lot (n correspond au facteur de variabilité  $v$ ). Si plus d'une unité est consommée, on suppose que les unités restantes contiennent un résidu égal à la moyenne du lot (FAO, 2016).

## **DEUXIEME PARTIE : Matériels et méthodes**

## **Introduction**

Les résidus de pesticides dans les aliments ont reçu une grande attention de fait qu'ils constituent un important élément dans la sécurité alimentaire, par conséquent, les législations nationales et internationales sont devenues plus strictes quant au respect de LMRs. La surveillance des niveaux de résidus dans les aliments exige des méthodes d'analyses fiables.

Néanmoins, les pesticides sont, en général, présents à des concentrations très faibles dans l'environnement et dans les aliments (Ntow, 2001 ; Kishimba *et al.*, 2004). Leur nombre est élevé, et ils sont de nature physicochimique différente. La recherche et la quantification de leurs résidus constituent un défi permanent et exige la mise en œuvre de méthodes d'analyse multi résidus très sensibles et fiables (LeDoux, 2011). Plusieurs méthodes d'analyses existent et leur choix dépend de la nature des pesticides étudiés et des matrices ciblées. Cette partie du document décrit le processus du choix des méthodes analytiques mises en œuvre, ainsi que les protocoles expérimentaux.

### **I- Synthèse de la littérature sur les procédures analytiques appliquées à la détermination des molécules**

#### **I-1 Préparation de l'échantillon**

L'analyse des résidus de pesticides dans le domaine alimentaire consiste en une préparation d'échantillon et une détermination instrumentale. Malgré que les instruments analytiques aient été développés depuis longtemps, les bruits de fonds des détecteurs, les limites de détections et la quantification finale sont souvent influencés par les interférences de la matrice (Hajslova et Zrostlíkova, 2003 ; Zollner *et al.*, 2003). Ainsi la préparation de l'échantillon est l'étape critique pour une analyse efficace et précise des traces de résidus de pesticides (Ferrer *et al.*, 2005). Le but de la préparation de l'échantillon est d'isoler des quantités infimes de l'analyte à partir d'une large quantité de matrices complexes et d'éliminer les interférences de la matrice alimentaire dans la mesure du possible.

Le processus de la préparation de l'échantillon inclut typiquement l'échantillonnage/homogénéisation, l'extraction, la purification. Les méthodes d'extraction traditionnelles, spécialement l'extraction liquide-liquide a été largement utilisée dans l'analyse des résidus de pesticides ; toutefois, ces méthodes sont laborieuses, et consomment beaucoup de temps, de solvants et sont sujettes à des pertes d'analytes. Ainsi de nouvelles méthodes d'extraction et de purification sont introduites dans le domaine d'analyses des résidus de pesticides dans les aliments (Zhang et *al.*, 2012). Il s'agit de l'extraction par les fluides supercritiques (SFE), l'extraction en solvant chaud pressurisé(PLE), l'extraction assistée par micro-onde (MAE), l'extraction assistée par ultrason (UAE), l'extraction en phase solide (SPE), la micro-extraction en phase solide (SPME), la micro-extraction en phase liquide (LPME) et la QuEChERS,....etc.

Pour la préparation et l'extraction des échantillons de fruits et légumes, ainsi que les échantillons de céréale, nous avons opté pour la méthode QuEChERS qui offre plusieurs avantages tels que l'efficacité, la fiabilité, la facilité, la simplicité, sans oublier son avantage économique.

La méthode QuEChERS (acronyme : Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) est devenue la technique la plus utilisée dans le domaine de l'extraction des résidus de pesticide dans les légumes et fruits. Le tableau II.1 illustre quelques exemples d'utilisation de cette méthode pour l'analyse des résidus dans les fruits et légumes. Cette méthode a été développée en 2003 par Anastassiades et *al.*, et sa mise en œuvre simple se fait en deux courtes étapes d'extraction et de purification. Elle a comme principaux avantages de simplifier sensiblement le travail de préparation des échantillons au laboratoire et de diminuer l'utilisation de solvants et de verrerie. Son coût est faible et elle génère de faibles quantités de déchets contrairement aux autres techniques classiques. De plus, elle se prête au dosage multi-résidus. Toutes ces considérations ont été à la base du choix de la méthode QuEChERS pour l'extraction des pesticides au cours de ce travail. Cette méthode comporte quelques étapes :

- Une extraction solide/liquide par l'utilisation d'acétonitrile (ACN) et une agitation manuelle durant 1 minute. L'acétonitrile permet d'extraire une large gamme de pesticides et il est miscible avec l'eau (La teneur en eau de la plupart des fruits est dans la plage de 80 à 95%) ce qui donne une bonne pénétration dans la fraction

aqueuse d'échantillons, permettant également une séparation relativement facile dans les étapes ultérieures.

- Un ajout de sels pour favoriser la séparation des phases et le transfert des pesticides vers la phase organique, les sels utilisés dans la version originale de la méthode QuEChERS sont le NaCl et MgSO<sub>4</sub> anhydre. D'autres sels sont utilisés dans les versions modifiées il s'agit principalement de citrate di sodique et tri sodique dans la version citrate tamponnée (méthode standardisée CENEN 15662, développée par Anastassiades et *al.*, CEN, 2008) et acétate de sodium dans la version acétate tamponnée (Méthode 2007.01 développée par Lehotay en 2007)
- Une purification sur phase solide dispersée. Dans le cas des pesticides dans les végétaux, elle est composée d'un mélange de plusieurs phases : support silice greffée d'octadécyl (C18) et d'un mélange d'amines primaires et secondaires (PSA)

Il faut signaler que la méthode QuEChERS a été développée la première fois pour la recherche des résidus de pesticides dans les fruits et légumes (Anastassiades et *al.*, 2003) où la teneur en eau est élevée, cependant plusieurs auteurs ont utilisé cette méthode sur d'autre matrice possédant une teneur faible en eau telle que les céréales, le tableau II.2 résume quelques exemples d'utilisation de cette méthode pour l'analyse des résidus dans les céréales. Pour les échantillons secs tels que les céréales, il faut ajouter de l'eau et donner assez de temps (1 h d'agitation) pour gonfler la matrice et permettre au solvant d'avoir un meilleur accès à l'échantillon d'une part, et d'une autre part permettre le processus de séparation entre les phases aqueuse et organique lors de l'addition des sels (Lehotay, 2011).

Tableau II.1 Exemples d'application de la méthode QuEChERS à l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes

Pesticides	Matrices	Extraction	Purification	Détermination de pesticides	Taux de recouvrement	Références
229 pesticides	Laitue et orange	15 mL ACN 6 g MgSO <sub>4</sub> , 1.5 g NaCl	1.8 g MgSO <sub>4</sub> , 300 mg PSA	HPLC-MS/MS GC-MS	70-120	Lehotay et al, 2005
43 pesticides	Pomme, citron, laitue	10 mL ACN 5% HOAc (v/v) 7.5 g ammonium formate	150 mg MgSO <sub>4</sub> , 50mg PSA, 50 mg C18, 7.5 mg GCB	LP-GC-MS/MS	90-110	Gonzalez-Curbelo et al, 2014
27 pesticides	raisin	10 mL MeCN, 4 g MgSO <sub>4</sub> + 1 g NaCl	MgSO <sub>4</sub> :150mg PSA:50 mg C18: 50 mg	LP-GC/MS	70-120%	Cunha et al., 2009
104 pesticides	Olives	10 mL MeCN, 4 g MgSO <sub>4</sub> + 1 g NaCl;	MgSO <sub>4</sub> :750mg PSA:250 mg C18:250 mg GCB: 250mg	LC-MS/MS	70-120%	Gilbert-López et al, 2010
212 pesticides	Matrice végétales	10 mL MeCN, 4 g MgSO <sub>4</sub> + 1 g NaCl.	/	UHPLC – TOF/MS	70-120%	Lacina et al, 2010
32 pesticides	Fruits et légumes	10 mL MeCN, 4 g MgSO <sub>4</sub> + 1 g NaCl.	MgSO <sub>4</sub> :150mg PSA:50 mg C18: 50 mg	LC-MS/MS GC-MS	88 - 102%	Lehotay et al, 2010
150 pesticides	Fruits et légumes	15 mL MeCN + 0.15 mL HAc(1%), 6g MgSO <sub>4</sub> + 1.5 g NaAc	MgSO <sub>4</sub> :150mg PSA:50 mg C18:50 mg GCB: 7.5mg	LP-GC/TOFMS	70-120%	Koesukwivat et al, 2010
14 Pesticides Organochlorés	Fruits	10 mL MeCN, 1 g Na <sub>3</sub> Citrate dihydrate + 0.5 g Na <sub>2</sub> HCitrate sesquihydrate + 1.0 g NaCl + 4.0 g MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> :900mg PSA:150 mg	GC-MS	70-120%	Ciešlik et al, 2011
11 pesticides	Bananes	10 mL MeCN, 1 g Na <sub>3</sub> Citrate dihydrate + 0.5 g Na <sub>2</sub> HCitrate sesquihydrate + 1 g NaCl + 4 g MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> :750mg PSA:125 mg	GC-NPD	67-118%	Hernández-Borges et al, 2009
215 pesticides	Légumes	10 mL MeCN, 4 g MgSO <sub>4</sub> + 1 g NaCl.	MgSO <sub>4</sub> :150mg PSA:50 mg C18: 50 mg	LC-MS/MS GC-MS/MS	70-120%	Alla et al, 2015

Tableau II.2 Exemples d'application de la méthode QuEChERS à l'analyse des résidus de pesticides dans les céréales et ses dérivés

Pesticides	Matrices	Extraction	Purification	Détermination de pesticides	Taux de recouvrement	Références
<b>16 pesticides organophosphoré</b>	Aliment bébé à base de riz; avoine	10mlACN, 4 g MgSO <sub>4</sub> , 1 g NaCl	MgSO <sub>4</sub> :150mg PSA: 50 mg	HPLC-MS/MS, UHPLC-MS/MS	93–119%	Leandro et al , 2006
<b>109 pesticides multi-classes</b>	Riz	12 mL eau, 10 mL ACN (HOAc 0.5%)	MgSO <sub>4</sub> :150mg PSA: 25 mg GCB 10mg	GC-MS	80–115%	Nguyen et al, 2007
<b>122 pesticides multi-classes</b>	Blé, mais	10 mL eau, 15 mL ACN 4 g MgSO <sub>4</sub> , 1 g NaCl, 1 g trisodium citrate dihydrate, 0.5 g disodium hydrogen citrate sesquihydrate	MgSO <sub>4</sub> :100mg PSA: 17 mg C18 :7mg	GC-MS/MS	50–131%	Walorczyk, 2007
<b>80 pesticides multi-classes</b>	Farine de blé	10 mL eau 15 mL ACN 4 g MgSO <sub>4</sub> , 1 g NaCl, 1 g trisodium citrate dihydrate, 0.5 g disodium hydrogen citrate sesquihydrate	MgSO <sub>4</sub> :150mg PSA: 25 mg	GC-MS/MS, LC-MS/MS	91–118% for GC-MS/MS 69–126% for LC-MS/MS	Paya´ et al, 2007
<b>52 pesticides multi-classes</b>	Céréales pour bébé	10 mL ACN (HOAc 1%) 4 g MgSO <sub>4</sub> , 1.66 g NaOAc	MgSO <sub>4</sub> :150mg PSA: 50 mg	UHPLC-MS/MS	73–124%	Leandro et al, 2007
<b>203 pesticides multi-classes</b>	Riz	5 mL eau, 10 mL ACN (HOAc 0.5%) 4 g MgSO <sub>4</sub> , 1 g NaCl	MgSO <sub>4</sub> :150mg PSA: 25 mg GCB 10mg	GC-MS	75–115%	Nguyen et al, 2008a
<b>144 pesticides multi-classes</b>	Blé	10 mL eau, 15 mL ACN 4 g MgSO <sub>4</sub> , 1 g NaCl, 1 g trisodium citrate dihydrate, 0.5 g disodium hydrogen citrate sesquihydrate	MgSO <sub>4</sub> :100mg PSA: 20 mg C18:75mg	GC-MS/MS	42–114%	Walorczyk, 2008
<b>136 pesticides multi-classes</b>	Farine de maïs	7.5 mL eau, 10 mL ACN (HOAc 1%) 4 g MgSO <sub>4</sub> , 1 g NaOAc	/	LC –MS /MS	70–120%	Mol et al ,2008
<b>99 pesticides multi-classes</b>	Riz	5 mL eau, 20 mL ACN 4 g MgSO <sub>4</sub> , 1 g NaCl	PSA: 50 mg C18:50mg	LC-MS/MS	70–120%	Takatori et al , 2008
<b>199 pesticides multi-classes</b>	Riz, blé, avoine, maïs	10 mL eau (15 mL Pour e riz), 15 mL ACN 4 g MgSO <sub>4</sub> , 1 g NaCl	MgSO <sub>4</sub> :150mg PSA: 150 mg C18:50mg	GC-MS, UHPLC-MS/MS	51–131%	Mastovska et al, 2010
<b>Simeconazole (Énantiomères)</b>	Riz et blé	10 mL eau, 20 mL ACN 4 g MgSO <sub>4</sub> , 1 g NaCl	PSA: 50 mg C18:50mg	GC-MS/MS	90-99%	Li et al, 2011
<b>292 pesticides multi-classes</b>	Céréales	10 mL eau, 15 mL ACN 4 g MgSO <sub>4</sub> , 1 g NaCl,	MgSO <sub>4</sub> :100mg PSA: 20 mg C18:75mg	LC-MS /MS	70-120%	Malinowska et al, 2015

## I-2 Détermination des pesticides

Une fois le processus d'extraction terminé, l'étape suivante est celle de l'analyse consistant à séparer, à identifier et à doser les substances isolées. Selon la nature des pesticides étudiés, deux techniques analytiques de séparation sont généralement employées pour leur identification et leur quantification : la chromatographie en phase gazeuse (GC) et la chromatographie en phase liquide. Ces techniques peuvent être couplées à des détecteurs spécifiques ou universels.

La spectrométrie de masse (MS) a été couplée à la GC dans les instruments commerciaux au cours des années 1980, et ils ont été initialement utilisés pour des fins de confirmation qualitative dans les analyses de pesticides. Dans les années 1990, les caractéristiques de performance des instruments se sont améliorées au point que les limites de détection étaient suffisamment faibles pour que la GC-MS puisse être utilisée pour remplacer les détecteurs sélectifs de GC pour une analyse quantitative et qualitative et réduire le besoin d'injections multiples dans la GC. À la fin des années 1990, la GC-MS était devenue courante dans les laboratoires de surveillance, en particulier dans les pays développés (Gamon et *al.*, 2001; Nguyen et *al.*, 2008b ; Latif et *al.*, 2011).

La méthode QuEChERS a été conçue pour être utilisée avec la chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide couplée à une spectrométrie de masse : GC-MS ou LC-MS (Lehotay, 2011). Dans le cadre de notre travail, et vue les moyens disponibles au laboratoire, nous avons utilisé une GC couplée à une spectrométrie de masse.

Le principe de fonctionnement du spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur les molécules sortants de la colonne de la GC, le spectromètre de masse brise chaque molécule en fragments ionisés et détecte ces fragments en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ).

## **II. Procédures analytiques**

### **II.1 Collecte des échantillons**

#### **II.1.1 Echantillons de céréales**

Une quantité de 1kg de grains des céréales (blé dur, blé tendre, orge) est homogénéisée, un sous échantillon de 200g est moulu en farine homogène dans un moulin à café (Sayona, chine), puis le sous échantillon est conservé à froid (-20°C), les échantillons de grains des céréales ont été fournis principalement par l'office algérien interprofessionnel des céréales (OAIC).

Pour les échantillons de farine du blé tendre et de semoule du blé dur commerciaux, 1kg de chaque échantillon est homogénéisé puis un sous échantillon de 200g est prélevé et conservé à froid (-20°C). Les échantillons de semoule et de la farine ont été prélevés aléatoirement à partir des marchés et supermarchés situés dans les wilayas d'Alger, Blida et Boumerdès.

#### **II.1.2 Echantillons de fruits et légumes**

Les échantillons de fruits et légumes analysés sont prélevés directement à partir des marchés et hypermarchés situés à Alger, Blida et Boumerdès durant les années 2013 et 2014, les échantillons sont constitués de légumes issus de la production locale et de fruits d'origine locale et importée.

Une quantité de 1kg des parties comestibles de chaque échantillon est homogénéisée et broyée avec un mixeur de marque Robotcoupe (Ridgeland, USA). Puis un sous échantillon de 200 g est conservé à froid jusqu'à l'analyse.

### **II.2 Réactifs et solvants utilisés**

Les standards de pesticides de grande pureté ont été obtenus par : Dr Efenstorfer GmbH (Augsburg, Allemagne), ChemService (West Chester, USA) et Riedel de Haen (Seelze, Allemagne). Les standards de pesticides utilisés dans cette étude sont la deltaméthrine, la lambda-cyhalothrine, la cyperméthrine, le chlopyriphos, le métalaxyl, le benalaxyl, la simazine, la metribuzine, la tétraméthrine, l'oxyfluorène et le pyrimiphos méthyl (utilisé comme standard interne pour l'analyse des résidus dans les fruits et légumes). Le triphenylphosphate est utilisé comme standard interne pour l'analyse des résidus dans les céréales

Les solvants utilisés sont de grande pureté (Acétonitrile et méthanol grade HPLC), les réactifs utilisés sont le MgSO<sub>4</sub> anhydre et le NaCl de marque Sigma Aldrich (St. Louis, Etats-Unis). Pour la purification des SPE(solide phase extraction) dispersive ont été utilisés: des tubes de centrifugation en polypropylène de 12 ml contenant 1200 mg deMgSO<sub>4</sub> anhydre et 400 mg de PSA (Primary and Secondary Amine) pour la purification des céréales ou contenant 900mg de MgSO<sub>4</sub> anhydre et 150 mg de PSA pour la purification des fruits et légumes, de marque Supelco (Bellefonte, Etats-Unis).

Des solutions stock de pesticides (1000ng µl<sup>-1</sup>) ont été préparées dans le méthanol ou dans de l'acétonitrile et stockées à -20 ° C. Une solution de travail contenant le mélange des standards a été préparée (20 ng µl<sup>-1</sup>) dans de l'acétonitrile.

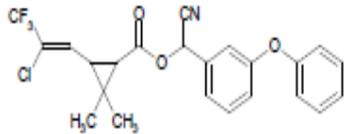
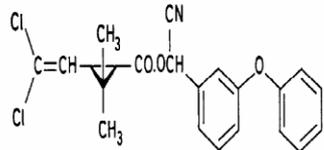
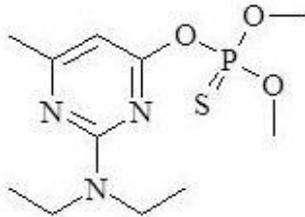
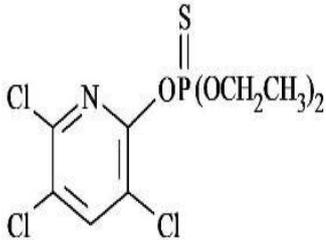
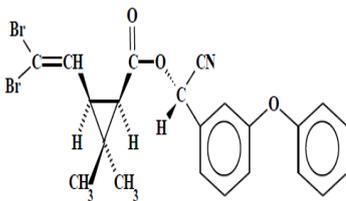
### **II.3 Molécules de pesticides recherchées**

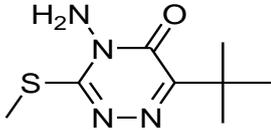
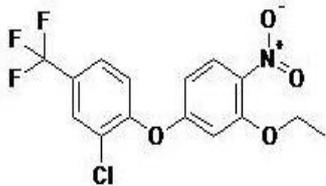
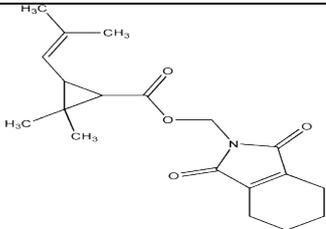
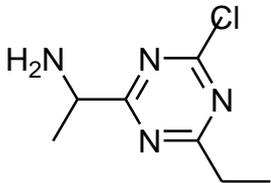
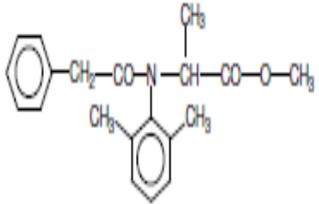
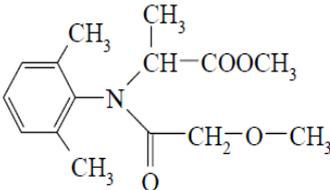
La détermination des pesticides les plus homologués sur les fruits, les légumes et les céréales en Algérie selon l'index phytosanitaire est effectuée ainsi que d'autres molécules qui peuvent être analysées par la GC MS.

Les pesticides retenus dans les échantillons de fruits et légumes sont au nombre de dix, parmi eux il y a cinq insecticides dont quatre pyrethrénoïdes (deltaméthrine, lambda-cyhalothrine, cyperméthrine, tetraméthrine) et un organophosphoré (chlorpyrifos), trois herbicides (metribuzine, simazine, oxyfluorène) et deux fongicides (bénalaxyl et métalaxyl).

Pour les échantillons de céréales, les pesticides recherchés sont ceux cités auparavant et un autre insecticide organophosphoré qui est le pyrimiphos méthyl. Le tableau II.3 résume quelques renseignements généraux sur les molécules étudiées.

Tableau II.3: Informations générales sur les pesticides recherchés

Nom de pesticide	Formule brute	Poids moléculaire	Famille chimique et utilisation	Formule développée
Lambda-Cyhalothrine	$C_{23}H_{19}ClF_3NO$	449.86	pyréthrianoïde/insecticide	
Cyperméthrine	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	4160.3	pyréthrianoïde/insecticide	
Pyrimiphos méthyl	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$	305.4	Organophosphoré/insecticide	
Chlorpyrifos	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	350.59	Organophosphoré/insecticide	
Deltaméthrine	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	505.21	pyréthrianoïde/insecticide	

Nom de pesticide	Formule brute	Poids moléculaire	Famille chimique et utilisation	Formule développée
Metribuzine	$C_8H_{14}N_4OS$	214.3	Triazinone/hebicide	
oxyfluorfe	$C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$	361.7	diphényl-éter/hebicide	
Tetramethrine	$C_{19}H_{25}NO_4$	331.41	pyréthrineoïde/insecticide	
Simazine	$C_7H_{12}ClN_5$	201.64	Triazines/ herbicide	
Benalaxyl	$C_{20}H_{23}NO_3$	325.4	Phénylamide/fongicide	
Metalaxyl	$C_{15}H_{21}NO_4$	279.3	Phénylamide/fongicide	

## II.4 Préparation des échantillons

### II.4.1 Extraction et purification des céréales

Pour l'extraction et la purification, la méthode QuEChERS (Anastassiades et *al.*, 2003) avec quelques modifications est utilisée.

Une quantité de  $5\text{g} \pm 0,01\text{ g}$  de la farine (de blé tendre, de blé dur ou d'orge) est mise dans des tubes de centrifugation de 50ml avec 15 ml d'eau ultra pure et 10 ml d'Acétonitrile (MeCN) puis les tubes sont laissés sous agitation permanente pendant une heure (1h).

Un mélange de sels constitué de 4 g de sulfate de magnésium anhydre ( $\text{MgSO}_4$ ) et 1 g Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) est ensuite ajouté; puis les tubes bien fermés sont agités tout de suite pendant 1 minute puis centrifugés à 2000 g pendant 6 min (Figure II.1).

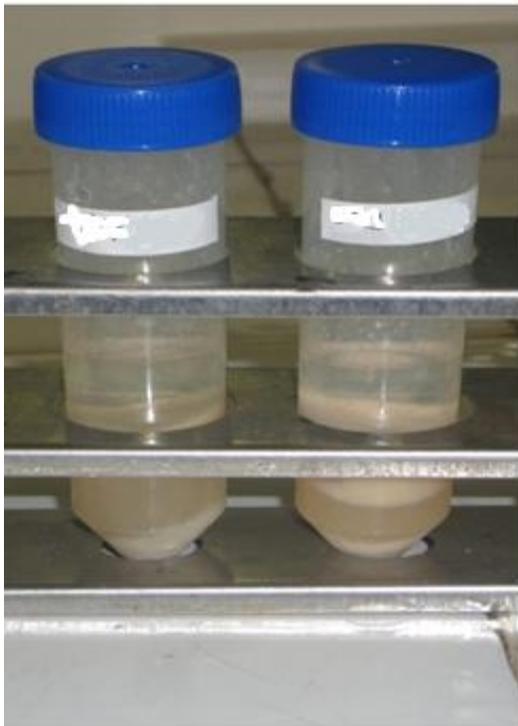


Figure II.1 : Aspect des échantillons après l'étape de l'extraction



Figure II.2 : Réactifs utilisés dans la purification

La principale modification effectuée sur la méthode de l'extraction est l'ajout de l'eau (15ml) et l'agitation pendant 1h, cette modification permet de gonfler la matrice et permet au solvant d'avoir un meilleur accès à l'échantillon.

Pour la purification, un volume de 6 ml de la couche supérieure est transféré dans des tubes de centrifugation de 12 ml contenant 400 mg de sorbant PSA et 1200 mg de  $\text{MgSO}_4$  anhydre

(Figure II.2). Après vortexage pendant 1 min et centrifugation pendant 6 min à 2000 g, 2 ml de l'extrait purifié sont prélevés et mis sous un courant de N<sub>2</sub> jusqu'à obtenir un volume de 0,5 ml.

#### II.4.2 Extraction et purification des fruits et légumes

Pour l'extraction et la purification, la méthode QuEChERS (Anastassiades et *al.* (2003) est également utilisée. Une quantité de 10g ± 0,01 g de l'échantillon broyé et homogénéisé est pesée dans des tubes de centrifugation en polypropylène de 50ml puis un volume de 10 ml de MeCN est ajouté. Le tube bien fermé est alors agité vigoureusement, et manuellement pendant 1 min. On ajoute ensuite le mélange de sels composé de 4 g de sulfate de magnésium anhydre et 1 g de chlorure de sodium. Le tube bien vissé est agité vigoureusement une deuxième fois pendant 1 min à l'aide d'un agitateur vortex puis centrifugé à 2000 g pendant 6 min (Figure II.3).



Figure II.3 :Aspect des échantillons suite à l'étape de l'extraction

Pour la purification, un volume de 4 ml de la couche supérieure est transféré dans des tubes de centrifugation de 12 ml contenant 150 mg de sorbant PSA et 900 mg de MgSO<sub>4</sub> anhydre. Après vortexage pendant 1 min et centrifugation pendant 6 min à 2000 g, 1,5 ml de l'extrait purifié sont prélevés et mis sous un courant doux d'azote gazeux jusqu'à obtenir un volume de 0,5 ml.

## II.5 Instrument d'analyse

L'analyse des échantillons est réalisée avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse de marque SHIMADZU GC-MS QP 5050A (Kyoto, Japan) piloté par ordinateur équipé d'un logiciel, GCMS Solution, permettant l'acquisition et l'exploitation des données.

La colonne utilisée est une colonne capillaire SE30 (50 m x 0.25mm x 0.25 $\mu$ m); Le gaz vecteur utilisé est hélium à un débit de 1 ml/min. la température d'injection est de 250°C, le volume injecté est de 1 $\mu$ l en mode Splitless.

Le programme thermique utilisé est le suivant : la température de départ est de 70°C maintenue pendant 3min ; puis augmentée à raison de 20°C/min jusqu'à 220°C ; cette température a été maintenue pendant 11min puis encore augmentée à raison de 8°C/min jusqu'à 282°C, pour être maintenue pendant 10 min. La période de Splitless est de 2min.

Le spectromètre de masse est utilisé en mode impact électronique (EI) où l'ionisation est provoquée par des collisions avec des électrons à 70 eV; l'intensité du filament est de 80 $\mu$ A. La ligne de transfert et la chambre d'ionisation sont maintenues à 250°C et la fenêtre de balayage de masse (m/z) est comprise entre 48 et 550.

## II.6 Optimisation des conditions analytiques

Avant de commencer l'analyse des résidus dans les échantillons, il est essentiel d'optimiser les conditions et les paramètres analytiques en utilisant une solution de pesticides dans le solvant d'injection, cette optimisation concerne notamment les paramètres de détection propres à chaque substance active en spectrométrie de masse et la séparation des pesticides en chromatographie gazeuse (El Mrabet, 2008).

Concernant l'optimisation de paramètre de détection, la première étape est d'avoir le spectre de masse pour chaque molécule de pesticide sous impact électronique à 70 eV, ce spectre est caractéristique de chaque molécule. Cette étape est réalisée en mode 'Scan'. On note le profil de distribution typique obtenu pour chaque matière active (El Mrabet, 2008). La figure II.4 représente l'exemple de profil de distribution de chlorpyrifos.

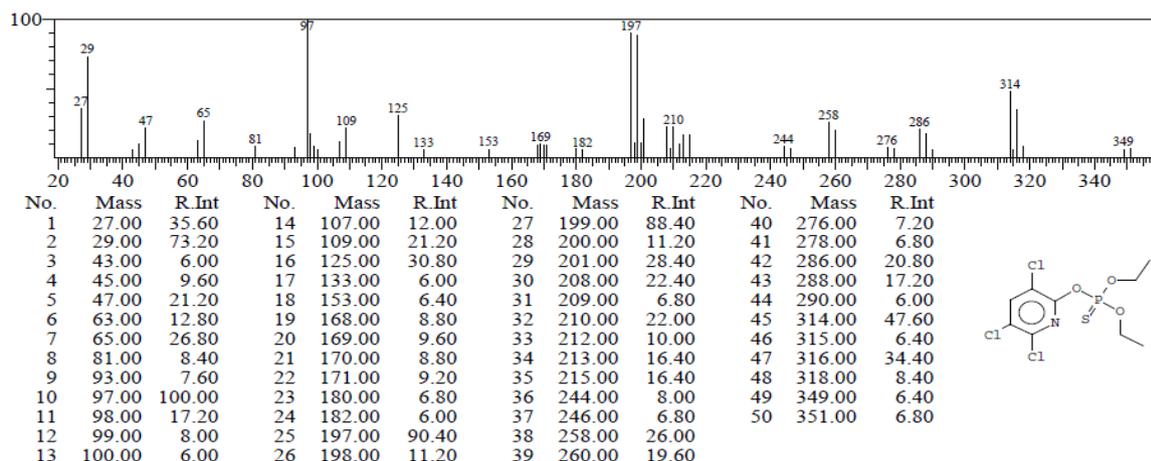


Figure II.4 : Spectre de masse de la molécule de Chlorpyrifos

L'ion majoritaire est l'ion (m/z 97) avec une intensité relative de 100% suivie de l'ion (m/z 197) et (m/z 199) avec des intensités relatives de 90,40 et 88,40% respectivement. On choisit parmi les ions majoritaire 2 à 4 ions qui vont servir après à la quantification en mode SIM (single ion monitoring) et aussi à la confirmation de l'identité de molécule pesticide (El Mrabet, 2008). Cette procédure a été réalisée pour toutes les molécules à rechercher.

La deuxième étape est l'optimisation des conditions chromatographiques afin d'avoir une bonne séparation. Durant cette étape, un programme thermique est choisi pour avoir la séparation avec un temps le plus court possible (Figure II.5). Le programme qui a permis d'avoir des bons résultats est celui indiqué dans la partie « Instrument d'analyse ». Cette étape a permis de définir le temps de rétention (tr) de chaque molécule pesticide (Figure II.6).

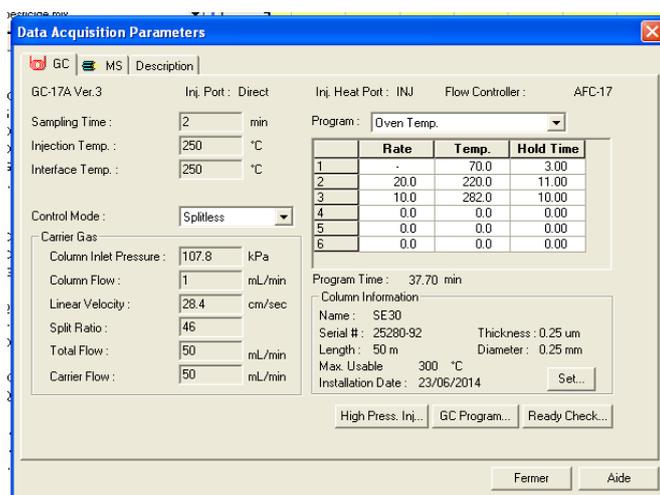


Figure II.5 : Programme thermique utilisé

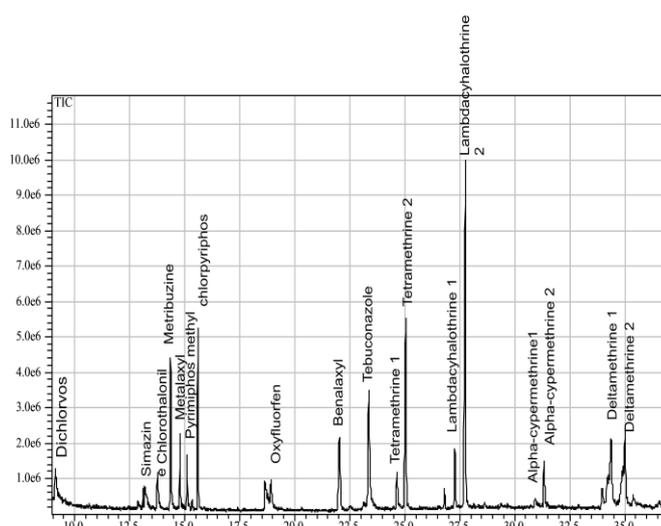


Figure II.6 : Chromatogramme des pesticides testés

Les paramètres de détection et de séparation définis dans les étapes précédentes vont permettre de créer une méthode d'acquisition capable d'analyser plusieurs pesticides à la fois. Dans le cadre de méthodes d'analyse multi-résidus comprenant un nombre important de pesticides, une méthode courante consiste à segmenter le temps d'analyse en plusieurs fenêtres d'acquisition en fonction du temps de rétention des analytes en mode SIM (Hiemstra et de Kok, 2007).

Sur la base des données précédentes, les fenêtres d'acquisitions en mode SIM ont été créées, le tableau II.4, résume les laps de temps des fenêtres d'acquisition (début et fin de l'acquisition), le temps de rétention et les ions utilisés en mode SIM pour chaque molécule pesticide étudiée. Des injections de mixture des 14 pesticides ont été réalisées en mode SIM, les allures des pics résultant ont été examinés, l'exemple de l'allure de pic du chlorpyrifos en mode SIM est illustré dans la figure II.7.

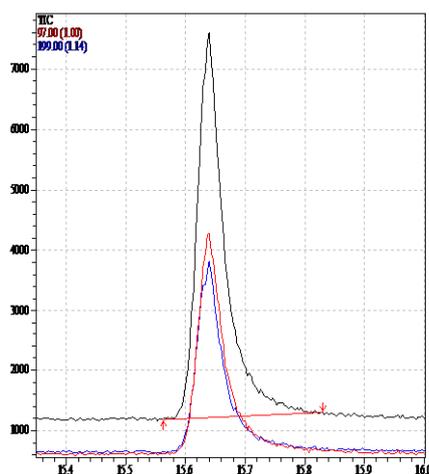


Figure II.7: Pic de chlorpyrifos en mode SIM

Après l'examen de tous les pics, deux pesticides ont été retirés de la liste des pesticides recherchés, il s'agit du dichlorvos et du chlorothalonil (Figure II.8).

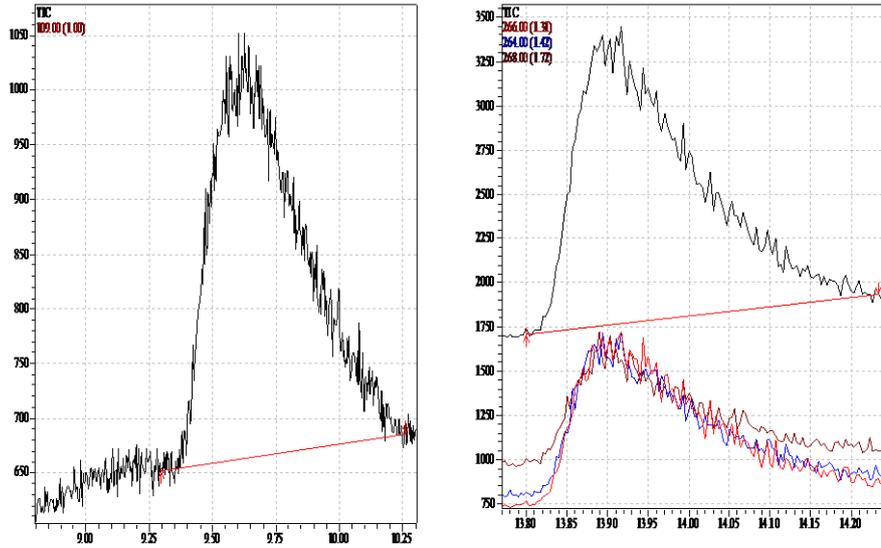


Figure II.8: Pics de chlorothalonil (à droite) et dichlorvos (à gauche)

Tableau II.4 : Temps de rétention et les masse utilisées pour la quantification en mode SIM pour chaque molécule pesticide

Pesticides	Début d'acquisition (min)	Fin d'acquisition (min)	Temps de rétention (min)	Masse 1 (m/z)	Masse2 (m/z)	Masse 3 (m/z)
Simazine	12.80	13.55	13.34	201	68	-
Metribuzine	14.15	14.58	14.44	198	-	-
Metalaxyl	14.58	14.90	14.70	77	132	206
Pirimiphosmethyl	14.90	15.40	15.12	290	305	125
Chlorpyrifos	15.40	16.00	15.65	97	199	-
Oxyfluorfen	18.40	19.10	18.87	252	300	-
Benalaxyl	21.60	22.40	21.94	148	206	325
Tetramethrine 1	24.50	25.50	24.87	164	123	-
Tetramethrine 2	24.50	25.50	25.18	164	123	-
Lambda-cyhalothrine1	27.10	28.0	27.28	181	197	-
Lambda-cyhalothrine 2	27.10	28.0	27.62	181	197	-
Alphacypermethrine 1	30.70	31.70	30.92	163	181	165
Alphacypermethrine 2	30.70	31.70	31.34	163	181	165
Deltamethrine1	34.25	35.50	34.37	181	253	-
Deltamethrine2	34.25	35.50	35.00	181	253	-

## II.7-Contrôle de la qualité et validation de la méthode

Le contrôle de la qualité de la méthode d'analyse est effectué pour les paramètres suivants: le taux récupération, la précision, la linéarité, la limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ).

L'évaluation du taux de recouvrement (ou récupération) est effectuée en utilisant un mélange de pesticides à des niveaux de fortification de 0,1 et 2,0 mg kg<sup>-1</sup>, avec cinq répétitions par niveau, dans une matrice sans pesticides (blé tendre, blé dur, orge, pomme, laitue, raisin et tomate).

La précision est calculée en termes de répétabilité, exprimée par le calcul de l'écart-type moyen (RSD) des cinq répétitions des deux niveaux de fortification. La linéarité est évaluée par l'établissement des courbes de calibration avec utilisation des extraits des matrices fortifiées (blé tendre, blé dur, orge, pomme, laitue, raisin et tomate) avec des solutions multistandards de 0,01, 0,05, 0,25, 1,0 et 2,0 mg kg<sup>-1</sup> et analysées en triplicat à chaque concentration.. Des équations de type  $y = ax + b$  où  $y$  est l'aire du pic de chaque étalon à une concentration donnée,  $x$  est la concentration de l'étalon testé. Le  $R^2$  est déterminé.

La limite de détection (LOD) se définit comme la plus petite quantité d'analyte pouvant être détectée. La LOD d'un appareil analytique correspond à un rapport signal sur bruit de fond  $S/N = 3$  alors que la limite de quantification (LOQ) se définit comme la plus petite quantité d'analyte pouvant être déterminée quantitativement. La LOQ d'un appareil analytique correspond à un rapport signal sur bruit  $S/N = 10$  (Diop, 2013). Pour faciliter l'interprétation des résultats, elle est assimilée, dans ce paragraphe, au point de gamme de concentration la plus basse pour lequel l'analyte a pu être quantifié ( $S/N \geq 10$ ).

Un témoin réactif est fréquemment injecté avec les séries des échantillons pour vérifier toute interférence due à une éventuelle contamination de l'appareil, des solvants ou des produits chimiques utilisés.

Pour la quantification, une courbe d'étalonnage matrice est utilisée pour tous les échantillons de blé tendre, de blé dur, d'orge, de pomme, de laitue, de raisin et de tomate afin de balayer les problèmes liés à l'effet matrice. Pour les autres échantillons une courbe d'étalonnage solvant est utilisée. Les valeurs trouvées entre LOD et LOQ sont fixées à une valeur égale à  $LOQ / 2$  alors que les valeurs inférieures à la LOD sont fixées à 0,00 mg Kg<sup>-1</sup>. La qualité des résultats est vérifiée dans chaque série d'expérience de deux façons. L'un consistait à utiliser un extrait vierge pour éliminer toute contamination pouvant résulter de l'extraction, de la purification, des instruments ou des produits chimiques et le second était de vérifier l'efficacité de l'extraction en mesurant le taux de récupération à 0,1 mg kg<sup>-1</sup> pour des témoins fortifiés.

Une étape de validation de la méthode était nécessaire, les performances en termes de taux de récupération, de précision, de linéarité, de limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) ont été définies. Pour la majorité des pesticides étudiés au départ, les taux de récupération se situaient entre 80% et 110%, avec des valeurs d'écart type moyen inférieures à 11% concernant la matrice céréale, et entre 76 et 105% avec des valeurs d'écart type moyen inférieures à 10% concernant la matrice fruits et légumes. Les limites de quantification sont comprises entre 0,005 et 0,05 mg kg<sup>-1</sup>. Une bonne linéarité est obtenue dans la plage de concentration de 0,01 à 2,0 mg kg<sup>-1</sup> avec des coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>) supérieurs à 0,985 (Tableau II.5, Tableau II.6). Durant cette étape une molécule est retirée de la liste des pesticides recherchés, il s'agit du tebuconazole à cause de son taux de récupération très variable.

Tableau II.5 : Taux de recouvrement, limites de détection et de quantification pour chaque molécule étudiée sur la matrice céréale

<b>Pesticide</b>	<b>Matrice</b>	<b>Limite de Détection (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Limite de quantification (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>recouvrement(%) (RSD %)</b>
Benalaxyl	blé	0.003	0.01	0.9918	101.4 (8.12)
	orge	0.006	0.02	0.9903	108.8 (9.82)
Chlorpyrifos	blé	0.001	0.005	0.9990	100.4 (5.22)
	orge	0.001	0.005	0.9992	105.0 (8.92)
Cypermethrine	blé	0.006	0.02	0.9931	89.40 (3.11)
	orge	0.003	0.01	0.9923	91.09 (8.87)
Deltamethrine	blé	0.006	0.02	0.9870	83.44 (9.11)
	orge	0.006	0.02	0.9882	80.87 (4.33)
Lambda-cyhalothrine	blé	0.001	0.005	0.9997	98.43 (3.92)
	orge	0.001	0.005	0.9999	97.53 (7.56)
Metalaxyl	blé	0.002	0.008	0.9933	109.55 (6.32)
	orge	0.003	0.01	0.9921	103.67 (2.22)
Metribuzine	blé	0.01	0.05	0.9911	90.9 (6.02)
	orge	0.005	0.02	0.9901	92.0 (2.71)
Oxyfluorfen	blé	0.01	0.05	0.9852	81.8 (10.3)
	orge	0.01	0.05	0.9861	80.1 (9.92)
Simazine	blé	0.005	0.02	0.9903	95.55 (8.89)
	orge	0.003	0.01	0.9893	96.82 (5.42)
Tetramethrine	blé	0.003	0.01	0.9952	98.7 (4.92)
	orge	0.003	0.01	0.9931	99.3 (8.51)
Pirimiphos methyl	Blé	0.001	0.005	0.9991	103.4 (9.62)
	orge	0.001	0.005	0.9995	108.0 (7.02)

Tableau II.6 : Taux de recouvrement, limites de détection et de quantification pour chaque molécule étudiée sur fruits et légumes

Pesticide	Matrice	Limite de detection(mg kg <sup>-1</sup> )	Limite de quantification (mg kg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Recouvrement (%)  (RSD %)
Benalaxyl	pomme	0.006	0.02	0.9951	90.4 (5.12)
	raisin	0.003	0.01	0.9943	92.0 (7.12)
	autres	0.005	0.015	0.9961	/
	laitue	0.008	0.025	0.9963	88.0 (3.61)
	tomate	0.01	0.025	0.9955	91.7 (2.31)
Chlorpyriphos	pomme	0.004	0,015	0.9993	100.1 (8.11)
	raisin	0.002	0.006	0.9996	105.0 (5.66)
	autres	0.005	0.015	1.0000	/
	laitue	0.005	0.015	0.9991	95.0 (6.18)
	tomate	0.008	0.02	0.9990	98.3 (7.11)
Cypermethrine	pomme	0.008	0.02	0.9911	94.0 (4.44)
	raisin	0.008	0.03	0.9923	90.5 (5.13)
	autres	0.008	0.03	0.9922	/
	laitue	0.009	0.04	0.9932	89.3 (1.93)
	tomate	0.01	0.04	0.9919	87.0 (2.41)
Deltamethrine	pomme	0.004	0.01	0.9901	88.1 (8.13)
	raisin	0.008	0.02	0.9917	86.2 (9.77)
	autres	0.009	0.025	0.9922	/
	laitue	0.01	0.03	0.9932	80.6 (6.55)
	tomate	0.005	0.015	0.9911	76.0 (9.33)
Lambda-cyhalothrine	pomme	0.0008	0.005	0.9981	102.0 (3.14)
	raisin	0.001	0.006	0.9992	101.6 (5.63)
	autres	0.0008	0.005	0.9991	/
	laitue	0.003	0.01	0.9972	95.9 (6.71)
	tomate	0.002	0.008	0.9983	93.1 (2.88)
Metalaxyl	pomme	0.003	0.01	0.9976	99.4 (5.53)
	raisin	0.001	0.008	0.9988	103.1 (5.75)
	autres	0.004	0.01	0.9991	/
	laitue	0.005	0.02	0.9967	95.2 (7.22)
	tomate	0.004	0.015	0.9978	97.6 (6.44)
Metribuzine	pomme	0.01	0.03	0.9910	90.5 (3.11)
	raisin	0.008	0.02	0.9922	91.1 (2.93)
	autres	0.01	0.03	0.9972	/
	laitue	0.01	0.04	0.9931	83.3 (4.76)
	tomate	0.01	0.04	0.9934	87.2 (3.27)
Oxyfluorfen	pomme	0.01	0.03	0.9907	90.0 (9.13)
	raisin	0.01	0.03	0.9919	87.6 (8.17)
	autres	0.01	0.03	0.9922	/
	laitue	0.02	0.05	0.9913	78.1 (6.17)
	tomate	0.02	0.04	0.9929	81.7 (7.11)
Simazine	pomme	0.008	0.025	0.9934	87.2 (6.66)
	raisin	0.005	0.02	0.9945	85.6 ( 7.21)
	autres	0.008	0.03	0.9955	/
	laitue	0.01	0.04	0.9939	80.0 (5.51)
	tomate	0.01	0.03	0.9937	84.9 (4.44)
Tetramethrine	pomme	0.0025	0.01	0.9966	104.1 (2.23)
	raisin	0.001	0.004	0.9976	100.5 (3.14)
	autres	0.0008	0.005	0.9978	/
	laitue	0.005	0.02	0.9979	95.4 (5.33)
	tomate	0.003	0.01	0.9983	90.0 (6.66)

## **II.8 Effet de la température sur la teneur en résidus de pyrimiphos méthyl dans le blé**

Deux échantillons de blé dur et deux échantillons de blé tendre sur lesquelles la présence de pyrimiphos méthyl est confirmée avec une concentration élevée sont étudiés.

Le traitement thermique consiste à faire griller  $100g \pm 0,1g$  de grain de blé dans un bécher en verre pyrex de 1L sur une flamme de bec bunsen avec agitation permanente. La durée de ce traitement est de 15 min. Pour la détermination de la teneur en résidu, ces échantillons sont ensuite traités et analysés avec la même méthode utilisée pour les céréales non traitées thermiquement.

Le but de ce traitement thermique est de mimer le procédé de préparation d'un plat traditionnel à base de blé dur, appelé localement « Rouina ».

## **II.9 -Evaluation de risque d'exposition**

### **II.9.1 Estimation de l'exposition chronique aux résidus de pesticides**

L'estimation de l'exposition alimentaire chronique, est faite par le calcul de l'AJE (Apport Journalier Estimé), de L'AJM (Apport Journalier Maximum) et de l'AJMT (Apport Journalier Maximum Théorique). Ces indicateurs sont standardisés au niveau international (WHO, 1997). L'AJE est déterminé en considérant que chaque denrée est contaminée avec une concentration moyenne estimée de résidus trouvés dans cette étude. L'AJM est estimé en prenant en considération que chaque denrée est contaminée à la plus grande concentration trouvée dans le cadre de cette étude.

La formule utilisée est la suivante :

$$AJE = \sum RLi \times Fi$$

$$AJM = \sum HRi \times Fi$$

Où;

HR<sub>i</sub> = la concentration la plus élevée en résidu dans une denrée donnée

RL<sub>i</sub> = la concentration moyenne en résidu dans une denrée donnée

Fi = la consommation moyenne journalière de cette denrée par personne

L'apport journalier est calculé pour une personne de poids corporelle de 60 kg et il est exprimé en pourcentage de la dose journalière acceptable (DJA).

### **II.9.2 Estimation de l'exposition aigue aux résidus de pesticides**

L'évaluation du risque d'exposition aigue se fait par le calcul d'ACTEI (Apport Court Terme Estimatif International). En effet, une exposition aigue peut se rencontrer si une personne consomme une grande quantité d'une denrée donnée contaminée avec une forte concentration d'un pesticide.

L'ACTEI est calculé selon les directives OMS (WHO, 2014). Selon la denrée alimentaire considérée, deux groupes peuvent être identifiés;

Groupe 1: C'est le cas simple où le résidu dans un échantillon composite reflète le niveau de résidus dans une portion-repas de la denrée. Le présent cas s'applique au produit dont le poids unitaire est <25 g.

$$\text{ACTEI} = (\text{LP} \times \text{HR}) \times \text{pc}^{-1}$$

Groupe 2 (sous-classé en 2a et 2b): La portion - repas, constituée d'une unité de fruit ou de légume unique, peut avoir un résidu plus élevé que le composite, c'est le cas lorsqu'un poids unitaire d'une denrée est  $\geq 25$  g.

Cas 2a: Le poids unitaire de la denrée brute (U) est inférieur au poids de la grande portion – repas (LP).

$$\text{ACTEI} = (\text{U} \times \text{HR} \times v + (\text{LP} - \text{U}) \times \text{HR}) \times \text{pc}^{-1}$$

Cas 2b: Le poids unitaire (U) est supérieur au poids de la grande portion – repas (LP) :

$$\text{ACTEI} = (\text{LP} \times \text{HR} \times v) \times \text{pc}^{-1}$$

Où:

LP: représente la plus grande portion – repas déclarée au 97,5<sup>ème</sup> percentile de mangeurs (kg de denrée/ jour),

HR la concentration en résidu la plus élevée ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),

pc: le poids corporel du consommateur (adulte = 60 kg, enfants = 15 kg)

U: poids unitaire de la partie comestible de fruit ou de légume (en Kg), et

v: le facteur de variabilité appliqué sur la denrée considérée,  $v = 7$  pour un poids unitaire compris entre 25 et 250 g,  $v = 5$  pour un poids unitaire > 250 g.

ACTEI est calculé pour la population adultes (poids corporel = 60 kg) et pour la population enfant (poids corporel = 15kg), et il est exprimé en pourcentage de la dose aiguë de référence (ARfD).

**TROISIEME PARTIE : Résidus de pesticides**  
**dans les céréales et évaluation du risque**

## **Introduction**

La céréaliculture occupe une place très importante dans l'économie agricole algérienne de part sa dimension spatiale et de sa prépondérance dans l'alimentation de la population. Ainsi, la consommation individuelle du blé (tendre et dur) est évaluée à environ 200 Kg/an. Donc l'algérien est parmi les plus grands consommateurs du blé dans le monde, La moyenne mondiale est estimée à 100 kg/habitant/an. L'écart important entre le niveau actuel de la consommation et celui de la production nationale conduit l'Algérie à importer de grosses quantités de céréales : 11 millions de tonnes en 2011, dont 68% de blé (Rastoin et Benabderrazik, 2014).

Afin de subvenir aux besoins croissants en grains, il est primordial d'améliorer la production nationale et ce par une intensification des cultures céréalières. La protection des cultures contre les maladies, les mauvaises herbes, les insectes ravageurs et tout autre bio-agresseur est donc devenue indispensable. Une des solutions permettant d'optimiser les rendements est l'utilisation des produits phytosanitaires, essentiellement des herbicides, des fongicides et des insecticides.

Malheureusement, cette pratique n'est pas sans risques ; en effet, ces pesticides engendrent des résidus qui s'accumulent dans les produits de consommation, et peuvent constituer un danger pour la santé du consommateur.

Le but de cette étude est la recherche de résidus de pesticides dans les grains de blé et d'orge importés et cultivés localement, dans la semoule de blé dur et la farine de blé tendre commerciales ; ainsi que l'évaluation du risque chronique lié à la consommation de ces résidus à travers l'alimentation.

### **III- Généralités sur les céréales et les pesticides homologués**

#### **I-1 Consommation des céréales en Algérie**

Les céréales constituent de loin la ressource alimentaire la plus importante au monde à la fois pour la consommation humaine et pour l'alimentation du bétail, elles représentent une part importante du régime alimentaire de beaucoup de gens.

En Algérie, les produits à base de céréales représentaient, en 2000, près de 25% des dépenses alimentaires des ménages. Le blé dur demeure la base de l'alimentation en Algérie (semoule et pâtes). On observe cependant une progression rapide du blé tendre (pain, biscuiterie) avec l'occidentalisation du modèle de consommation. L'orge est destinée principalement à l'alimentation animale. Les disponibilités en céréales (ou consommation apparente théorique) s'élevaient en 2009 à 230 kg par habitant en Algérie (dont 87% en blé) contre 206 en Tunisie et 175 au Maroc (Rastoin et Benabderrazik, 2014).

La consommation nationale des produits céréaliers est estimée à 80 millions de qx/an. Les céréales et leurs dérivés constituent l'épine dorsale du système alimentaire algérien, en fournissant plus de 60% de l'apport calorifique et 75 à 80% de l'apport protéique de la ration alimentaire (Djermoun, 2009).

#### **I-2 Production agricole des céréales en Algérie**

La production des céréales, jachère comprise, occupe environ 80% de la superficie agricole utile (SAU) du pays qui avoisine les 8,5 millions ha, La superficie emblavée annuellement en céréales est de l'ordre de 2,9 million d'ha (moyenne 2000-2012), pour une production moyenne de céréales (2008 à 2012) qui a légèrement dépassé 32 millions de quintaux (MADR, 2013a).

La culture de céréales en Algérie est marquée par une forte irrégularité, elle-même dépendante des aléas climatiques, la production céréalière qui avait enregistré des rendements record lors de la campagne 2008-2009 avec 61,2 millions de quintaux, n'a pu maintenir le rythme les années suivantes (Figure III.1). En effet, la production a chuté à 45 millions de quintaux lors de la campagne 2009-2010, à 42,45 millions de quintaux en 2010-2011, avant de remonter à 51,2 millions de quintaux en 2011-2012. Or, dans la mesure où la demande

nationale est estimée à quelque 80 millions de quintaux par an, et une demande toujours croissante, le recours à l'importation constituera encore l'alternative obligée (Rastoin et Benabderrazik, 2014).

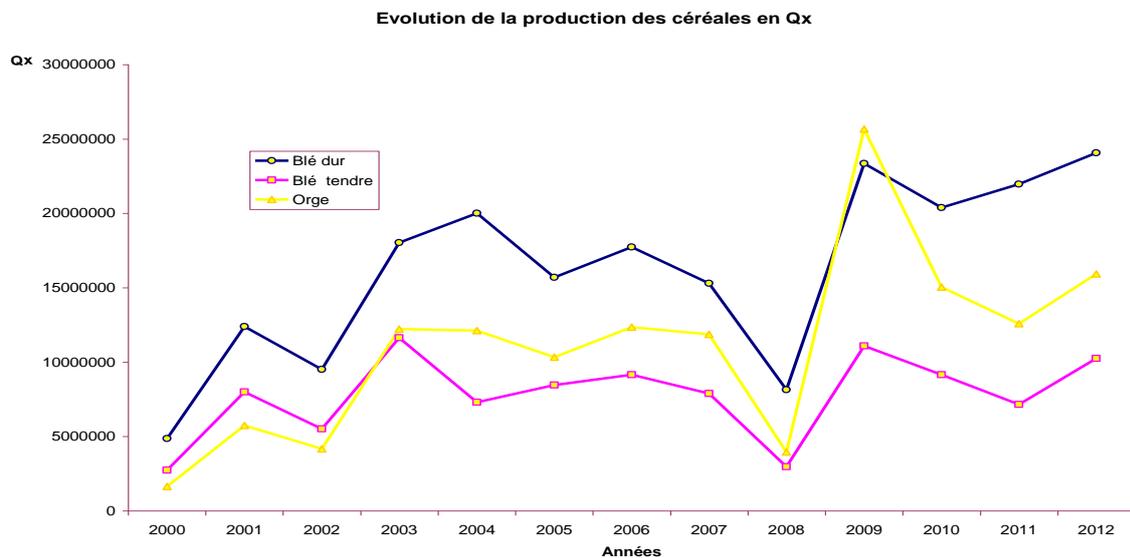


Figure III-1: Evolution de la production nationale de trois céréales (blé dur, blé tendre et orge) durant la période de 2000-2012 en Qx (Adapté du MADR, 2013a)

La stratégie du « Renouveau agricole et rural » lancée en 2010 vise à travers le quinquennat 2015-2019 une augmentation de la production de blé de 85%, avec, à l'horizon 2020, une quasi-autosuffisance en blé dur et une couverture des besoins nationaux en blé tendre à hauteur de 30% (MADR, 2013b, Rastoin et Benabderrazik, 2014).

Afin d'atteindre ces objectifs, la filière a mobilisé plusieurs moyens en l'occurrence :

- Encourager l'utilisation de l'irrigation complémentaire : le gouvernement ambitionne d'atteindre 600 000 hectares de périmètres irrigués pour la filière céréales à l'échéance 2019.
- Faciliter l'accès aux intrants chimiques fertilisants et pesticides à travers le crédit aux intrants.

Le taux de couverture en blés par les importations s'établit à 74% sur la période 2005-2009. Le déficit concerne beaucoup plus le blé tendre que le blé dur (Figure III.2 ; Figure III.3). Pour l'orge, les besoins en importation sont beaucoup plus faibles (Figure III.4). Par contre, la quasi-totalité des disponibilités intérieures en maïs provient de l'importation.

Les cinq premiers fournisseurs de céréales assuraient 79% des importations en 2012. Il s'agissait de la France (33%), de l'Argentine (27%), du Canada (12%), des États-Unis (3%) et du Brésil (3%) (Rastoin et Benabderrazik, 2014).

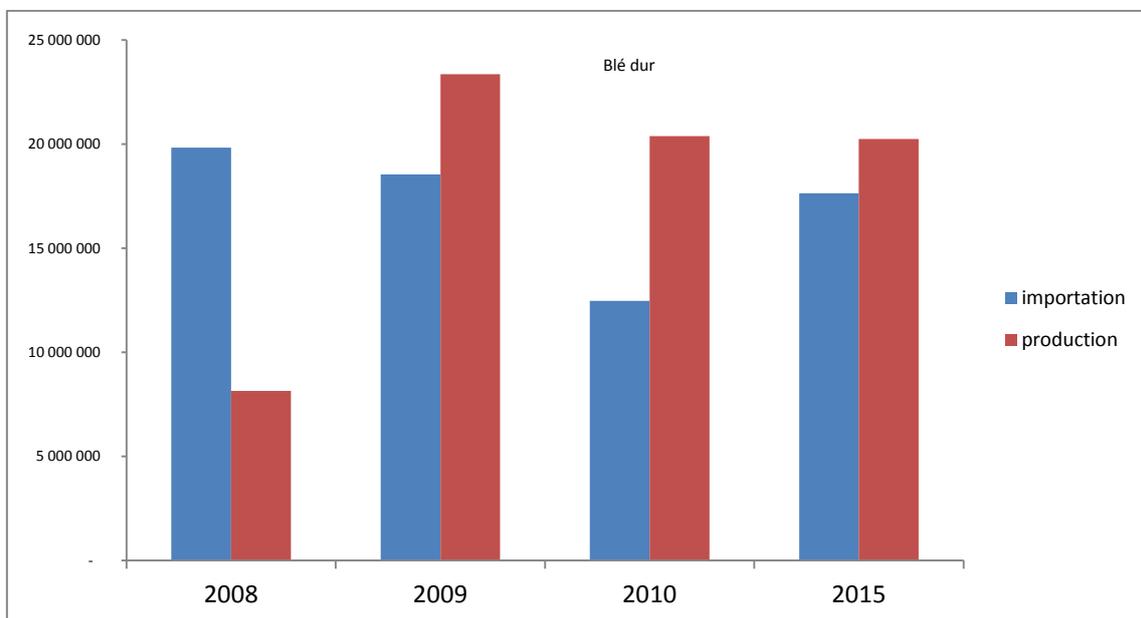


Figure III.2 : Quantités produites et importées de blé dur en Algérie en Qx pendant les années 2008, 2009, 2010 et 2015 (adapté du MADR, 2013a ; MADR, 2015 ; ONFAA, 2015)

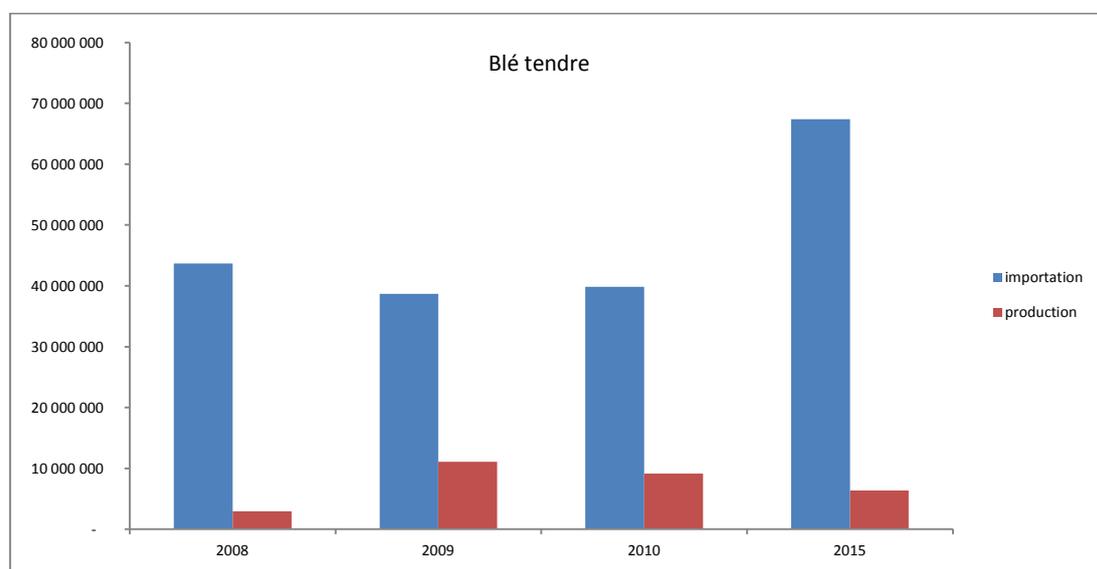


Figure III.3 : Quantités produites et importées de blé tendre Algérie en Qx pendant les années 2008, 2009, 2010 et 2015 (adapté du MADR, 2013a ; MADR, 2015 ; ONFAA, 2015)

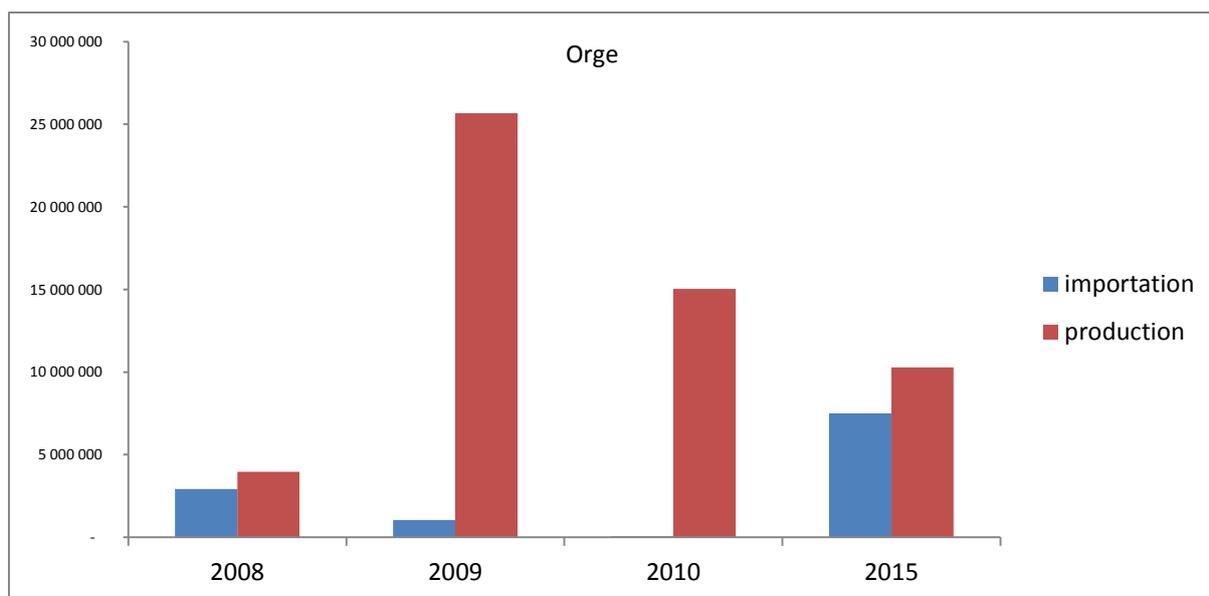


Figure III.4 : Quantités Produites et importées d’orge en Algérie en Qx pendant les années 2008, 2009, 2010 et 2015(adapté du MADR, 2013a ; MADR, 2015; ONFAA, 2015)

### I-3 Utilisation des pesticides dans la céréaliculture

Les pertes potentielles du blé sans traitement par des produits phytosanitaires synthétiques sont estimées à environ 45-50% dont 24% sont provoquées par les maladies, 14% sont dues aux dégâts directs des insectes et 7% sont issues de la concurrence avec les mauvaises herbes (INRA ,2010 cité par Bodereau, 2011).

#### I.3.1 Pesticides autorisés dans la céréaliculture en Algérie

Selon l’index phytosanitaire algériens, il y a environ 190 Produits commerciaux homologués sur céréales en végétation, en semences et en stock, composés de près de 99 matières actives ou associations de deux ou trois ou plus de matières actives (DPVCT, 2011).

##### A. Insecticides homologués sur céréales

Une grande variété d’insecticides est autorisée sur la culture des céréales, en 2012, on comptait plus de 58 produits commerciaux à base de 24 matières actives ou associations de matières actives.

Les insecticides les plus homologués pour la culture des céréales en Algérie sont ceux à base de chlorpyriphos avec 09 produits commerciaux et ceux à base de la deltamethrine avec

également 09 produits commerciaux. Les insecticides à base de lambda-cyhalothrine sont également très bien présentés avec 08 produits commerciaux homologués (Tableau III.1).

La deltaméthrine et la lambda-cyhalothrine sont des pyréthrinoides de synthèse qui agissent par contact et ingestion sur un grand nombre d'insectes à des doses très faibles. La persistance d'action de ces deux insecticides est de 3 à 4 semaines (Couteaux et Lejeune, 2004).

Tableau III.1 : Insecticides les plus autorisés sur les céréales en Algérie (adapté du DPVCT, 2011)

Matière active	Nombre de produits commerciaux	Formulation	Ravageurs
Chlorpyrifos	9	Gr/ EC/ DP	Vers blancs / taupins /Punaise insectes du sol / vers gris
Deltaméthrine	9	EC/ULV	Punaise/ Insectes/noctuelles défoliatrices/ Chenilles défoliatrices/ noctuelles du sol
Lambda-cyhalothrine	8	EC	pucerons / mineuse /cécydomie/ criocère/ punaise / Aleurode

Le chlorpyrifos est un organophosphoré qui agit par contact, ingestion et inhalation sur un grand nombre d'insectes et ravageurs souterrains. Sa persistance d'action dans le sol est de l'ordre de trois mois.

### **B. Fongicides homologués sur céréales**

Il y a 35 matières actives et associations de matières actives réparties en 63 produits commerciaux fongicides, les deux fongicides les plus autorisés en Algérie sont Propiconazole avec 07 produits commerciaux et le Tebuconazole avec 10 produits commerciaux (Tableau III.2).

Le tebuconazole comme le propiconazole sont tous les deux des fongicides de la famille chimique des triazoles, ils sont dotés de propriétés systémiques.

Le tebuconazole est rapidement absorbé par la plante, il migre lentement, il en résulte une répartition très régulière de la substance active dans les organes végétaux traités, son mécanisme d'action particulier pour une triazole (deux sites d'actions distincts sur la biosynthèse des stérols) explique son large spectre d'efficacité sur un grand nombre de champignons des plantes cultivés dont les maladies des céréales. Il a une bonne persistance d'action pouvant aller jusqu'à 8 semaines.

Tableau III.2 : Fongicides les plus autorisés sur les céréales en Algérie (adapté du DPVCT, 2011)

Matière active	Nombre de produits commerciaux	Formulation	Maladies
Tebuconazole	10	FS/ EW / EC / OD	charbon nu / charbon couvert/ caries / Septoriose/Helminthosporios/Rhynchosporiose / rouille / Fusariose
Propiconazole	07	EC	Septoriose/ rouille /helminthosporiose/ rhynchosporiose/ Septoriose/ Oidium

Le propiconazole quant à lui, agit préventivement et curativement sur un grand nombre de champignons, notamment ceux attaquant les céréales. Sa persistance d'action est de l'ordre de 4 à 6 semaines.

### C. Herbicides homologués sur céréales

Il existe environ 60 produits commerciaux herbicides autorisés sur la culture des céréales en Algérie, ces produits sont composés d'environ 30 matières actives ou associations de deux ou plus de matières actives. Les plus homologués sont à base de 2,4D (11 spécialités commerciales) et de glyphosate (05 Spécialités commerciales), Clodinafop-propagyl (06 spécialités commerciales).

Le 2,4D est le plus connu des désherbants auxiniques, il est utilisé sous des formes très diverses, il est active sur les mauvaises herbes dicotylédones. Sa persistance d'action dans le sol peut atteindre 1 mois.

Le glyphosate est un herbicide non sélectif, il est efficace sur pratiquement toutes les mauvaises herbes annuelles et vivaces, il est inactivé au contact du sol, il est absorbé par les feuilles et véhiculé par la sève jusqu'à l'extrémité des racines, sur les céréales : il est utilisé avant la moisson.

Le clodinafop-propargyl est un herbicide sélectif principalement absorbé par les feuilles puis rapidement transporté dans la plante ; il s'accumule dans les tissus méristématiques. La croissance des graminées sensibles est stoppée dans les 48 heures suivant l'application, puis un dépérissement des zones de croissance intervient dans un délai de 2 à 4 semaines. Les adventices sont complètement détruites au bout de 4 à 6 semaines.

#### **D. Autres produits homologués sur céréales**

D'autres produits pesticides sont homologués sur céréales essentiellement contre les nématodes, les rongeurs, les oiseaux et les mollusques.

En tous, 12 produits commerciaux sont consacrés à la lutte contre ces ennemis de culture. Les rodenticides les plus autorisés sont ceux à base de Brodifacoum, pour les molluscicides, ceux à base de Métaldéhyde sont les plus homologués sur les céréales (DPVCT, 2015).

### **IV- Résultats de la recherche des résidus de pesticides dans les céréales**

#### **II.1 Effet de la purification**

L'un des inconvénients majeurs au développement d'une méthode multi-résidus est que plus le nombre des molécules à analyser est élevé et couvre une large gamme de polarité plus le risque de co-extraction augmente. En effet, les analytes ne sont pas les seuls composés à extraire et souvent les composants de la matrice (lipides, colorant, eau, chlorophylle) sont fréquemment présents dans les extraits fins (El Mrabet, 2008). Afin de réduire au maximum l'effet des interférents, l'ajout d'une étape de purification est souvent nécessaire. (Beyer et Biziuk, 2008 ; Carabias-Martinez *et al*, 2005).

Dans le but de connaître l'efficacité de l'étape de purification dans notre méthode, des chromatogrammes en mode 'full scan' des extraits de trois matrices étudiées non purifiées (blé tendre, blé dur et orge) ont été obtenus. La figure III.5 présente ces chromatogrammes, les trois matrices montrent des pics majoritaires d'interférents entre 15min et 20min de temps de rétention, l'intensité de ces pics est trop importante dans le cas de l'extrait non purifié de blé dur. Ces interférents ont été identifiés avec la bibliothèque intégrée NIST comme des acides

gras (lipides). La présence de ces pics peut causer la contamination de l'instrument analytique et engendre par conséquent plus de nettoyage et d'entretien de l'appareillage; ces pics peuvent également interférer avec les pesticides qui sont élués dans le même laps de temps (Herrmann et Poulsen, 2015).

La figure III.6 montre l'effet de la purification sur l'extrait du blé dur, l'utilisation des SPE dispersives qui sont des adsorbants en vrac type PSA (Primary Secondary Amino) a permis d'éliminer définitivement les pics des acides gras. La couleur de l'extrait est également devenue moins foncée. Herrmann et Poulsen (2015), ont montré également que l'utilisation d'adsorbants de type PSA est suffisante pour éliminer les pics d'acides gras dans le blé.

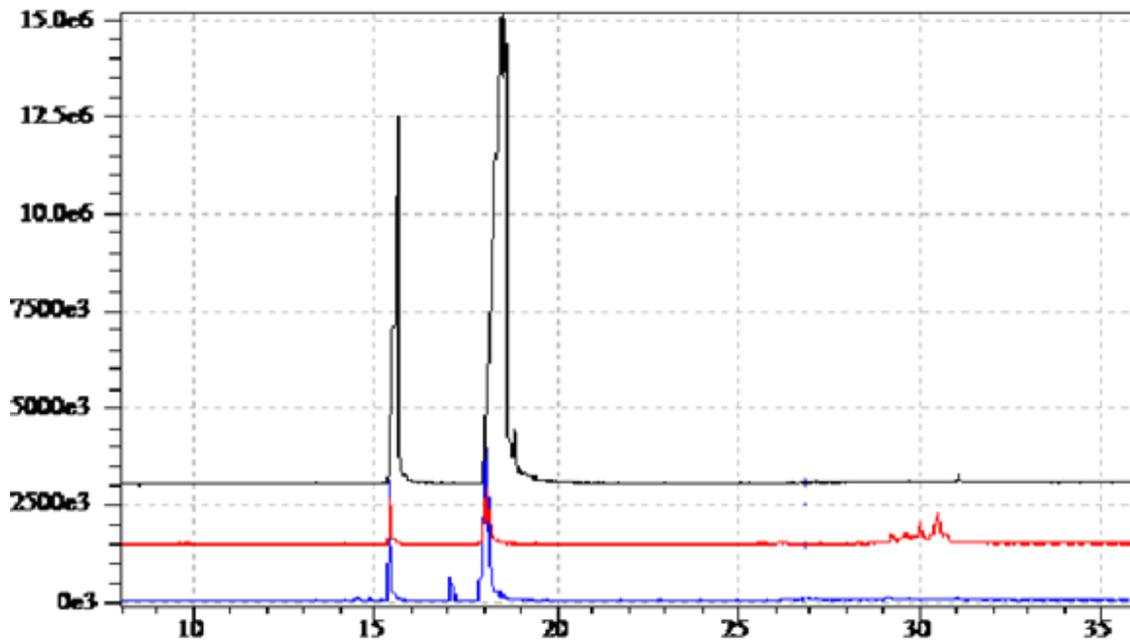


Figure III.5 : Chromatogrammes en «full scan » des extraits non purifiés de blé dur (noir), blé tendre (rouge) et l'orge (bleu)

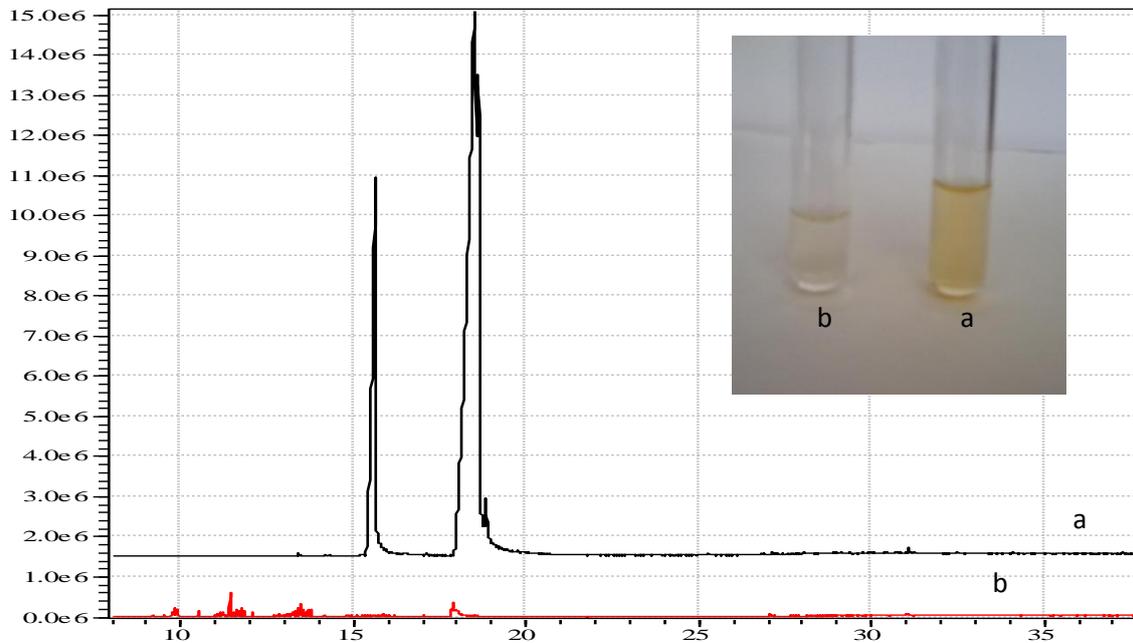


Figure III.6 : Effet de la purification sur l'extrait de blé dur, 'a' : non purifié, 'b' : purifié

## II.2 Résidus de pesticides dans les échantillons de céréales

La recherche des résidus de pesticides dans les céréales a touché 84 échantillons issus de la production locale et de l'importation. La figure III.7 illustre la nature, le nombre et l'origine des échantillons étudiés, soient :60 échantillons de grains (orge, blé dur et blé tendre) essentiellement d'origine importée (80%), et 24 échantillons de semoule de blé dur et de farine de blé tendre de marques les plus commercialisées mais l'origine de leurs grains est inconnue. Les pays à partir desquels les grains de céréales sont importés sont : la France (75%), les USA et la Serbie.

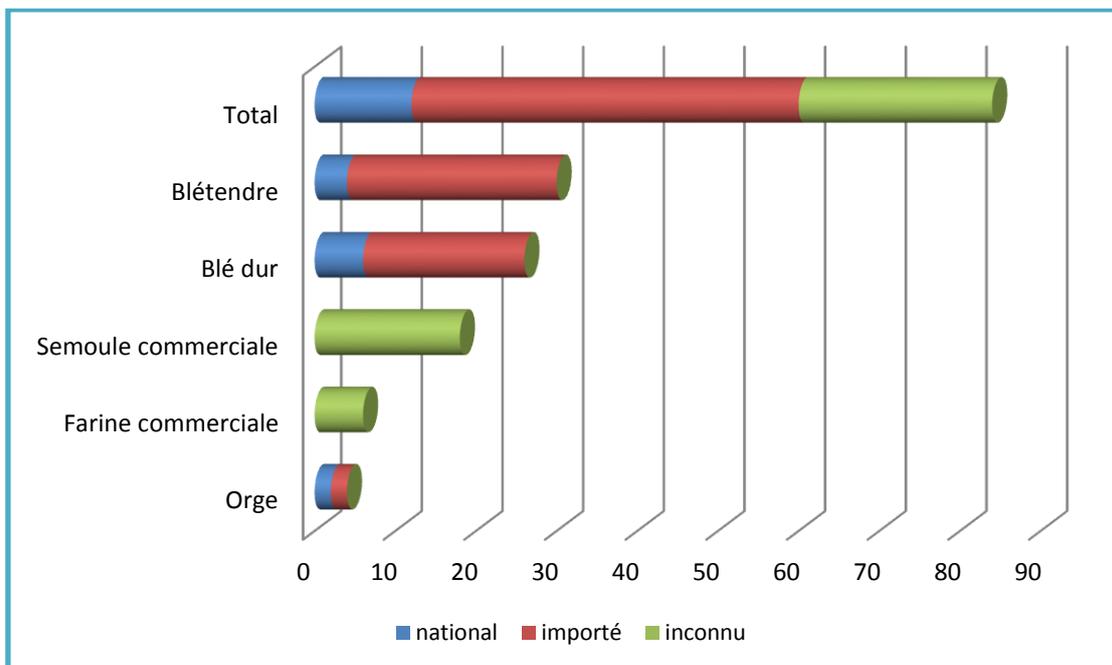


Figure III.7: Nombre et origine des échantillons analysés

Les résultats d'analyse montrent que 62 % des échantillons contiennent au moins un résidu de pesticide et 12% contiennent des multi résidus (Figure III.8). L'utilisation de pesticides dans la culture des céréales à l'échelle mondiale est relativement élevée. Néanmoins, leur résidus sont beaucoup moins détectés que dans le cas des autres matrices notamment les fruits et légumes (Gonzalez-Curbelo et al., 2012).

Les pesticides détectés dans cette étude sont le pyrimiphos methyl dans 46 échantillons (54,76%), la lambda-cyhalothine dans 10 échantillons, la deltamethrine et le benalaxyl chacun dans quatre 4 échantillons et le metalaxyl et le chlorpyriphos chacun dans deux 02 échantillons.

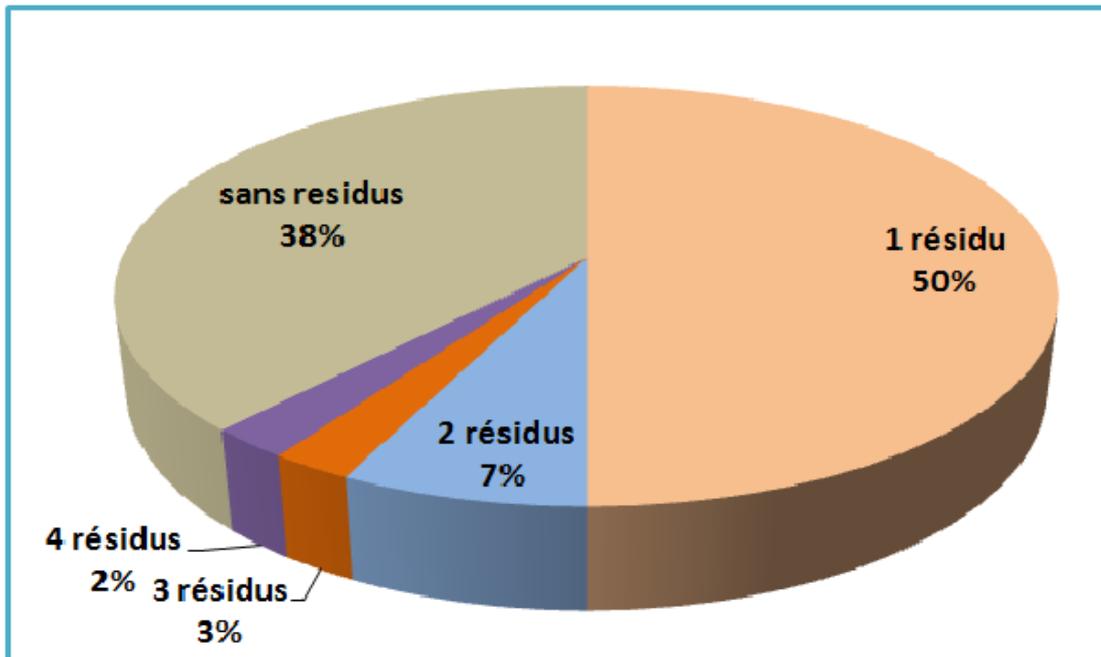


Figure III.8 : Fréquence de la présence de résidus et des multi- résidus de pesticides dans les échantillons analysés

Trois pesticides sur les six détectés dans notre étude ont été également détectés dans les céréales en France, il s'agit du pyrimiphos méthyl, du deltamethrine et du chlorpyriphos. Dans l'étude française (DGCCRF, 2008), le pyrimiphos methyl était également le pesticide le plus détecté sur les céréales ; cette même étude a révélé la présence de 11 pesticides dans les céréales (grains et farines), les trois préalablement cités et huit autres (malathion, dichlorvos, tebuconazole, chlorpyriphos methyl, Azoxystrobine, bifenthrine, tebufenozide, orthophénylphénol), ces huit derniers pesticides n'ont pas été pris en charge dans notre étude.

Le taux de dépassement des LMR a été constaté pour quatre échantillons seulement, ce qui représente un pourcentage de 4,8% ; les résidus incriminés sont ceux de chlorpyriphos dans deux échantillons de grains de blé tendre issus de l'importation (France), de metalaxyl et benalaxyl sur deux échantillons de farine de blé tendre (Annexe. II). Ce taux de dépassement est relativement bas par rapport aux données bibliographiques; en effet, une étude sur la recherche des résidus de pesticides dans les grains des céréales menée au Kazakhstan a touché 80 échantillons, les résultats ont montré que 13,75% des échantillons contenaient des concentrations en résidus de pesticides inférieures au LMR et 8,75% des échantillons

dépassaient ces limites légales (Lozowicka et *al*, 2014). Aussi une étude semblable menée en Afrique de sud a révélé la présence de pesticides dans tous les échantillons analysés ; le taux de dépassement des LMR a été observé dans 11% des échantillons analysés (Dalvie et London, 2009).

Par ailleurs, le taux de dépassement des LMRs dans nos échantillons reste supérieur à celui observé en Europe. L'étude effectuée par Boccacci-Mariani et *al*. (2010) sur 134 échantillons de céréales (blé et maïs) provenant des différentes régions d'Italie a montré que le taux de dépassement des LMRs a concerné seulement 0,7% des échantillons analysés, il s'agit de résidus de deux pesticides (disulfoton: LMR de 0,02 mg / kg, concentration trouvée: 0,21 mg / kg, chlorpyrifos: LMR de 0,05 mg / kg ; concentration trouvée: 0,23 mg / kg). Dans un autre travail mené en Pologne, Walorczyk (2007) a analysé les résidus de 122 pesticides dans 126 échantillons de céréales. Les résultats ont montré la présence de tebuconazole, de cyproconazole, de malathion, de méthiocarbe, de pirimiphos-méthyle, de cyperméthrine, de chlorpyrifos et de flusilazol dans le grain de blé. Les concentrations sont généralement inférieures aux niveaux autorisés par la législation polonaise, à l'exception d'un échantillon de grain de blé dans lequel l'insecticide chlorpyrifos est déterminé à 0,318 mg / kg, alors que la limite autorisée est de 0,05 mg /kg, et un autre échantillon contenait l'insecticide méthiocarbe à 0,182 mg / kg lequel n'est pas autorisé en Pologne sur le blé.

Le nombre de pesticides détectés par type de produits céréaliers est illustré dans le tableau III.3; le nombre de détections de pesticides le plus élevé est 04, c'est le cas des grains du blé tendre et farine du blé tendre dû au pyrimiphos methyl, chlolorpyrifos, deltamethrine et lambda-cyhalothrine dans le premier cas et au pyrimiphos méthyl, lambda-cyhalothrine, metalaxyl et benalaxyl dans le deuxième cas.

Le pyrimiphos methyl est le pesticide le plus détecté mais également le plus utilisé pour le traitement des grains de céréales en stock ; il s'agit d'un insecticide organophosphoré utilisé pour lutter contre les insectes et les acariens dans les magasins, les maisons d'animaux et les locaux domestiques et industriels (Fleurat-Lessard et *al*, 2007). Il agit par contact et par vapeur et possède une légère action systémique. Cet insecticide neurotoxique inhibiteur de l'acétylcholine estérase a une action sur les coléoptères, pucerons et acariens. Sa persistance d'action en pulvérisation sur feuillage est de courte durée mais de plusieurs mois en application sur les grains stockés. En Algérie, cet insecticide est homologué sous deux produits commerciaux destinés au traitement des grains en stockage (DPVCT, 2015).

Tableau III.3 : Résultats obtenus pour chaque type d'échantillons

Produit végétal	Nombre d'échantillons	Nombre d'échantillons positifs (%)	Nombre d'échantillon dépassant LMRs (%)	Identité de résidu
Blétendre	30	20 (66.66)	02 (6.66)	Pyrimiphos méthyl (18), Chlorpyriphos (02), deltamethrine (04), lambda-cyhalothrine (06),
Blé dur	26	18 (69.23)	00 (00)	Pyrimiphosmethyl (18)
orge	04	02 (50)	00 (00)	Lambda-cyhalothrine (02)
Farine	06	04 (66.66)	02 (33.33)	Pyrimiphos methyl (04), lambda-cyhalothrine (02), metalaxyl (02), benalaxyl (02)
Semoule	18	08 (44.44)	00 (00.00)	Pyrimiphos methyl (06), benalaxyl (02)

Cet insecticide est détecté avec des concentrations allant de 0,0155 à 2,366 ppm dans 46 échantillons (Tableau III.4). Aucun dépassement de LMR n'est enregistré, les résidus de cet insecticide sont détectés dans le blé tendre (18 échantillons), le blé dur (18 échantillons), la semoule de blé dur (06 échantillons) et la farine de blé tendre (04 échantillons).

La lambda-cyhalothrine et la deltamethrine sont également détectées, il s'agit de deux insecticides de la famille des pyréthrinoides de synthèse. Ces deux molécules agissent par contact et ingestion sur un grand nombre d'insectes à des doses très faibles. La persistance d'action est de l'ordre de 3 à 4 semaines. La deltamethrine est autorisée sur les céréales sous 09 produits commerciaux essentiellement pour la lutte contre la punaise, les noctuelles défoliatrices, les Chenilles défoliatrices, les noctuelles du sol. Cette matière active est détectée seulement sur grains de blé tendre dans 04 échantillons avec des niveaux allant de 0.0298à 0.345ppm (Tableau III.4).

La lambda-cyhalothrine est homologuée en Algérie sur les céréales sous 08 produits commerciaux essentiellement contre les pucerons, la mineuse, la cécydomie, le criocère, la punaise et l'aleurode (DPVCT, 2015). Elle est détectée dans 10 échantillons d'orge, de farine de blé tendre et de grains de blé tendre avec des concentrations allant de 0,002à 0,008ppm.

Le chlorpyrifos est le deuxième insecticide organophosphoré détecté dans cette étude. Cette molécule agit par contact, ingestion et inhalation sur un grand nombre d'insectes et ravageurs souterrains. Sa persistance d'action dans le sol est de l'ordre de trois mois. Il se dégrade dans le sol par hydrolyse et voie microbienne. Il est homologué en Algérie sur les céréales sous 09 produits commerciaux pour la lutte contre le vers blancs, les taupins, la punaise, les insectes du sol et le vers gris. Les résidus de ce pesticide sont détectés dans 02 échantillons de blé tendre avec une concentration de 0.312 à 0.338ppm.

Tableau III.4. Résidus de pesticides détectés dans les échantillons analysés

Pesticides	Nombre d'échantillons positifs (%)	Nombre d'échantillons dépassant LMRs (%)	Concentration des résidus de pesticide (mg kg <sup>-1</sup> )	Produit végétal positif (nombre d'échantillons positifs)
Benalaxyl	04 (4.76)	2 (2.38)	0.029- 0.0903	Semoule (02), farine (02)
Chlorpyrifos	2 (2.38)	02 (2.38)	0.312- 0.338	Blé tendre (02)
Deltamethrine	04 (4.76)	00 (00)	0.0298- 0.345	Blé tendre (04)
Lambda-cyhalothrine	10 (11.90)	00 (00.00)	0.002- 0.008	Orge(02), Farine (02), blé tendre (06)
Metalaxyl	2 (2.38)	2 (2.38)	0.053-0.063	Farine (02)
Pirimiphos methyl	46 (54.76)	00(00)	0.0155-2.366	Blé dur (18), Blé tendre (18), semoule (06), farine (04)

Le métalaxyl et le béalaxyl sont des fongicides de la famille de phénylamides, ils agissent sur les champignons du groupe des oomycètes (Mildiou), ils pénètrent rapidement dans la plante et y diffusent par voie ascendante. Ces deux molécules ne sont pas homologuées en Algérie sur les céréales, leurs résidus sont détectés dans les échantillons de semoule de blé

dur et farine de blé tendre, leurs concentrations varient entre 0.029 et 0.090 ppm et entre 0.053 et 0.063 pour le béalaxyl et le métalaxyl respectivement.

### II.3 Effet du traitement thermique sur la teneur en pyrimiphos méthyl

Dans cette partie de notre travail, nous avons choisi le pyrimiphos méthyl pour ces essais à cause de sa fréquence élevée dans les échantillons analysés (54.76%). Etant donné que les céréales ne sont consommées qu'après cuisson, il est intéressant d'étudier l'effet de la chaleur sur la teneur en résidus de pesticides.

Dans le but d'étudier l'influence des traitements thermiques des grains de céréales sur la teneur en pyrimiphos méthyl, nous avons choisi des échantillons positifs pour ce pesticide et sur lesquels nous avons appliqué ce traitement, les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.9.

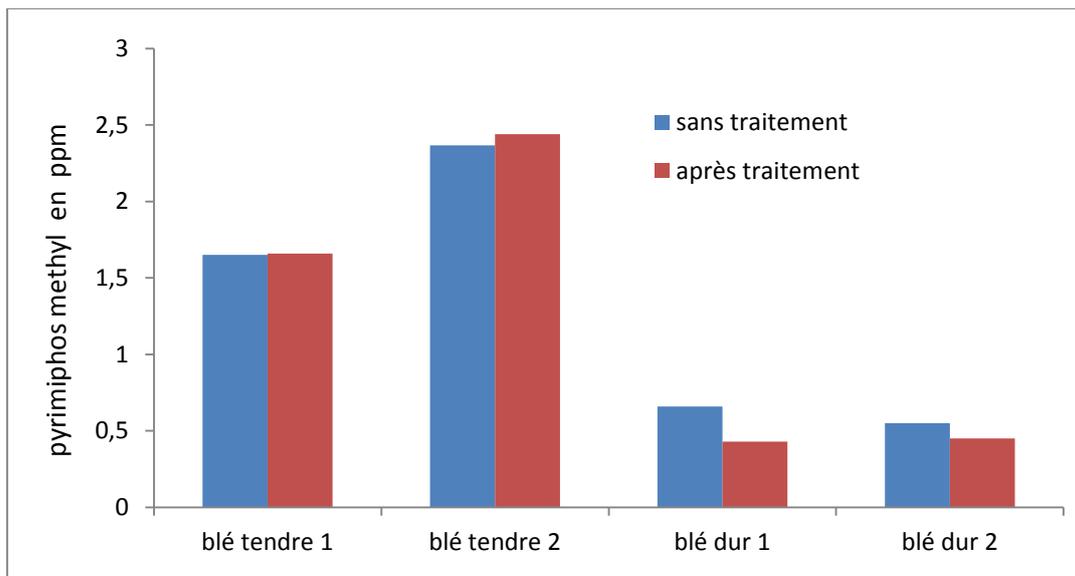


Figure III.9 : Effet de traitement thermique sur la teneur en pyrimiphos méthyl

Une légère augmentation non significative (au taux de risque de 5%) de la concentration initiale du pyrimiphos methyl est constatée dans le cas des grains de blé tendre; alors qu'une réduction de 18 à 35% de la teneur initiale de ce pesticide est observée dans le cas des grains de blé dur.

Les données bibliographiques concernant les études effectuées sur la variation de résidus de pyrimiphos durant la préparation du pain à partir de la farine de blé ont montrés que ce pesticide connait une légère diminution de sa concentration (jusqu'à 10%) pendant le procédé de cuisson (Bullock et *al*, 1976; FAO, 2003b).

D'autres données bibliographiques ont rapporté que la dégradation et la volatilisation de pyrimiphos methyl peuvent être augmentées sous l'effet de la chaleur (Uygun et *al*, 2008). Il est évident que, comme plusieurs auteurs l'ont souligné, les processus impliquant la chaleur peuvent augmenter la volatilisation, l'hydrolyse ou toute autre dégradation chimique et ainsi réduire les résidus de pesticides dans les différents type de substrats (Holland et *al*, 1994 ; Cabras et *al*, 1998 ; Sharma et *al*, 2005).

Pour l'effet de la température sur les autres pesticides, Uygun et *al*. (2009) ont étudié la dégradation de deux insecticides organophosphorés (malathion et chlorpyrifos-méthyl) dans le blé pendant la cuisson; ils ont constaté que le traitement thermique réduit d'une manière significative la concentration des deux insecticides. En outre, le chlorpyrifos-méthyl était plus persistant que le malathion en raison de ses propriétés physico-chimiques (le chlorpyrifos-méthyl a un coefficient de partage octanol-eau plus élevé et une pression de vapeur plus faible).

#### **II.4 Evaluation de risque d'exposition à long terme**

L'évaluation du risque d'exposition à long terme (exposition chronique) est calculée sur la base de la consommation moyenne de l'aliment considéré (FAO, 2016). En Algérie, il n'existe pas une étude officielle sur la consommation de chaque type d'aliment. La moyenne de consommation en blé utilisée dans notre étude est 426,5g /personne /jour (WHO, 2006). Cette moyenne est obtenue à partir des régimes de consommation de l'OMS par groupes de pays (GEMS/ food clusters); les groupes de pays sont définis sur la base des similitudes entre les habitudes alimentaires des pays. L'Algérie appartient au groupe C, ce groupe comprend aussi neuf autres pays (Egypte, Iraq, Jordanie, Kuwait, Lybie, Maroc, Arabie Saoudite, Syrie, Tunisie).

L'évaluation de l'exposition chronique se fait sur la base du calcul des apports journaliers estimés et maximum (AJE et AJM) pour chaque pesticide, nos résultats montrent que dans le cas du pyrimiphos methyl, l'AJM est de 16,8  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de poids corporel ce qui représente une

exposition de 420% de la DJA, alors que l'AJE est  $2,31 \mu\text{g kg}^{-1}$  de poids corporel ce qui est équivalent à une exposition de 58% de DJA (Tableau III.5). Pour le chlorpyrifos, l'apport journalier maximum et estimé sont respectivement de l'ordre de  $2,40 \mu\text{g kg}^{-1}$  (240% de DJA) et de  $0,06 \mu\text{g kg}^{-1}$  (6% de DJA). Pour les autres pesticides, l'exposition chronique à travers la consommation de blé est inférieure à 1% si les calculs se basent sur la concentration moyenne de pesticide considéré (AJE).

Tableau III.5 Résultats de l'évaluation de l'exposition chronique réalisée sur la base d'une consommation moyenne de 426,5g /jour/personne

Résidu de pesticide	DJA ( $\text{mg kg}^{-1} \text{cp}^{-1}$ )	HR ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	RL ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	AJM ( $\mu\text{g kg}^{-1} \text{pc}^{-1}$ )	AJE ( $\mu\text{g kg}^{-1} \text{pc}^{-1}$ )	AJM / DJA (%)	AJE / DJA (%)
Chlorpyrifos	0.001	0,338	0,0081	2,4026	0,0577	240,26	5,77
Lambda-cyhalothrine	0.0025	0,008	0,0004	0,0597	0,0027	2,38	0,11
Deltamethrine	0.01	0,345	0,0092	2,4523	0,0654	24,52	0,65
Metalaxyl	0.08	0,063	0,0014	0,4478	0,0103	0,56	0,01
Benalaxyl	0.04	0,091	0,0029	0,6440	0,0206	1,61	0,05
Pirimiphos methyl	0.004	2,366	0,325	16,8183	2,3102	420,46	57,75

AJM: Apport journalier maximum ; AJE: Apport journalier estimé ; DJA: Dose journalière acceptable; cp: poids corporel.

L'évaluation du risque d'exposition à long terme est effectuée également sur la base d'une moyenne de consommation journalière de blé estimée à 548 g /personne, calculée à partir de la consommation apparente théorique qui s'élevait en 2009 à 200kg par habitant en Algérie (Rastoin et Benabderrazik, 2014). Cette consommation moyenne est supérieure à celle rapportée par l'OMS pour le groupe C, ce qui entraîne par conséquent des apports journaliers en résidus plus élevés. Les résultats sont donnés dans le tableau III.6.

L'AJM calculé sur la base de cette consommation est de  $21,61 \mu\text{g kg}^{-1} \text{pc}$  (540% de DJA) pour la pyrimiphos methyl et il est de  $3,09 \mu\text{g kg}^{-1} \text{pc}$  (309% de DJA) dans le cas du chlorpyrifos ;

alors que l'AJE est de  $3\mu\text{g kg}^{-1}\text{pc}$  (74% de DJA) dans le cas du pyrimiphos méthyl. Pour le chlorpyriphos, AJE est de  $0,07\mu\text{g kg}^{-1}\text{pc}$  (7% de DJA), l'AJE pour le reste des pesticides est inférieur à 1% de la DJA.

Tableau III.6 : Résultats de l'évaluation de l'exposition chronique réalisée sur la base d'une consommation moyenne de 548 g /jour/personne)

Résidu de pesticide	DJA ( $\text{mg kg}^{-1}\text{cp}^{-1}$ )	HR ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	RL ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	AJM ( $\mu\text{g kg}^{-1}\text{pc}^{-1}$ )	AJE ( $\mu\text{g kg}^{-1}\text{pc}^{-1}$ )	AJM / DJA (%)	AJE / DJA (%)
Chlorpyriphos	0.001	0,338	0,0081	3,0870	0,0741	308,71	7,42
Lambda-cyhalothrine	0.0025	0,008	0,0004	0,0767	0,0035	3,07	0,14
Deltamethrine	0.01	0,345	0,0092	3,1510	0,0840	31,51	0,84
Metalaxyl	0.08	0,063	0,0014	0,5754	0,01324	0,72	0,02
Benalaxyl	0.04	0,091	0,0029	0,8275	0,0265	2,07	0,07
Pyrimiphos methyl	0.004	2,366	0,325	21,6094	2,9683	540,24	74,21

AJM: Apport journalier maximum ; AJE: Apport journalier estimé ; DJA: Dose journalière acceptable; cp: poids corporel

Ces résultats montrent que le risque d'exposition des consommateurs algériens aux résidus de pyrimiphos méthyl à travers la consommation de blé est potentiellement élevé ; ce risque est moins important dans le cas de chlorpyriphos. Pour le reste des pesticides le risque d'exposition est faible et sans effet sur la santé de consommateur.

Par ailleurs, il est important également de tenir compte de l'effet cumulé de ces deux insecticides (chlorpyriphos et pyrimiphos méthyl) à cause de la similarité de leur mode d'action (inhibition de la choline estérase), sans négliger l'effet cumulé des autres insecticides organophosphorés et carbamates qui sont aussi des inhibiteurs de l'acétylcholine estérase et qui sont homologués et utilisés sur les céréales en Algérie; il s'agit de cinq molécules diméthoate, trichlorfon, fenthion, dichlorvos, pyrimicarbe.

Les apports journaliers obtenus sont supérieurs à ceux rencontrés dans la littérature disponible. En effet, dans une étude sur l'évaluation des risques liés aux résidus de pesticides dans le blé brut effectuée en Afrique du sud (Dalvie et London, 2009), l'AJE et l'AJM ne dépassent pas 4% de DJA sauf pour une molécule (féntrothion) pour laquelle l'AJM a atteint

8% de DJA. Dans une autre étude menée au Kazakhstan (Lozowicka et *al*, 2014), l'AJE calculé à travers la consommation du blé, orge, seigle et avoine était de 49,8% de la DJA pour le pyrimiphos methyl, et de 12% et 0,1% de la DJA pour la deltamethrine et la cypermethrine respectivement. Les AJE pour lambda-cyhalothrine, chlorpyrifos, metalaxyl et benalaxyl étaient nul. Il faut toutefois signaler que dans cette dernière étude, les niveaux de résidus non détectés ne sont pas fixés à 0 comme dans notre étude ou l'étude sud-africaine, mais fixés aux limites de détection (LOD) ce qui surestime les AJE.

**QUATRIEME PARTIE : Résidus de pesticides  
dans les fruits et légumes et évaluation du  
risque**

## **Introduction**

Le contrôle des organismes nuisibles dans la filière des fruits et légumes fait largement appel à l'utilisation de produits phytosanitaires en vue d'optimiser et de sécuriser les systèmes de production. Cette utilisation peut conduire à la présence de résidus de pesticides dans le fruit ou le légume consommé. En Algérie, la production des fruits et légumes est en grande partie locale, et donc le risque de contamination de ces produits végétaux serait essentiellement dû aux produits phytosanitaires homologués et utilisés en Algérie. Les pesticides homologués sur cette filière sont très nombreux et de nature chimique et de mode d'action très diversifiés.

Dans cette partie du travail, notre objectif est de rechercher les résidus de pesticides dans les fruits et légumes vendus sur le marché algérien dans une première étape, et dans une deuxième étape, d'évaluer le risque que ces résidus peuvent poser sur la santé des consommateurs (exposition alimentaire à long et à court terme).

Cette partie de la thèse a fait l'objet en 2017 d'un article publié dans la revue scientifique internationale à comité de lecture « Food Additives & Contaminants: Part B Surveillance », dont la référence est :

Mebdoua S., Lazali M., Ounane S.M., Tellah S., Nabi F. Ounane G., 2017. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Algeria. **Food Additives & Contaminants: Part B Surveillance**, 10 (2): 91-98

Les LMR, les DJA et les DAR utilisés dans cette partie sont détaillés dans l'annexe II.

## Synthèse des résultats

La recherche des résidus de pesticides a concerné 120 échantillons de fruits (pommes, poires, prunes, pêches, nectarines, raisins, figues, abricots, fraises) et 40 échantillons de légumes (tomates, laitues, pommes de terre, courgette). Les résultats montrent que la majorité des échantillons (57,5%) sont contaminés avec un résidu de pesticides (25,0% des échantillons) ou par plusieurs résidus de pesticides à la fois (2 résidus : 23,1% des échantillons,  $\geq 3$  résidus : 9,45% des échantillons). Les résultats montrent également que le pourcentage des fruits contaminés (62,9%) est plus important que celui des légumes (32,1%).

Les résidus de pesticides détectés sont les suivants: lambda-cyhalothrine dans 63 échantillons, le metalaxyl dans 37 échantillons, le chlorpyrifos dans 35 échantillons, la deltaméthrine dans 12 échantillons, le benalaxyl dans 11 échantillons, la cyperméthrine dans 4 échantillons, la tétraméthrine dans 2 échantillons et l'oxyfluorène dans 1 échantillon.

La fréquence de résidus de pesticide selon l'origine de l'échantillon est comparable dans le cas du chlorpyrifos (locale 21,7%, importée 22,5%), de lambda-cyhalothrine (locale 35,8%, importée 35,0%) et du benalaxyl (locale 6,7%, importée 7,5%). Cette fréquence est plus importante dans les échantillons importés dans le cas de deltaméthrine (locale 6,7%, importés 10%) et de cyperméthrine (locale 1,7%, importée 5%), et elle est plus importante dans les échantillons locaux dans le cas du metalaxyl (locale 25,0%, importée 17,5%). Les résidus de tétraméthrine et d'oxyfluorène n'ont pas été détectés dans les échantillons locaux.

Le raisin, les pommes, les pêches et les poires représentent les produits végétaux les plus contaminés par les résidus de pesticides (68,4%, 59,4%, 75,0% et 66,7%, respectivement). Aucun résidu de pesticide n'a été trouvé dans les abricots, les figues, les laitues et les courgettes.

Le nombre moyen de résidus de pesticides par produit végétal contaminé varie entre 1,14 résidu pour les pommes de terre et 3 résidus pour les prunes. Les pommes, les poires, les fraises et les tomates présentent en moyenne deux résidus par échantillon positif. La moyenne globale est de 1,8 résidu par échantillon positif.

En l'absence des LMRs nationales, les résultats analytiques sont comparés aux LMRs européennes ou FAO / OMS. Les pesticides dont le taux de résidus est supérieur aux LMRs sont le chlorpyrifos dans 12 échantillons, la lambda-cyhalothrine, la deltaméthrine et le

métalaxyl dans quatre (4) échantillons, le benalaxyl dans deux (2) échantillons et l'oxyfluorène dans un (1) échantillon.

Les pêches sont les produits végétaux qui présentent le plus grand nombre d'échantillons avec des résidus au-dessus des LMRs, exclusivement d'origine locale, en raison du chlorpyrifos (cinq échantillons) et du métalaxyl (02 échantillons). Les nectarines montrent un pourcentage élevé d'échantillons avec des résidus supérieurs aux LMR (50%), uniquement d'origine locale. 12,5% des échantillons de pommes sont au-dessus des LMRs, les échantillons concernés proviennent toujours de la production locale en raison de résidus de benalaxyl (02 échantillons) et des multi-résidus de chlorpyrifos, de deltaméthrine et de lambda-cyhalothrine (02 échantillons).

Après comparaison de nos résultats avec ceux publiés dans les autres pays, le pourcentage des échantillons présentant des résidus de pesticides trouvé dans cette étude (57,5%) est proche ou un peu supérieur à celui rapporté dans la plupart des études existantes ; cependant, le pourcentage des échantillons ayant des résidus dépassant les LMRs (12,5%) est supérieur à celui rapporté dans la majorité des études effectuées dans les autres pays.

L'évaluation de risque lié à l'exposition chronique aux résidus de pesticides à travers la consommation de fruits et légumes est effectuée. L'apport journalier le plus élevé est observé dans le cas du chlorpyrifos (AJM : 42%; AJE : 2%) suivi de lambda-cyhalothrine (AJM : 3%, AJE : 0,5%). Pour les autres pesticides, l'exposition aux pesticides est inférieure à 1% de la DJA. Ces résultats montrent un risque faible pour la santé associé à l'exposition chronique aux résidus par la consommation de fruits et légumes. Une précaution particulière devrait être prise avec l'exposition globale possible aux chlorpyrifos provenant d'autres sources d'alimentation telles que les céréales, les autres fruits et légumes, l'eau et les jus.

L'évaluation de l'exposition aiguë (à court terme) à travers la consommation des fruits et légumes permet d'identifier un risque potentiel pour la santé des consommateurs dans cinq couples de pesticide / produit végétal chez les enfants (ACTEI >100% de la DAR) ; il s'agit du chlorpyrifos / pomme, chlorpyrifos / raisins, lambda-cyhalothrine / pomme, deltaméthrine / pomme, deltaméthrine / poire, et dans deux couples pesticide / produit végétal (chlorpyrifos / pomme, deltaméthrine / poire) chez les adultes.

En fin, cette étude est limitée à seulement 13 types de fruits et légume, et dix (10) pesticides, ce qui est insuffisant pour évaluer une exposition totale aux pesticides. Par conséquent, la surveillance de plus de résidus de pesticides dans une plus grande variété de fruits et légumes devrait être développée afin de garantir l'apport alimentaire selon les normes internationales de sécurité sanitaire des aliments.

## Article

### Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Algeria

Samira MEBDOUA<sup>a,\*</sup>, Mohamed LAZALI<sup>b</sup>, Sidi Mohamed OUNANE<sup>a</sup>, Sihem  
TELLAH<sup>a</sup>, Fahima NABI<sup>a</sup>, Ghania OUNANE<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire d'amélioration intégrative des productions végétales, Ecole nationale  
supérieure agronomique, Alger, Algérie ;*

<sup>b</sup>*Faculté des sciences de la nature et de la vie et des sciences de la terre, Université Djilali  
Bounaama, Khemis Miliana, Algérie*

\*Corresponding author: E-mail address: mebdouasaid@yahoo.fr

## **Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Algeria**

### **ABSTRACT**

A total of 160 samples of 13 types of fresh fruits and vegetables from domestic production and import were analysed to detect the presence of pesticide residues. Analysis was performed by multi-residual extraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. In 42.5% of the tested samples, no residues were found and 12.5% of samples contained pesticide residues above maximum residue limits. Risk assessment for long-term exposure was done for all pesticides detected in this study. Except chlorpyrifos and lambda-cyhalothrin, exposure to pesticides from vegetables and fruits was below 1% of the acceptable daily intake. Short-term exposure assessment revealed that in seven pesticide/commodity combinations, including three pesticides (chlorpyrifos, deltamethrin and lambda-cyhalothrin), the acute reference dose had been exceeded.

Keywords: pesticide residues; fruits; vegetables; long term exposure; short term exposure

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

**ARTICLE : Evaluation of pesticide residues in  
fruits and vegetables from Algeria (pas d'accès)**

## **CINQUIEME PARTIE : Discussion générale et recommandations**

Ce travail a porté d'une part, sur la recherche des résidus de pesticides dans les céréales, les fruits et les légumes et d'autre part, sur l'évaluation du risque lié à la consommation alimentaire. Il a permis d'avoir un aperçu clair sur le degré de contamination de notre alimentation et le risque d'exposition associé pour la population générale des consommateurs algériens.

Par ailleurs, il faut savoir que dans la partie recherche des résidus de pesticides dans les fruits et légumes, l'évaluation du risque chronique et aigu a été faite sur la base des valeurs toxicologiques de références (DJA, DAR) non actualisées notamment pour la lambda-cyhalothrine et le chlorpyriphos, de même pour leurs LMRs.

Durant ces trois dernières années, ces deux pesticides ont été réévalués sur la base des nouvelles données toxicologiques (EFSA, 2014a ; EFSA, 2014b), ce qui a permis de diminuer leurs valeurs toxicologiques de références (Tableau V .1).

Tableau V.1 : Nouvelles valeurs toxicologiques de référence pour la lambda-cyhalothrine et le chlorpyriphos

Pesticide	DJA (Source)		DAR (Source)	
	Ancienne valeur	Nouvelle valeur	Ancienne valeur	Nouvelle valeur
Lambda-cyhalothrine	0,005 (EC, 2001)	0,0025 (EFSA, 2014b)	0,0075 (EC, 2001)	0,005 (EFSA, 2014b)
Chlorpyriphos	0,01 (JMPR, 2004)	0,001 (EFSA, 2014a)	0,1 (JMPR, 2004)	0,005 (EFSA, 2014a)

Une révision des LMRs a été également faite pour les deux insecticides (EC, 2016a ; EFSA, 2015 ; EFSA, 2017). Ainsi pour le chlorpyriphos, les nouvelles LMRs sont abaissées pour la plus part des denrées alimentaires à un niveau de 0,01mg / kg ce qui correspond à la limite de quantification (EC, 2016a). Les LMRs de lambda-cyhalothrine ont été abaissées pour certaines denrées alimentaires seulement (EFSA, 2015).

Si on prend en compte ces nouvelles LMRs, la plus part des échantillons de fruits et légumes contenant des résidus de chlorpyriphos dépassent ces limites, la non-conformité due au

chlorpyrifos était de 7,5% (12 échantillons), elle devient 20,62% (33 échantillons). Dans le cas de lambda-cyhalothrine, le dépassement des LMRs passe de 2,5% (04 échantillons) à 4,3% (07 échantillons).

Le taux de dépassement des LMRs pour tous les pesticides recherchés dans les fruits et légumes passe de 12,5 % (20 échantillons) à 25,62% (41 échantillons).

En Europe, la lambda-cyhalothrine est, depuis 2016, une substance dont on envisage la substitution (EC, 2016b). Le niveau acceptable d'exposition de l'opérateur (AEOL) est sensiblement inférieur à celui de la majorité des substances actives approuvées au sein du groupe des insecticides (EC, 2016b). De plus, la lambda-cyhalothrine est une substance bio accumulative et toxique, étant donné que son facteur de bioconcentration est supérieur à 2000 et que sa concentration sans effet observée à long terme pour les organismes d'eau douce est inférieure à 0,01 mg/l (EC, 2016b). La lambda-cyhalothrine est suspectée d'être un perturbateur endocrinien, elle induit une hypothyroïdie chez le rat et la souris (Nougadère, 2015). Des changements morphologiques cérébraux ont été observés dans l'étude de neurotoxicité du développement et des effets sur la qualité du sperme ont été également signalés (EFSA, 2014b).

Concernant le chlorpyrifos et compte tenu des études disponibles, l'inhibition de la cholinestérase est toujours considérée comme le paramètre le plus sensible sur lequel les valeurs toxicologiques de référence devraient être basées. L'EPA des États-Unis a conclu que l'inhibition de la cholinestérase par le chlorpyrifos est l'effet le plus sensible chez le rat, la souris, le lapin, le chien et l'homme, quelle que soit la durée de l'exposition. (US EPA, 2011). Chez les animaux, une inhibition significative du plasma et de la choline estérase de globules rouges se produit à des doses inférieures à celles qui provoquent l'inhibition de la cholinestérase du cerveau (US EPA, 2011). Depuis 2011, les États-Unis ont adopté des valeurs toxicologiques de référence calculées sur la base de l'inhibition de la choline estérase des globules rouges (US EPA, 2011).

En Europe, lors de la réunion d'experts en toxicologie des mammifères de l'EFSA, il a été proposé d'utiliser l'inhibition de la choline estérase des globules rouges à la place de la cholinestérase cérébrale, cette substitution a été considérée comme plus fiable et pertinente pour déterminer les valeurs toxicologiques de référence (EFSA, 2014a).

Ces nouvelles données toxicologiques ont conduit à la diminution des valeurs de référence à une nouvelle DJA et AOEL de 0,001 mg / kg de poids corporel et une DAR de 0,005 mg / kg

de poids corporel (EFSA, 2014a). L'évaluation de l'exposition de l'opérateur ne montre des niveaux inférieurs au seuil qu'avec l'utilisation d'un équipement de protection individuelle.

Une réévaluation du risque chronique et aigu a été ensuite faite dans le cadre de cette étude avec les nouvelles doses de références toxicologiques ; le tableau V.2 résume les apports journaliers estimés et maximums pour chaque pesticide détecté, ainsi que les aliments les plus contributeurs dans ces apports. Egalement les aliments concernés par les dépassements des DAR (risque aigu) ont été identifiés.

Tableau V.2 : Evaluation de risque chronique et aigu lié à la consommation des fruits, légumes et céréales

Pesticides	DJA µg/Kg pc	AJM µg/kg pc	AJE µg/kg pc	Principaux aliments contributeurs (% AJE)	AJM / DJA (%)	AJE / DJA (%)	DAR µg/Kg pc	Aliments présentant un risque aigu ACTEI> DAR
Benalaxyl	40	1,2201	0,0820	Tomate (70%) Blé (27%)	3,02	0,20	100	Aucun
Chlorpyrifos	1	7,3256	0,3106	Pomme (40%) Blé (24%) Raisin (17%) Pomme de terre (9%)	732,56	31,06	5	Pommes Poires Pêches Raisins Nectarines Pommes de terre
Cypermethrine	15	0,1863	0,0078	Pomme (97%)	1,24	0,05	40	Aucun
Deltamethrine	10	3,2392	0,0926	Blé (90%) Pomme (4%)	32,39	0,93	10	Poires Pommes
Lambda-cyhalothrine	2,5	0,2456	0,0286	Pomme de terre (49%) Pomme (26%) Blé (12%)	9,82	1,14	5	Pommes
Metalaxyl	80	1,1648	0,1039	Tomate (60%) Raisin (26%) Blé (10 %)	1,45	0,13	500	Aucun
Oxyfluorfen	3	0,0036	0,0002	Prune (100%)	0.12	0.01	300	Aucun
Tetramethrine	20	0,0013	0,0001	Poire (100%)	0.01	0.00	Non trouvé	Aucun
Pyrimiphos methyl	4	21,609	2,9683	Blé (100%)	540,23	74,20	150	Non calculé

L'apport journalier moyen (AJE) cumulé de tous les pesticides détectés (09) sur les onze produits végétaux pris en charge est de 3,59µg/kg de pc, le pyrimiphos methyl constitue le pesticide le plus contributeur (82,6% de AJE cumulé) suivi de chlorpyriphos (8,6%AJE cumulé).

L'AJE est considéré comme l'indicateur de l'exposition chronique le plus proche de la réalité de consommation car il est calculé sur la base des niveaux de contamination moyenne ; toutefois, il tend à sous-estimer cette exposition, puisque les niveaux de résidus non détectés par notre méthode analytique (< LOD) sont fixés à 0.

Parallèlement, l'AJM est un apport plutôt maximaliste protecteur qui tend à surestimer l'exposition chronique car il est calculé sur la base des niveaux de contamination les plus élevés.

Les AJE rapportés dans une recherche française publiée en 2012 sont nettement inférieurs (Nougadère et *al.*, 2012) : pour le chlorpyriphos l'AJE était de 0,013µg/kg pc (soit 10 fois inférieur) ; pour la lambda-cyhalothrine l'AJE était de 0,006 µg/kg pc (soit 4 fois inférieur); pour le métalaxyl l'AJE était de 0,002µg/kg pc (soit 50 fois inférieur); pour le pyrimiphos methyl L'AJE était de 0,071 µg/kg pc (soit 40 fois inférieur) ; pour les autres pesticides (benalaxyl, cypermethrine, delamethrine, tetramethrine, simazine et metribuzine), l'AJE était égale 0 ,000µg/kg pc.

L'étude française a touché 1235 échantillons dont 75 échantillons de fruit, 267 échantillons de légumes, produits céréaliers, pains, pâtes, produits d'origine animale (viandes rouges et blanches, poissons ...), eau potable, plats préparés, boissons.... etc. . Son objectif était d'estimer l'exposition chronique à partir de l'analyse des aliments préparés tels que consommés.

Dans notre étude, mis à part le blé et la pomme de terre, l'exposition chronique a été évaluée sur des aliments tels que consommés, et par conséquent, ces AJE reflètent la réalité de consommation et peuvent être comparés aux AJE rapportés dans l'étude française.

Les niveaux de résidus de pesticides détectés sur grains de blé sont sujets à une réduction avant la consommation essentiellement lors de la transformation en farine ou en semoule (la mouture) ; en effet, dans le cas par exemple de pyrimiphos methyl, la mouture diminue sa concentration jusqu'à un cinquième (Fleurat-Lessard et *al.*, 2007).

L'exposition chronique à un pesticide donné via l'alimentation est calculée en sommant les AJE de tous les aliments qui constituent le régime alimentaire du consommateur :

$$AJE_{\text{pesticide1}} \text{ total} = \sum AJE_{\text{pesticide1}} (\text{produits végétaux}) + \sum AJE_{\text{pesticide1}} (\text{produits animaux}) + \sum AJE_{\text{pesticide1}} (\text{eau et boissons})$$

Dans notre cas, l'évaluation de l'exposition chronique a pris en charge seulement une partie de régime alimentaire du consommateur algérien. D'autres fruits (agrumes, bananes, pastèques, melons, dattes, fruits secs, figues, cerises...) et d'autres légumes (carotte, navet, concombre, oignon, poivron, choux fleurs, olives, épinard, persil, légumes secs.....) ainsi que les produits d'origine animale et l'eau font partie également du ce régime alimentaire, et participeront par conséquent, à augmenter d'avantage les AJE calculés et le risque d'exposition chronique.

En Algérie, les insecticides à base de chlorpyrifos, deltaméthrine, cyperméthrine, et de lambda-cyhalothrine sont parmi les insecticides les plus homologués (DPVCT, 2015), ils sont pratiquement autorisés sur toutes les cultures (cultures maraichères et légumières, arboricultures fruitières, oliviers, céréales) et à cet effet leurs résidus sont susceptibles d'être présents dans tous types de produit végétal. Pour les fongicides, les produits à base de métalaxyl sont autorisés sur les cultures maraichères et légumières, la vigne et l'arboriculture fruitière, tandis que le benalaxyl est autorisé seulement sur les cultures maraichères et la vigne (DPVCT, 2015).

Pour tous les pesticides étudiés, nous n'avons pas enregistré des cas où l'apport journalier d'un pesticide dépasse sa DJA si on se base sur le scénario d'une contamination moyenne en résidu ( $AJE/DJA < 100\%$ ), toutefois des valeurs alarmantes sont enregistrées pour le pyrimiphos methyl et pour le chlorpyrifos ( $AJM/DJA > 500\%$ ,  $AJE/DJA > 30\%$ ) ; étant donné que notre étude n'a pas couvert tous les aliments constructeurs du régime alimentaire, la possibilité que les AJE de ces deux insecticides dépassent leurs DJA n'est pas à écarter, le risque pour la santé des consommateurs est réel.

Dans le cas de pyrimiphos methyl, l'exposition chronique évaluée via l'AJE n'est pas due à des niveaux de résidus dépassant les LMRs, puisque aucun cas de dépassement n'a été enregistré, mais due à la consommation élevée du blé par les algériens (548g / jours). Il est à noter que les LMRs existant pour ce pesticide sont relativement élevés : 5 mg/Kg pour les grains de blé et 2mg/ kg pour la farine et la semoule (Commission de codex alimentarius,

2003). Elles ne sont pas protectrices pour la santé du consommateur algérien puisque un niveau de contamination des farines et semoules = 0,5 mg / kg engendre des rapports AJE/DJA qui dépassent largement 100%. Une révision de ces LMRs est fortement recommandée afin de sécuriser la consommation du blé et produits dérivés. Nous recommandons une LMR de pyrimiphos methy légale à 0,4 mg /kg de semoule ou farine de blé calculée sur la base de DJA et de la consommation moyenne de blé en Algérie. La formule utilisée est la suivante :

$$\text{LMR} = (\text{DJA} \times \text{Poids corporel}) / \text{consommation moyenne}$$

Nous recommandons aussi une LMR des grains de blé égale à 2mg/kg de grains calculée en multipliant la LMR de farine et semoule par 5. Le chiffre 5 traduit l'effet de réduction de pyrimiphos methyl par la mouture (la mouture réduit le niveau de ce résidus jusqu'à un cinquième selon les travaux de Fleurat-Lessard et *al* en 2007).

Dans le cas du chlorpyriphos; le niveau d'exposition chronique élevé est expliqué par le niveau élevé des résidus dépassant les LMRs dans plusieurs produits végétaux (33 sur les 35 échantillons positifs). Plusieurs mesures correctives doivent être recommandées afin de diminuer au maximum ces réfractions :

- Réviser les délais avant récolte culture par culture, ils doivent être assez longs pour permettre la dégradation des résidus, les délais existant actuellement (DPVCT, 2015) sont trop courts par rapport à ceux adoptés par les pays européens, les Etats Unies, ou même les pays voisins (Couteaux et Le jeune, 2004 : ONSSA, 2017), le tableau V.3 montre une comparaison entre les délais avant récolte adoptés en Algérie et au Maroc pour trois insecticides à base de chlorpyriphos homologués dans les deux pays.
- Limiter l'utilisation de cet insecticide sur quelques cultures seulement et pour certains usages garantissant un long délai avant récolte (traitement du sol, traitement pendant la dormance végétative, traitement avant la floraison). En effet, actuellement en Algérie, les insecticides à base de chlorpyriphos sont autorisés sur toutes les cultures sans aucune restriction, les étiquettes de ces produits mentionnent fréquemment l'utilisation sur « arbres fruitiers », « cultures maraichères », « cultures légumières » rendant ainsi leur usage systématique.

- Mettre en place un dispositif de contrôle à l'utilisation des pesticides pour s'assurer du respect des délais avant récolte.

Les insecticides à base de chlorpyrifos sont les plus utilisés en Algérie, ils occupent une place importante dans les programmes de protection phytosanitaire; en 2011 la quantité importée de ces produits était de 323 tonnes ce qui correspond à une quantité de matière active approximative de 104 tonnes.

Tableau V.3: Comparaison entre les délais avant récolte de trois insecticides à base de chlorpyrifos adoptés par l'Algérie et le Maroc

Nom commerciale	Concentration du chlorpyrifos et formulation	Firme	Culture	Délai avant récolte en jours	
				Maroc	Algérie
<b>PYCHLOREX 48 EC</b>	480g/l Concentré émulsionnable EC	Agriphar S.A.	Agrume	45	21
			Pommier	30	21
			Tomate	21	7
<b>DURSBAN</b>	480g/l Concentré émulsionnable EC	Dow Agro- sciences	Agrume	45	21
			Pommier	30	21
<b>CYREN 480</b>	480g/l Concentré émulsionnable EC	Cheminova	Agrume	45	14
			Arboriculture Fruitière	/	14
			Culture maraichère	/	3 à 7

Le chlorpyrifos et le pyrimiphos methyl sont les deux insecticides parmi les 13 molécules organophosphorés homologués en Algérie sur différents types de cultures. Ces molécules peuvent être ingérées quotidiennement par les consommateurs algériens.

Aussi, parmi les effets potentiels liés à une exposition chronique aux organophosphorés, des atteintes neurologiques (polyneuropathie), des troubles de la reproduction ont été observés chez l'animal (toxicité testiculaire, malformations squelettiques dans la descendance). Chez

l'homme, on a observé des anomalies du développement de l'enfant suite à une exposition maternelle (Engel et al, 2011; Lovasi et al, 2011). Dans le cas de chlorpyrifos, un lien a été établi entre l'exposition *in utero* et des anomalies morphologiques cérébrales importantes chez les enfants (Rauh et al, 2012). Plusieurs études épidémiologiques sont en cours pour prouver le lien entre l'exposition au chlorpyrifos pendant la grossesse et l'autisme chez l'enfant (Shelton et al, 2014).

Les insecticides pyréthrinoïdes sont les plus détectés dans notre étude (lambda-cyhalothrine :73, deltaméthrine : 14, cyperméthrine : 04, tetraméthine : 1), cependant leurs AJEs sont beaucoup moins élevés que les organophosphorés ceci est expliqué par leurs faibles concentrations dans les échantillons positifs.

En termes d'effets potentiels à long terme, les pyréthrinoïdes sont connus pour être moins toxiques chez l'homme et l'animal que les organophosphorés, en particulier les mammifères, notamment en raison d'une hydrolyse rapide (ATSDR, 2003). En revanche, des effets perturbateurs endocriniens de plusieurs pyréthrinoïdes ont été rapportés, en particulier pour la lambda-cyhalothrine. Une diminution des concentrations circulantes de testostérone a également été observée chez des rats mâles exposés à divers pyréthrinoïdes. Plusieurs études indiquent également une association entre l'excrétion urinaire de métabolites de pyréthrinoïdes et une altération de la qualité du sperme et/ou des altérations des concentrations circulantes des hormones sexuelles et/ou thyroïdiennes dans la population générale masculine (Perry et al, 2007; Han et al, 2008; Xia et al, 2008; Meeker et al, 2009; Ji et al, 2011).

L'évaluation du risque d'exposition à court terme (risque aigu) a permis d'identifier huit couples pesticide-denrée alimentaire, pour lesquelles le rapport ACTEI/DAR a dépassé 100% (Tableau V.2). Les pesticides impliqués dans le dépassement de la DAR sont :

- le chlorpyrifos : risque aigu associé à la consommation de six produits végétaux (pommes, poires, pêches, raisins, nectarines, pommes de terre),
- la deltaméthrine risque aigu associé à la consommation de deux produits végétaux (pommes, poires)
- la lambda-cyhalothrine :risque aigu associé uniquement à la consommation des pommes.

Les dépassements de DAR sont dus principalement au dépassement des LMRs, ces dépassements de LMR pour les couples pesticide-denrée identifiés devraient conduire à une intensification des contrôles au niveau de la production agricole et de la transformation, et à l'identification de l'origine des non-conformités et à la mise en place de mesures de gestion correctives ou suspensives.

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

L'utilisation des produits phytosanitaires dans le but d'assurer une protection adéquate des cultures contre les différents bio-agresseurs susceptibles de nuire au rendement et/ou à la qualité des produits végétaux, rend nécessaire la surveillance des niveaux de résidus de pesticides dans les produits de consommation.

Dans cette optique, ce travail avait pour objectif de faire d'une part une analyse multi-résidus visant à connaître les pesticides qui contaminent nos aliments, et d'autre part évaluer le risque potentiel lié à leur consommation.

Notre étude a été effectuée sur 160 échantillons de fruits et légumes frais et 84 échantillons de grains de blé et d'orge, de farines de blé tendre et de semoules de blé dur. La recherche multi-résidus a concerné 11 pesticides dont six (06) insecticides, deux (02) fongicides et trois (03) herbicides. L'extraction des résidus a été faite par la méthode QuEChERS et leur dosage par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les résultats de recherche multi-résidus montrent que 57,5% des échantillons de fruits et légumes, et 62 % des échantillons de blé et d'orge contenaient au moins un résidu de pesticide. Les résidus de pesticides détectés sont le chlorpyrifos (37 échantillons), le pyrimiphos méthyl (46 échantillons), la deltaméthrine (16 échantillons), la cyperméthrine (02 échantillons), la lambda-cyhalothrine (73 échantillons), la tetraméthrine (02 échantillons), le metalaxyl (39 échantillons), le benalaxyl (15 échantillons), et l'oxyfluorène (01 échantillon).

Le taux de dépassement des LMRs est de 25,62% pour les fruits et légumes et seulement de 4,8% pour les échantillons des céréales. Les pesticides incriminés sont respectivement le chlorpyrifos, la lambda-cyhalothrine, le metalaxyl, la deltaméthrine, le benalaxyl et l'oxyfluorène.

L'évaluation de l'exposition chronique montre un risque potentiel pour le pyrimiphos méthyl (AJE/DJA =74%) lié uniquement à la consommation de blé; et un risque potentiel pour le chlorpyrifos (AJE/DJA=31%) lié à sa consommation dans plusieurs denrées alimentaires (les pommes avec 40% AJE, le blé avec 24% de l'AJE, les pommes de terre avec 9% de l'AJE, et les raisins avec 17% de l'AJE).

L'évaluation de l'exposition à court terme montre un risque aigu pour le chlorpyrifos associé à la consommation de six denrées alimentaires (pommes, poires, raisins, pêches, nectarine et pomme de terre), pour la deltaméthrine. Ce risque est associé à la consommation de deux denrées alimentaires (pommes et poires) et pour la lambda-cyhalothrine à la consommation des pommes.

Dans la continuité de ce travail, il serait intéressant d'approfondir cette étude en élargissant la gamme des matrices afin de pouvoir couvrir la majorité des aliments constructeurs du régime alimentaire algérien. Il serait également intéressant d'élargir la gamme des pesticides à rechercher pour couvrir la majorité des pesticides utilisés en Algérie.

Nos résultats confirment que les consommateurs peuvent être exposés à plus d'un pesticide en consommant un ou plusieurs aliments. Par conséquent, il serait important, dans la continuité de ces travaux, de pouvoir évaluer le risque lié aux expositions combinées à l'ensemble des pesticides auxquels la population générale est susceptible d'être exposée. Une approche existe depuis quelques années qui consiste à sommer les rapports apport journalier estimé / DJA pour les pesticides ayant un mode d'action commun ou un profil toxicologique commun.

Aussi, étant donné que les habitudes alimentaires diffèrent d'un pays à un autre, d'une région à une autre et d'un groupe d'âge à un autre ; il serait donc important d'effectuer des enquêtes dans le but de déterminer le régime alimentaire propre à l'algérien en prenant en compte les différents groupes d'âge. Ces enquêtes permettront une évaluation de risque très précise et plus proche de la réalité.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

Abhauer J., 1991. Pesticide residues-Determination and evaluation in food and environment, in Pesticide chemistry, VCH, New York, 361-372 . In Jawich Dalal 2006. Etude de la toxicité de pesticides vis à vis de deux genres de levures: approche cinétique et moléculaire. Thèse de doctorat. Toulouse. 134p.

[AFSSA] Agence Française de la Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, 2008. Mortalités, effondrements et affaissements des colonies d'abeille : Weakening, collapse and mortality of bee colonies, AFSSA, 222p.

Alavanja M. C., Hoppin J. A., Kamel F., 2004. Health effects of chronic pesticide exposure: cancer and neurotoxicity. *Annual Review of Public Health*, 25:155-197.

Alla S.A.G., Loutfy N. M., Shendy A. H., Ahmed M. T., 2015. Hazard index, a tool for a long term risk assessment of pesticide residues in some commodities, a pilot study. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 73, 985-991

Añasco N., S. Uno, J. Koyama, T. Matsuoka et N. Kuwahara, 2010. Assessment of pesticide residues in freshwater areas affected by rice paddy effluents in Southern Japan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160: 371-383

Anastassiades M, Lehotay SJ, Štajnbaher D, Schenck FJ. 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid- phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J of AOAC Int.* 86: 412–431.

[ANSES] Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, 2014. Site internet de l'Observatoire des résidus de pesticides, France. [www.observatoire-pesticides.fr/](http://www.observatoire-pesticides.fr/).

[ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2003. Toxicological profile for pyrethrins and pyrethroids. Atlanta : U.S. Department of Health and Human Services. ATSDR, p. 328.

Bailey, H.D., Armstrong B.K., De Klerk N.H., Fritsch, L., Atti, J., Scott R.J., Smibert E., Milne E., 2011. Exposure to professional pest control treatments and the risk of childhood acute lymphoblastic leukemia. *International Journal of Cancer* 129, 1678-1688.

Bakırcı GT, Acay DBY, Bakırcı F, Otles S. 2014. Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey. *Food Chemistry*. 160: 379 –392

Baldi I., Filleul L., Mohammed-Brahim B., Fabrigoule C., Dartigues J. F., Schwall S., Drevet J. P., Salamon R., Brochard P., 2001. Neuropsychologic effects of long term exposure to pesticides: results from the French Phytoner study. *Environmental Health Perspectives* 109(8): 839-844.

Baldi I., Gruber A., Rondeau V., Lebailly P., Brochard P., Fabrigoule C., 2011. Neurobehavioral effects of long-term exposure to pesticides: Results from the 4-year follow-up of the Phytoner Study. *Occupational and Environmental Medicine*, 68: 108-115.

Baldi I., Lebailly P., Jean S., Rougetet L., Dulaurent S., Marquet P., 2006. Pesticide contamination of workers in vineyards in France. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 16(2): 115-124.

Baldi I., Lebailly P., Mohammed-Brahim B., Letenneur L., Dartigues J. F., Brochard P., 2003. Neurodegenerative diseases and exposure to pesticides in the elderly. *American Journal of Epidemiology*, 157(5): 409-414.

Baril A., Whiteside M., Boutin C., 2005. Analysis of a database of pesticide residues on plants for wildlife risk assessment. *Environmental toxicology and chemistry*, 24( 2): 360-371

Barracough, D., Kearney, T., and Croxford, A., 2005. Bound residues: environmental solution or future problem? *Environmental Pollution*, 133(1): 85-90.

Beyer A., Biziuk M., 2008. Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food. *Food chemistry*, 108 : 669-680

Blair A., Zheng T., Linos A., Stewart P. A., Zhang Y. W., Cantor K. P., 2001. Occupation and leukemia: a population-based case-control study in Iowa and Minnesota. *American journal of Industrial Medicine*, 40(1): 3-14.

Bocacci-Mariani M., Aiuto V. D., Giannetti V., 2010. Multiresidue method for the determination of organophosphorus pesticides in cereal matrixes. *Journal of AOAC International*, 93(3):999-1006

Bodereau P., 2011. Récepteurs nicotiques neuronaux d'insectes et insecticides : caractérisation de facteurs cellulaires impliqués dans la modulation de l'efficacité des néonicotinoïdes. Université d'Angers, thèse de doctorat : 190p.

Boland J., Koomen I., van Lidth de Jeude J., Oudejans J., 2004. *Agrodok 29, Les pesticides : composition, utilisation et risques*. Fondation Agromisa, Wageningen, 124p.

Bosma H., vanBoxtel M. P., Ponds R. W., Houx P. J., Jolles J., 2000. Pesticide exposure and risk of mild cognitive dysfunction. *Lancet*, 356 (9233): 912-913

Brittain C. A., M. Vighi, R. Bommarco, J. Settele et S. G. Potts, 2010. Impacts of a pesticide on pollinator species richness at different spatial scales. *Basic and Applied Ecology*, 11(2): 106-115

Bullock D.J.W., Harrison P.J., Day S.R. 1976. 'Pirimiphos-methyl: Degradation of Residues in Flour During Baking', ICI Plant Protection Division. Report No. AR2666A.

Buzio L., Tondel M., De Palma G., Buzio C., Franchini I., Mutti A., Axelson O., 2002. Occupational risk factors for renal cell cancer. An Italian case-control study. *La Medicina del Lavoro*, 93(4) : 303-309.

Cabras P., Angioni A., Garau V.L., Menelli E.V., Cabitza F., Pala M., 1998. Pesticide residue in raisin processing. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 46: 2309–2311.

Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit C., Charnay M.-P., Coquet Y., 2005. Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales. Éditions France Agricole, 637 p.

Carbone P., Giordano F., Nori F., Mantovani A., Taruscio D., Lauria L., Figà-Talamanca I., 2006. Cryptorchidism and hypospadias in the Sicilian district of Ragusa and the use of pesticides, *Reproductive Toxicology*, 22:8-12,

Carrabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Revilla-Ruiz P., Hernandez-Mendez J., 2005. Pressurized liquid extraction in the analysis of food and biological samples. *Journal of chromatography A*. 1089 :1-17.

Carson R., 1962. *Silent spring*. Edition 2002: Houghton Mifflin Harcourt, 378p.

(CEN) European Committee for Standardization 2008; Standard Method EN 15662, Food of plant origin – determination of pesticide residues using GC–MS and/or LC–MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE – QuEChERS method, 2008, ([www.cen.eu](http://www.cen.eu) et [www.quechers.com](http://www.quechers.com)).

Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B., and Hinsinger, P., 2003. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environmental Pollution*, 123(2): 229-238.

Cho T.H., Kim B.S., Jo S.J., Kang H.G., Choi B.Y., Kim M.Y., 2009. Pesticide residue monitoring in Korean agricultural products, 2003–05. *Food Additive and Contaminants B surveillance*, 2:27–37.

Ciešlik E., Sadowska-Rociek A., Ruiz J.M.M., Surma-Zadora M., 2011. Evaluation of QuEChERS method for the determination of organochlorine pesticide residues in selected groups of fruits. *Food Chemistry*. 125, 773- 778

Ciscato C.H.P., Amir Bertoni Gebara A.B., Monteiro S.H., 2009. Pesticide residue monitoring of Brazilian fruit for export 2006–2007. *Food Additive and Contaminants: B surveillance*, 2:140–145.

Cliff B., Weibel D. E., Lockyer N. P., Jungnickel H., Stephens G., Vickerman J. C., 2003. Detection of chlorinated pesticides on the surface of fungus using ToF-SIMS. *Applied surface science*, 204: 710-713

Cluzeau S., Patunelle M. C., Lhoutellier C., 2000. *Index phytosanitaire*, Association de coordination technique agricole, ACTA, Paris, 644 p

Cohn B.A., 2011. Developmental and environmental origins of breast cancer: DDT as a case study. *Reproductive Toxicology*, 31: 302-311

Cole D. C., Carpio F., Julian J., Leon N., 1998. Assessment of peripheral nerve function in an Ecuadorian rural population exposed to pesticides. *Journal of Toxicology and Environmental Health A*. 55(2): 77-91.

Colin M.E., Bonmatin J.M., Moineau I., Gaimon C., Brun S., Vermandere J.P., 2004. A method to quantify and analyze the foraging activity of honey bees: relevance to the sublethal effects induced by systemic insecticides. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 47:387-95.

Commission du Codex Alimentarius, 1994. Commission du Codex Alimentarius : Résidus de pesticides dans les denrées alimentaires. FAO/OMS, Rome 477p.

Commission du Codex Alimentarius, 2003. Limites maximales de résidus pour les produits transformés ou prêts à la consommation destinés à l'alimentation humaine et animale. FAO /OMS Rotterdam. 30p.

Coote D.R., Gregorich L. J., 2000. La santé de l'eau. Vers une agriculture durable au Canada Publication 2020F. Ottawa, Canada, 185p.

Couteaux A., Le jeune V., 2004. Index phytosanitaire ACTA 2004. ACTA, 40<sup>e</sup> Edition , Paris. 804p

Cunha S.C., Fernandes J.O., Alves A., Oliveira M.B.P.P., 2009. Fast low-pressure gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of multiple pesticides in grapes, musts and wines. *Journal of Chromatography. A*, 1216: 119 -126

Dalvie M. A., Leslie London L., 2009 . Risk assessment of pesticide residues in South African raw wheat. *Crop Protection*, 28: 864–869

Decourtye A, Devillers J, Cluzeau S, Charreton M, Pham-Delègue M.H., 2004. Effects of imidacloprid and deltamethrin on associative learning in honeybees under semi-field and laboratory conditions. *Ecotoxicology Environmental Safety*,57(3):410-419

[DGCCRF] Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes, 2008. « Surveillance et contrôle des résidus de pesticides dans les produits d'origine végétale en 2007 » site de la DGCCRF : [http://www.dgccrf.bercy.gouv.fr/actualites/brevs/2009/brv0109\\_pesticides.htm](http://www.dgccrf.bercy.gouv.fr/actualites/brevs/2009/brv0109_pesticides.htm), consulté le 26/10/2016.

Djermoun A., 2009. La production céréalière en Algérie : les principales caractéristiques. *Revue Nature et Technologie*, 01 : 45 - 53

Diop A., 2013. Diagnostic des pratiques d'utilisation et quantification des pesticides dans la zone des Niayes de Dakar (Sénégal). Thèse de doctorat, Sénégal : Université du Littoral Côte d'Opale, 190p.

[DPVCT] Direction de la Protection des Végétaux et Contrôles Techniques. 2011. Index des produits phytosanitaires à usage agricole. Alger : Ministère de l'agriculture et du développement rural.

[DPVCT] Direction de la Protection des Végétaux et Contrôles Techniques. 2015. Index des produits phytosanitaires à usage agricole. Alger : Ministère de l'agriculture et du développement rural. [Internet]. Available from: <http://www.inpv.edu.dz/institut/wp->

[content/uploads/2016/03/INDEX\\_PRODUIITS\\_PHYTO\\_2015.pdf](#) .Consulté le 20janvier 2016.

[EC] European Commission, 2001. Review report for the active substance lambda-cyhalothrin. lambda-cyhalothrin 7572/VI/97-final du 25 January 2001. [Internet] [ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?...ViewReview](http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?...ViewReview). Consulté en décembre 2016.

[EC] European Commission, 2016 a. Règlement 2016/60 de la commission du 19 janvier 2016 modifiant les annexes II et III du règlement (CE) no 396/2005 du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne les limites maximales applicables aux résidus de chlorpyrifos présents dans ou sur certains produits. Journal officiel de l'Union européenne, L 14/1 du 21/01/2016.

[EC] European Commission, 2016 b. Règlement d'exécution 2016/146 de la commission du 4 février 2016 renouvelant l'approbation de la substance active «lambda-cyhalothrine» comme substance dont la substitution est envisagée conformément au règlement (CE) no 1107/2009 du Parlement européen et du Conseil concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques, et modifiant l'annexe du règlement d'exécution (UE) no 540/2011. Journal officiel de l'Union européenne, L 30/7 du 05/02/2016

[EFSA] European Food Safety Authority, 2010. Scientific report of EFSA 2008 Annual Report on Pesticide Residues according to Article 32 of Regulation (EC) No 396/20051 European Food Safety Authority; EFSA: Parme, Italy, 442p.

[EFSA] European Food Safety Authority, 2014 a. Conclusion on the peer review of the pesticide human health risk assessment of the active substance chlorpyrifos. EFSA Journal, 12 (4):3640, 34 p.

[EFSA] European Food Safety Authority, 2014 b. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance lambda-cyhalothrin. EFSA Journal, 12(5):3677, 170 p.

[EFSA] European Food Safety Authority, 2015. Reasoned opinion on the revision of the review of the existing maximum residue levels for lambda-cyhalothrin. EFSA Journal, 13(12):4324, 119 p.

[EFSA] European Food Safety Authority, 2017. Review of the existing maximum residue levels for chlorpyrifos according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. EFSA Journal, 15(3):4733, 121p.

Elbert A., Haas M., Springer B., Thielert W., Nauen R., 2008. Applied aspects of neonicotinoid uses in crop protection. Pest Management Science 64: 1099-1105.

El Mrabet K., 2008. Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie .292p

Engel S.M., Wetmur J., Chen J., Zhu C., Barr D.B., Canfield R.L., Wolff M.S., 2011. Prenatal exposure to organophosphates, paraoxonase 1, and cognitive development in childhood. *Environmental Health Perspectives*, 119: 1182-1188.

EPHY. 2004. Catalogue officiel français des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages. <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/wiphy/>. Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation, de la Pêche et des Affaires rurales, Paris, France, 2004.

[FAO] Food and Agriculture Organization, 2003a. Code international de conduite pour la distribution et l'utilisation des pesticides (version révisée). FAO :Rome, 36p.

[FAO] Food and Agriculture Organization, 2003b. Pirimiphos-methyl (086) first draft. [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/JMPR/Evaluation03/pirimiphos-methyl\\_2003.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation03/pirimiphos-methyl_2003.pdf)

[FAO] Food and Agriculture Organization, 2016. Evaluation of pesticide residues: for estimation of maximum residue levels and calculation of dietary intake. Training manual. FAO; Rome, 481p.

Ferrer C., Jose Gómez M., García-Reyes J.F., Ferrer I., Thurman E.M., Fernández-Alba A.R., 2005. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography /tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography, A* 1069:183 – 194

Fillatre Y., 2011. Produits phytosanitaires : Développement d'une méthode d'analyse multi-résidus dans les huiles essentielles par couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse en mode tandem. Thèse de doctorat : Université d'Angers, 266p.

Fleurat-Lessard F., Chaurand M., Marchegay G., Abecassis J., 2007. Effects of processing on the distribution of pirimiphos-methyl residues in milling fractions of durum wheat. *Journal of Stored Products Research* 43 (303): 384–395

Fournier J., 1988. *Chimie des Pesticides*. Ed: Cultures et techniques, Nantes, 351p.

Fréry, N., Guldner, L., Saoudi, A., Garnier, R., Zeghnoun, A., Bidondo, M.L., 2013. Exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement. Tome 2 - Polychlorobiphényles (PCBNDL) et pesticides. In VS, Institut de Veille Sanitaire, Saint Maurice, p. 178.

Fry D.M., 1995. Reproductive effects in birds exposed to pesticides and industrial chemicals. *Environmental Health Perspectives*, 103:165-171

Fussell R. J., Jackson A. K., Reynolds S. L., Wilson M. F., 2002. Assessment of the stability of pesticides during cryogenic sample processing. 1. Apples. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50: 441-448

Gamon M., Leo C., Ten A., 2001. Multiresidue determination of pesticides in fruit and vegetables by gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC international*, 84(4): 1209-1216

Gauvrit C., 2005. Modes d'action des herbicides. *In*: enjeux phytosanitaire pour l'agriculture et l'environnement. Edition Lavoisier, Paris, 73-91

Gevao B., Mordaunt C., Semple K. T., Pearce T. G. Jones K. C., 2000. Bioavailability of nonextractable (bound) pesticide residues to earthworms. *Environmental Science & Technology*, 35 (3) : 501-507

Gigliotti G., Allievi L., 2001. Differential effects of the herbicides Bensulphuron and Cinosulphuron on soil microorganisms. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*. 36: 775 – 777

Gilbert-López B., García-Reyes J.F., Lozano A., Fernández-Alba A.R., Molina-Díaz A., 2010. Large-scale pesticide testing in olives by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry using two sample preparation methods based on matrix solid-phase dispersion and QuEChERS. *Journal of Chromatography. A*; 1217: 6022-6035

Gilliom R.J., 2007. Pesticides in U.S. streams and groundwater. *Environmental Science & Technology*, vol. 41 : 3408-3414

Gingomard M.A., Testud F., 2001. Le fipronil. *In* : Testud F, Garnier R, Delemotte B, eds. *Toxicologie humaine des produits phytosanitaires*. Paris : Eska - Lacassagne, :137-139.

Gonzalez-Curbelo M.A., Herrera-Herrera A.V., Ravelo-Perez L.M., Hernandez-Borges J., 2012. Sample-preparation methods for pesticide-residue analysis in cereals and derivatives. *Trends in Analytical Chemistry*, 38: 32-52

Gonzalez-Curbelo M.A., Lehotay S.J., Hernandez-Borges J., Rodriguez-Delgado M.A., 2014. Use of ammonium formate in QuEChERS for high throughput analysis of pesticides in food by fast, low-pressure gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1358 :75–84.

Gorell J. M., Johnson C. C., Rybicki B. A., Peterson E. L., Richardson R. J., 1998. The risk of Parkinson's disease with exposure to pesticides, farming, well water, and rural living. *Neurology*, 50 (5): 1346-1350

Goswami M. R. , Pati U. K., Chowdhury A., Mukhopadhyay A., 2013. Studies on the effect of cypermethrin on soil microbial biomass and its activity in an alluvial soil. *International Journal of Agriculture and Food Science* 2013, 3(1): 1-9

Hajšlová J., Zrostlíková J., 2003. Matrix effects in (ultra)trace analysis of pesticide residues in food and biotic matrices. *Journal of Chromatography A*, 1000: 181-187

Han Y., Xia Y., Han J., Zhou J., Wang S., Zhu P., Zhao R., Jin N., Song L., Wang X., 2008. The relationship of 3-PBA pyrethroids metabolite and male reproductive hormones among non-occupational exposure males. *Chemosphere*, 72: 785-790.

Hardel L., Eriksson M., Nordstrom M., 2002. Exposure to pesticides as risk factor for non-Hodgkin's lymphoma and hairy cell leukemia: pooled analysis of two Swedish case-control studies. *Leukemia and Lymphoma*, 43(5): 1043-1049.

Herrmann S. S., Poulsen M.E., 2015. Clean-up of cereal extracts for gas chromatography–tandem quadrupole mass spectrometry pesticide residues analysis using primary secondary amine and C18. *Journal of Chromatography A*, 1423 : 47–53

Hernández-Borges J., Cabrera J.C., Rodríguez-Delgado M., Hernández- Suárez E.M., Saúco V.G., 2009. Analysis of pesticide residues in bananas harvested in the Canary Islands (Spain) *Food Chemistry*. 113, 313-319

Hess F. D., 2000. Light –dependent herbicides: an overview. *Weed Science*, 48:160-170

Hiemstra M., de Kok A., 2007. Comprehensive multi-residue method for the target analysis of pesticides in crops using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1154:3-25.

Hildebrandt A., Lacorte S., Barceló D., 2009. Occurrence and Fate of Organochlorinated Pesticides and PAH in Agricultural Soils from the Ebro River Basin. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* , 57(2): 247-255

Holland P.T., Hamilton D., Ohlin B., Skidmore M.W., 1994. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. IUPAC reports on pesticides (31). *Pure and Applied Chemistry*, 66: 335–356

Hu J., Mao Y., White K., 2002. Renal cell carcinoma and occupational exposure to chemicals in Canada. *Occupational Medicine (Lond)*, 52(3); 157-164.

[IFEN] Institut français de l'environnement, 2007. Les pesticides dans les eaux Données 2005. les dossiers ifen n 9 ; France, Ifen , 2007 , 36p.

[Inserm] Institut National de la santé et de la recherche médicale, 2013. Pesticides, Effets sur la santé. Expertise collective. Synthèse et recommandations, France. p. 161.

Jakubowski, M., and Trzcinka-Ochocka, M., 2005. Biological monitoring of exposure: trends and key developments. *Journal of Occupational Health*. 47(1); 22-48.

Jardim A.N.O., Caldas E.D., 2012. Brazilian monitoring programs for pesticide residues in food- Results from 2001 to 2010. *Food Control*. 25: 607-616.

Ji G., Xia Y., Gu A., Shi X., Long Y., Song L., Wang S., Wang X., 2011. Effects of non-occupational environmental exposure to pyrethroids on semen quality and sperm DNA integrity in Chinese men. *Reproductive Toxicology*, 31 : 171-176.

Jiang Y.F., Wang X. T., Jia Y., Wang F., Wu M. H., Sheng G. Y. Fu J. M., 2009. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China. *Journal of Hazardous Materials*, 170: 989-99

[JMPR] Joint FAO/WHO Meetings on Pesticide Residues, 2004. Pesticide residues in food 2004, Report 2004. FAO Plant production and protection paper 178 .FAO, Rome, 375p.

Journal officiel, 1969. Arrêté du 16 -09- 1969 relatif aux autorisations provisoires de vente accordées pour certaines matières actives organochlorées insecticides. Journal Officiel n° 88 : page 1014

Journal officiel; 1987. Loi N°87-17 du 1er août 1987 relative à la protection phytosanitaire. Journal Officiel, n° 32 : 804-811

Journal officiel; 1995. Décret exécutif n° 95-405 du 09 Radjab 1416 correspondant au 02 décembre 1995 relatif au contrôle des produits phytosanitaires à usage agricole. Journal Officiel, n°75 : 16-21

Journal officiel, 2000. Arrêté de 07 Dhou El Hidja 1420 correspondant au 13mars 2000 définissant le contenu des mentions et indications d'emballage des produits phytosanitaires à usage agricole, Journal Officiel, n°28 : page 20.

Journal officiel, 2010. Décret exécutif n° 10-69 du 15 Safar 1431 correspondant au 31 janvier 2010 fixant les mesures applicables lors de l'importation et l'exportation des produits phytosanitaires à usage agricole. Journal Officiel, n°9 :page 3.

Juhasz A. L., and Naidu R., 2001. Extraction and recovery of organochlorine pesticides from fungal mycelia. Journal of microbiology methods, 39: 149-158

Juraske R., Anton A., Castells F, Huijbregts M.A.J., 2007. Human intake fractions of pesticides via greenhouse tomato consumption: comparing model estimates with measurements for Captan. Chemosphere. 67:1102-1107.

Jurewicz J., Hanke W., Johansson C., Lundqvist C., Ceccatelli S., van den Hazel P., Saunders M., Zetterstrom R., 2006. Adverse health effects of children's exposure to pesticides: what do we really know and what can be done about it. Acta Paediatrica Supplementum, 95(453): 71-80.

Juricek, L., Coumoul, X., 2014. Diet, pesticides and neurological diseases. Cahiers de Nutrition et de Dietetique 49, 74-80.

Karmas E., Harris R.S., editors.1988. Nutritional evaluation of food processing. New York: Van Nostrand Reinhold

Katz J.M., Winter C.K., 2009. Comparison of pesticide exposure from consumption of domestic and imported fruits and vegetables. Food and Chemical Toxicology. 47: 335-338.

Kesavachandran, C.N., Fareed, M., Pathak, M.K., Bihari, V., Mathur, N., Srivastava, A.K., 2009. Adverse health effects of pesticides in agrarian populations of developing countries. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 200, 33-52.

Kessler S.C.,Tiedeken E.J., Simcock K.L., Derveau S., Mitchell J., Softley S., Radcliffe A., Stout J.C., Wright G.A., 2015. Bees prefer foods containing neonicotinoid pesticides. *Nature* 521,74-76

Kheddam-Benadjal N., 2012. Enquête sur la gestion des pesticides en Algérie et recherche d'une méthode de lutte alternative contre *Meloidogyne incognita* (Nematoda: Meloidogynidae). Alger, Ecole Nationale Supérieure Agronomique (ENSA).

Kishimba M. A., Henry L., Mwevura H., Mmochi A. J., Mihale M., Hellar H., 2004. The status of pesticide pollution in Tanzania. *Talanta*, 64: 48–53

Knezevic Z., Serda M., Ahel M., 2012. Risk assessment of the intake of pesticides in Croatian diet. *Food Control*. 23: 59-65.

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

Koutros S., Andreott, G., Bernd, S.I., Hughes Barr, K., Lubi, J.H., Hoppin J.A., Kamel F., Sandler D.P., Burdette L.A., Yuenger J., Yeager M., Alavanja M.C.R., Freeman L.E.B., 2011. Xenobioticmetabolizinggene variants, pesticide use, and the risk of prostate cancer. *Pharmacogenetics andGenomics* 21, 615-623.

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 spectrometr. *Journal of. Chromatography . A* 1217,648 – 659

Latif Y., S. Sherazi T.H., Bhangar M.I., 2011.Assessment of pesticide residues in commonly used vegetables in Hyderabad, Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*,74: 2299-2303

Laurent F.M., Rathahao E., 2003. Distribution of [(14)C] imidacloprid in sunflowers (*Helianthus annuus* L.) following seed treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 8005-8010.

Leandro C.C., Hancock P., Fussell R.J., Keely B.J., 2006. Comparison of ultra-performance liquid chromatography and high-performance liquid chromatography for the determination of priority pesticides in baby foods by tandem quadrupole mass spectrometry.*Journal of . Chromatography A*, 1103, 94 101

Leandro C.C., Hancock P., Fussell R.J., Keely B.J., 2007. Ultra-performance liquid chromatography for the determination of pesticide residues in foods by tandem quadrupole mass spectrometry with polarity switching. *Journal of Chromatography. A*, 1144 : 161-169.

LeDoux M., 2011. Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades. *Journal of Chromatography A*, 1218 (8) : 1021–1036

Lehotay S.J., 2007. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study, *Journal of AOAC International*. 90: 485–520.

Lehotay S.J., 2011. QuEChERS Sample Preparation Approach for Mass Spectrometric Analysis of Pesticide Residues in Foods . *In* : Jerry Zweigenbaum (ed.), *Mass Spectrometry in Food Safety: Methods and Protocols*. Springer, p 65-91

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, *J. AOAC Int.* 88 : 595–614.

Lehotay S.J., Son K.A., Kwon H., Koesukwiwat U., Fu W., Mastovska K., Hoh E., Leepipatpiboon N., 2010. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *Journal of Chromatography. A*, 1217: 2548- 2560

Li J., Dong F., Xu J., Liu X., Li Y., Shan W., Zheng Y., 2011. Enantioselective determination of triazole fungicide simeconazole in vegetables, fruits, and cereals using modified QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) coupled to gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica. Acta* 702, 127-135

Li X. H. , Wang W., Wang J., Cao X. L., Wang X. F., Liu J. C. , Liu X. F., Xu X. B., Jiang X.N., , 2008. Contamination of soils with organochlorine pesticides in urban parks in Beijing, China. *Chemosphere* , 70 (9):1660-1668

Lovasi G.S., Quinn J.W., Rauh V.A., Perera F.P., Andrews H.F., Garfinkel R., Hoepner L., Whyatt R., Rundle A., 2011. Chlorpyrifos exposure and urban residential environment characteristics as determinants of early childhood neurodevelopment. *American Journal of Public Health*; 101: 63-70.

Lozowicka B., Kaczynski P., Paritova A.E., Kuzembekova G.B., Abzhalieva A.B., Sarsembayeva N.B., Alihan K., 2014. Pesticide residues in grain from Kazakhstan and potential health risks associated with exposure to detected pesticides. *Food and Chemical Toxicology*, 64: 238–248

Lu C., Barr D. B., Pearson M. A., Waller L. A., 2008. Dietary intake and its contribution to longitudinal organophosphorus pesticide exposure in urban/suburban children. *Environmental Health Perspectives*, 116(4): 537-542.

Lu C., Toepel K., Irish R., Fenske R. A., Barr D. B., Bravo R., 2006. Organic diets significantly lower children's dietary exposure to organophosphorus pesticides. *Environmental Health Perspectives*, 114(2): 260-263.

Luo Y., Zhang M., 2009. Multimedia transport and risk assessment of organophosphate pesticides and a case study in the northern San Joaquin Valley of California. *Chemosphere*, 75: 969-978.

[MADR] Ministère d'agriculture et de développement rural, 2013a. Les statistiques agricoles du 2000-2012. Data fourni sous format Excel le mois Février 2013.

[MADR] Ministère d'agriculture et de développement rural, 2013b. Le programme quinquennal 2015-2019 un programme dédié à la consolidation du développement agricole et rural : rapport préliminaire. [Internet] [http://www.itdas.dz/files/download /Programme%20quinquennal%20de%20consolidation%202015-2019%20\\_%20Version%20samedi%202009\\_11\\_2013% 20\\_% 2019 h45.pdf](http://www.itdas.dz/files/download/Programme%20quinquennal%20de%20consolidation%202015-2019%20_%20Version%20samedi%202009_11_2013%20_%202019%20h45.pdf) Consulté en juin 2016.

[MADR] Ministère d'agriculture et de développement rural, 2015. Les statistiques agricoles du 2015. Data fourni sous format Excel le mois décembre2015.

Malinowska E. Jankowski K., Sosnowski J, Wiśniewska-Kadzajjan B., 2015. Pesticide residues in cereal crop grains in Poland in 2013. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(6): 329.

Mastovska K., Dorweiler K.J., Lehotay S.J., Wegscheid J.S., Szpylka K.A., 2010. Pesticide multiresidue analysis in cereal grains using modified QuEChERS method combined with automated direct sample introduction GC-TOFMS and UPLC-MS/MS techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58: 5959-5972.

Maumené C., 2008. Un fongicide à la loupe : le mode d'action des triazole. *Perspectives agricoles* n° 345 :60-61.

Maxim L., Van der Sluijs J.P., 2007. Uncertainty: cause or effect of stakeholders' debates? Analysis of a case study: the risk for honeybees of the insecticide Gaucho. *Science of Total Environment*, 376 : 1-17.

McCauley L. A., Anger W. K., Keifer M., Langley R., Robson M. G., Rohlman D., 2006. Studying health outcomes in farmworker populations exposed to pesticides. *Environmental Health Perspectives*. 114(6): 953-960

McCormack A.L., Thiruchelvam M., Manning-Bog A. B., Thiffault C., Langston J. W., Cory-Slechta D. A. , Di Monte D. A., 2002. Environmental risk factors and Parkinson's disease: selective degeneration of nigral dopaminergic neurons caused by the herbicide paraquat. *Neurobiology of Disease*, 10 (2): 119-127

Meeker, J.D., Barr D.B., Hauser R., 2009. Pyrethroid insecticide metabolites are associated with serum hormone levels in adult men. *Reproductive Toxicology*, 27: 155-160.

Merhi M., 2008. Etude de l'impact de l'exposition à des mélanges de pesticides à faibles doses : caractérisation des effets sur des lignées cellulaires humaines et sur le système hématopoïétique murin. Thèse de doctorat : Université de Toulouse, 140p.

Mills P. K., Yang R., 2003. Prostate cancer risk in California farm workers. *Journal of Occupational Environmental Medicine*. 45(3): 249-258.

Mol H.G.J., Plaza-Bolano P., Zomer P., de Rijk T.C., Stolker A.A.M., Mulder P.P.J., 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 : 9450-9455.

Multigner L., 2005. Effets retardés des pesticides sur la santé humaine. Delayed effects of pesticides on human health *Environnement, Risque & Santé*, 4: 187-194.

Naidoo S., London L., Burdorf A., Naidoo R., Kromhout H., 2011. Spontaneous miscarriages and infant deaths among female farmers in rural South Africa. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health* 37, 227-236.

Nasreddine L., Parent-Massin D., 2002. Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry?. *Toxicology Letters*. 127: 29-41.

Ngom S., Seydou T., Thiam M.B., Anastasie M., 2012. Contamination des produits agricoles et de la nappe phréatique par les pesticides dans la zone des Niayes au Sénégal. *Revue Scientifique et Technologique, Synthèse* 25 : 119- 130

Nguyen T.D., Lee B.S., Lee B.R. Lee D.M, Lee G., 2007. A multiresidue method for the determination of 109 pesticides in rice using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) sample preparation method and gas chromatography/mass spectrometry with temperature control and vacuum concentration. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 21: 3115-3122.

Nguyen T.D., Han E.M., Seo M.S., Kim S.R., Yun M.Y., Lee D.M., Lee G.H., 2008a. A multi-residue method for the determination of 203 pesticides in rice paddies using gas chromatography/mass spectrometry. *Analytica Chimica. Acta* 619: 67-74.

Nguyen T.D., Yu J.E., Lee D.M., Lee G.H., 2008b. A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry. *Food Chemistry* , 110: 207-213

Nougadère A., 2015. Surveillance des expositions alimentaires aux résidus de pesticides : développement d'une méthode globale d'appréciation quantitative du risque pour optimiser l'évaluation et la gestion du risque sanitaire. Thèse de doctorat : Université de Toulouse, 235p.

Nougadère, A., Sirot, V., Kadar, A., Fastier, A., Truchot, E., Vergnet, C., Hommet, F., Baylé, J., Gros, P., Leblanc, J.C., 2012. Total diet study on pesticide residues in France: Levels in food as consumed and chronic dietary risk to consumers. *Environment International*, 45:135-150.

Nougadère A., Merlo M., Héraud F., Réty J., Truchot E., Vial G., Cravedi J.P. and Leblanc J.C., 2014. How dietary risk assessment can guide risk management and food monitoring programmes: The approach and results of the French Observatory on pesticide residues (ANSES/ORP). *Food Control*, 41: 32-48

Ntow W., 2001. Organochlorine pesticides in water, sediment, crops and human fluids in a farming community in Ghana. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*, 40: 557-563

Oerke E.C., 1996. The impact of disease and disease control on crop production. *In* Lyr H., Russell P.E., Sisler H.D.; *Modern fungicides and antifungal compounds I*. Intercept, Andover, 17-24.

[ONFAA] Observatoire National des filières Agricoles et Agroalimentaires, 2015. Bilan du commerce extérieur algérien des céréales 2015. [Internet]. <http://onfaa.inraa.dz/index.php/marches-et-filieres/commerce-international/item/147-bilan-du-commerce-exterieur-algerien-des-cereales-2015>. Consulté en mai 2016.

[ONSSA] Office National de Sécurité Sanitaire des produits Alimentaire, 2017. Index des produits phytosanitaires, Maroc [Internet].<http://eservice.onssa.gov.ma/IndPesticide.aspx> consulté en Mars 2017.

Ouattara B., Savadogo P.W., Traore O., Koulibaly B., Sedogo M. P., Traore A.S.2010. Effet des pesticides sur l'activité microbienne d'un sol ferrugineux tropical du Burkina Faso. *Cameroon Journal of Experimental Biology*, 06 (01): 11-20.

Pal R., Chakrabarti K., Chakraborty A. , Chowdhury A., 2005. Pencycuron application to soils: Degradation and effect on microbiological parameters. *Chemosphere*, 60(11): 1513-1522

Panuwet P., Prapamontol T., Chantara S., Barr D.B., 2009. Urinary pesticide metabolites in school students from northern Thailand. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212 : 288-297.

Parveen Z., Riazuddin Iqbal S., Khuhro M.I., Bhutto M.A., Ahmed M., 2011. Monitoring of multiple pesticide residues in some fruits in Karachi, Pakistan. *Pakistan Journal of Botany*.43: 1915–1918.

Payá P., Anastassiades M., Mack D., Sigalova I., Tasdelen B., Oliva J., 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. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* , 389:1697-1714.

Perry M.J., Venners S.A., Barr D.B., Xu X., 2007. Environmental pyrethroid and organophosphorus insecticide exposures and sperm concentration. *Reproductive Toxicology* 23, 113-118.

Pettigrew, A., 2008. Protégeons les abeilles des pesticides. *In* Agrireseau. [Internet]. <http://www.agrireseau.qc.ca/Rap/documents/b01gen08.pdf> . Consulté le 18 novembre 2015.

- Philogène B.J.R., 2005. Effets non intentionnels des pesticides organiques de synthèse : impact sur les écosystèmes et la faune. *In*: enjeux phytosanitaire pour l'agriculture et l'environnement. Edition Lavoisier, Paris, 172-187
- Picó Y., Font G., Mañes J., 2004. in Handbook of food analysis, 2nd Ed., L. M. L. Nollet (Ed.), Marcel Dekker, New York, NY, 1072 p.
- Plaza-Bolaños P, Padilla-Sánchez J. A., Garrido-Frenich A., Romero-González R. Martínez-Vidal L. , 2012. Evaluation of soil contamination in intensive agricultural areas by pesticides and organic pollutants: south-eastern Spain as a case study. *Journal of Environmental Monitoring*, 14: 1181-1188
- Prodanov M., Sierra I., Vidal-Valverde C., 2004. Influence of soaking and cooking on the thiamin, riboflavin and niacin contents of legumes. *Food Chemistry*. 84: 271–277.
- Provost D., Cantagrel A., Lebailly P., Jaffre A., Loyant V., Loiseau H., Vital A., Brochard P., Baldi I., 2007. Brain tumours and exposure to pesticides: a case control study in southwestern France. *Occupational Environmental Medicine*, 64(8) : 509-514.
- Qin G., Li Y., Chen Y., Sun Q., Zuo B., He F., Shen N., Jia G., Ding G., 2015. Pesticide residues determination in China vegetables in 2010–2013 applying gas chromatography with mass spectrometry. *Food Research International*. 72: 161–167.
- Rastoin J.L., Benabderrazik E. H., 2014 .Céréales et oléoprotéagineux au Maghreb. Pour un co-développement de filières territorialisées.Chapitre 1 Algérie .IPEMED, 30p .
- Rauh V.A., Perera F.P., Horton M.K., Whyatt R.M., Bansal R., Hao X., Liu J., Barr D.B.,Theodore A. Slotkin T.A., Peterson B.S.,2012. Brain anomalies in children exposed prenatally to a common organophosphate pesticide. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)* 109 (20): 7871–7876
- Ray D.E., 1991. Pesticides derived from plants and other organisms. In : Hayes WJ, Laws ER, eds. *Handbook of Pesticide Toxicology*. San Diego : Academic Press, :585-636.
- Reinecke S.A. et Reinecke A. J., 2007.The impact of organophosphate pesticides in orchards on earthworms in the Western Cape, South Africa. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 66 (2): 244-251
- Relyea R.A., 2003. Predator cues and pesticides: a double dose of danger for amphibians. *Ecological Applications*, 13 (6): 1515-1521
- Roeleveld N., Bretveld R., 2008. The impact of pesticides on male fertility. *Current Opinion in Obstetrics Gynecology* , 20:229-233
- Root M., 1990. Biological monitors of pollution. *BioScience*, 40:83-86
- Russell C., Schultz C. B., 2009. Effects of grass-specific herbicides on butterflies: an experimental investigation to advance conservation efforts. *Journal of Insect Conservation*, 14 (1): 53-63

Sapbamrer R., Hongsibsong S., 2014. Organophosphorus pesticide residues in vegetables from farms, markets, and a supermarket around Kwan Phayao Lake of Northern Thailand. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 67: 60–67.

Saunders M., Fox D., Salisbury C., Strokes V., Palmer A., Preece A., 2004. Placental transfer and foetal uptake of pesticides. *Toxicology and applied pharmacology*. 197(3) 341.

Schiavon, M., Jacquin, F., 1972. Contribution to the technical study of the migration of some organic compounds in soils. *Bulletin de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires* : 221-225.

Shahla Y. et D'Souza D., 2010. Effects of pesticides on the growth and reproduction of earthworm: A Review. *Applied and Environmental Soil Science*, 2010:1- 9

Sharma J., Satya S., Kumar V., Tewary D.K., 2005. Dissipation of pesticides during bread making. *Journal of Chemical Health and Safety*, 12: 17–22

Shelton J.F., Geraghty E.M, Tancredi D.J., Delwiche L.D., Schmidt R.J., Ritz B., Hansen R.L., Hertz-Picciotto I., 2014. Neurodevelopmental disorders and prenatal residential proximity to agricultural pesticides: the CHARGE study. *Environmental Health Perspectives*, 122 (10):1103-1109

Skretteberg L.G., Lyrån B., Holen B., Jansson A., Fohgelberg P., Siivinen K., Andersen J.H., Jensen B.H., 2015. Pesticide residues in food of plant origin from Southeast Asia - A Nordic project. *Food Control*. 51: 225-235.

Stevens J.T., Sumner D.D., 1991. Herbicides. In : Hayes WJ, Laws ER, eds. *Handbook of Pesticide Toxicology*. San Diego : Academic Press, 1991:1317-1408.

Stokes L., Stark A., Marshall E., Narang A., 1995. Neurotoxicity among pesticide applicators exposed to organophosphates. *Occupational and Environmental Medicine*, 52(10) : 648-653.

Sugiyama S., Shimada N., Miyoshi H., Yamauchi K., 2005. Detection of thyroid system-disrupting chemicals using in vitro and in vivo screening assays in *Xenopus laevis*. *Toxicological Sciences*, 88 : 367-374

Swarnam T.P., Velmurugan A., 2013. Pesticide residues in vegetable samples from the Andaman Islands, India. *Environmental Monitoring Assessment*. 185:6119–6127.

Szpyrka E., Kurdziel A., Matyaszek A., Podbielska M., Rupa J., Słowik-Borowiec M., 2015. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from the region of south-eastern Poland. *Food Control*. 48: 137-142.

Tabb M.M., Blumberg B., 2006. New modes of action for endocrine-disrupting chemicals. *Molecular Endocrinology*, 20: 475-482

Takatori S., Okihashi M., Okamoto Y., Kitagawa Y., Kakimoto S., Murata H., Sumimoto T., Tanaka Y., 2008. A rapid and easy multiresidue method for the determination of pesticide

residues in vegetables, fruits, and cereals using liquid Chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International*. 91: 871-883

Testud F., 2001. Les Carbamates. In : Testud F, Garnier R, Delemotte B, eds. *Toxicologie humaine des produits phytosanitaires*. Paris : Eska - Lacassagne:143-148.

Testud F., Marcotullio E., 2001. Les Dithiocarbamates. In : Testud F, Garnier R, Delemotte B, eds. *Toxicologie humaine des produits phytosanitaires*. Paris : Eska - Lacassagne, 2001:149-159

Tingle C.C., Rother J.A., Dewhurst C.F., Lauer S., King W.J., 2003. Fipronil : environmental fate, ecotoxicology, and human health concerns. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 176:1-66

Tomizawa M., Casida J.E., 2003. Selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors. *Annual Review of Entomology* ,48: 339-364.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency, 2011. Chlorpyrifos: Preliminary Human Health Risk Assessment for Registration Review, 30 June 2011, 159 pp.

Uygun U., Senoz B., Koksel H., 2008. Dissipation of organophosphorus pesticides in wheat during pasta processing. *Food Chemistry* 109, 355–360.

Uygun U., Senoz B., Oztürk S., Koksel H., 2009. Degradation of organophosphorus pesticides in wheat during cookie processing. *Food Chemistry*, 117 : 261–264

Van Leeuwen, J. A., Waltner-Toews, D., Abernathy, T., Smit, B., Shoukri, M., 1999. Associations between stomach cancer incidence and drinking water contamination with atrazine and nitrate in Ontario (Canada) agroecosystems, 1987-1991. *International Journal of Epidemiology*, 28(5); 836-840.

Van Maele-Fabry G., Duhayon S., Mertens C., Lison D., 2008. Risk of leukaemia among pesticide manufacturing workers: a review and meta-analysis of cohort studies. *Environmental Research* .106(1): 121-137.

Van Maele-Fabry G., Libotte V., Willems J., Lison D., 2006. Review and metaanalysis of risk estimates for prostate cancer in pesticide manufacturing workers. *Cancer Causes and Control*, 17(4): 353-373.

Wauchoper.D., 1978. The pesticide content of surface water drainage from agricultural fields: A review. *Journal of Environmental Quality*, 7: 459-472

[WHO] World Health Organization, 1992. *Our Planet, Our Health: Report of the WHO Commission on Health and Environment*. WHO, Geneva, Switzerland, 282p

[WHO] World Health Organization, 1997. Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues (revised). [Internet].: [http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/en/pesticide\\_en.pdf](http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/en/pesticide_en.pdf). Consulté en Janvier 2016

[WHO] World Health Organization, 2006. The GEMS/Food consumption cluster diets [Internet]. <http://www.who.int/foodsafety/chem/ClusterDietsAug06.xls> .Consulté en Janvier 2016

[WHO] World Health Organization, 2009. Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food. Chapter 6, Dietary exposure assessment of chemicals in food. Environmental Health Criteria, No. 240 [Internet]. FAO/WHO International programme on chemical safety. Geneva: WHO. [Internet] [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44065/9/WHO\\_EHC\\_240\\_9\\_eng\\_Chapter6.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44065/9/WHO_EHC_240_9_eng_Chapter6.pdf). Consulté en Janvier 2016

[WHO] World Health Organization, 2014. International estimated short-term intake (IESTI) [Internet]. [http://www.who.int/foodsafety/chem/guidance\\_for\\_IESTI\\_calculation.pdf](http://www.who.int/foodsafety/chem/guidance_for_IESTI_calculation.pdf) .Consulté le 20 Janvier 2016.

Walorczyk S., 2007. Development of a multi-residue screening method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1165:200-212

Walorczyk S., 2008. Development of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography–tandem quadrupole mass spectrometry: II. Improvement and extension to new analytes. *Journal of Chromatography A*, 1208 :202-214

Williamson S.M., Willis S.J., Wright G. A.2014. Exposure to neonicotinoids influences the motor function of adult worker honeybees. *Ecotoxicology*, 23(8): 1409–1418

Winter C.K., 2012. Pesticide residues in foods. In: Schrenk D, editor. *Pesticide residues in foods*. Amsterdam : Elsevier; p.183–200.

Young M. S., Early M. F., Mallet C. R., Krol J., 2001. Application of a mixed-mode solid-phase extraction and cleanup procedure for LC/MS determination of thiabendazole and carbendazime in apple juice. *Journal of AOAC international*, 84, 5, 1608-1613

Xia Y., Han Y., Wu B., Wang S., Gu A., Lu N., Bo J., Song L., Jin N., Wang X., 2008. The relation between urinary metabolite of pyrethroid insecticides and semen quality in humans. *Fertility and Sterility*, 89: 1743-1750.

Zhang L., Liu S., Cui X., Pan C., Zhang A., Chen F.,2012. A review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in foods. *Central European Journal of Chemistry* 10(3) : 900-925

Zollner P., Leitner A., Berner D., Kleinova M., Jodlbauer J., Mayer B.X., Lindner W., 2003. Improving LC–MS/MS Analyses in Complex Food Matrices, Part I: Sample Preparation and Chromatography. *LC-GC Europe*, 16: 163 -168

# **ANNEXES**

Matière active fongicide	Matière active fongicide
Acide phosphorique + hydroxyde de potassium	Fluopicolide + Fosetyl aluminium
Acides gras ADN ARN+ OE	Flutriafol
Azoxystrobine	Flutrianol + tiabendazole
Azoxystrobine + Chlorothalonil	Fluzilazole + carbendazim
Azoxystrobine + Cyproconazole	Folpel
Azoxystrobine + Difeconazole	Fosetyl aluminium
Benalaxyl + Mancozèbe	Fosetyl aluminium + Folpet
Benomyl	Hexaconazole
Bitertanol	Hydroxyde de cuivre
Boscalid + Pyraclostrobine	Hymexazole
Bouillie Bordelaise	Iprodione
Bromuconazole	Iprovalicarbe + Oxychlorure de cuivre
Bupirimate	Iprovalicarbe + propinèbe
Captane	Kresoxim methyl
Carbendazim	Mancozèbe
Carboxin + thirame	Mancozèbe + Benalaxyl
Chlorothalonil	Mancozèbe + dérivé d'hydroxyde
Chlorothalonil + oxychlorure de cuivre	Mancozèbe + Dimetomorphe
Cuivre	Mancozèbe + Fenamidone
Cuivre + mancozèbe	Mancozèbe + Metalaxyl
Cymoxanil + mancozèbe	Mandipropamid
Cymoxanil + Mancozèbe + cuivre	Manèbe
Cymoxanil + oxychlorure de cuivre	MEPTYLDINOCAP
Cymoxanil + sulfate de cuivre	Metalaxyl + chlorothalonil
Cyprodinil	Metalaxyl + oxychlorure de cuivre
Cyprodinil + Fludioxonil	Metalaxyl M
Difenoconazole	Metalaxyl M + Chlorothalonil
Difenoconazole + Cyproconazole	Metalaxyl M + Folpel
Difenoconazole + propiconazole	Metalaxyl M + Mancozèbe
Dimethomorphe + mancozèbe	Metalaxyl M + oxychlorure de cuivre
Dimethomorphe + Oxychlorure de cuivre	Metham sodium
Dinocap + Myclobutanil	Metiram zinc
Dodine	Myclobutanil
Driol	Oxychlorure de cuivre
Epoxiconazole	Oxychlorure de cuivre + mancozèbe
Ethaboxam	Oxychlorure de cuivre + Zinèbe + Manèbe
Famoxadone + cymoxanil	Oxyquinoleate de cuivre
famoxadone + Mancozèbe	Penconazole
Fenamidone + fosetyl aluminium	Peroxyde d'Hydrogène
Fenamidone + propamocarbe HCl	Plochloraz
Fenarimol	Procymidone
Fenhexamide	Propamocarbe
Fenugreg	Propamocarbe + fosetyl aluminium

Matière active fongicide	Matière active fongicide
Fludioxonil	Tebuconazole
Propamocarbe HCl	Tetraconazole
Propamocarbe HCl + Fluopicolide	Thiabendazole
Propiconazole	Thiophanate -methyl
Propiconazole + Cyproconazole	Thirame
Propinèbe	Tolyfluanid
Propinèbe + cymoxanil	Triadimenol
Propinèbe + oxychlorure de cuivre	Trifloxystrobine
Prothioconazole + Tebuconazole	Triforine
Pyrimethanil	Triticonazole
Quinozol	Zinèbe
Soufre	Zirame
Soufre + oxychlorure de cuivre	Zoxamide + mancozèbe
Spiroxamine	
Spiroxamine + tebuconazole + triadimenol	
Sulfate de cuivre	
Sulfate de cuivre + cymoxanil	
Sulfate de Cuivre neutralisé à la chaux	
Sulfate tetracuvrique + Mancozèbe	
Sulfate tetracuvrique tricalcique	
Sulfate tetracuvrique tricalcique + cymoxanil	

**Remarque** : cette liste a été établie selon l'index des produits phytosanitaire 2011 (DPVCT, 2011)

## ANNEXE I

Matière active insecticide	Matière active insecticide
1,3 dichloropropène	Deltamethrine
Abamectine	Diafenthiuron
Acephate	Diazinon
Acetamipride	Dichlorvos
Acetamipride + Cypermethrine	Dichlorvos + Malathion
Acide B indole butyrique	Dichlorvos + Malathion + Pyrethrines naturelles
Acide borique	Dicofol
acide gras végétal	Diflubenzuron
Acrinathrine	Dimethoate
Alpha-cypermethrine	Dimethoate + Chlorpyriphos
Aluminium phosphid	Emamectin benzoate
Amitraze	Endosulfon
Azadiractine	Esfenvalerate
Azocyclotin	Esfenvalerate + fenvalerate
Bacillus thuringiensis	Farnesol + Nerolidol + Geraniol
Béta-cyfluthrine	Fenbutatin oxyde
Béta-cypermethrine	Fenbutatin oxyde
Bifenthrine	Fénitrothion
Bromopropylate	Fenoxycarb
Buprofezin	Fenoxycarb + lufenuron
Carbaryl	Fenpiroximate
Carbosulfan	Fenpropathrine
Chlorantraniliprole	Fenthion
Chlorantraniliprole + Abamectine	Fenvalerate
Chlorantraniliprole + Lambda-cyhalothrine	Flufenoxuron
Chlorantraniliprole + Thiamethoxam	Fosthiasate
Chlorpyriphos	Hexythiazox
Chlorpyriphos + Cypermethrine	Huile blanche
Chlorpyriphos + dimethoate	Huile de pétrol
Chlorpyriphos + Metholate	Huile Minérale
Chlorpyriphos + Methomyl	huile minérale paraffinique
Chlorpyriphos methyl	Hydrolisat de protéines
Clofentezine	Imidaclopride
Cyfluthrine	Indoxacarbe
Cyhexatin	Lambda-cyhalothrine
Cyhexatin + fenbutatin oxyde	lambda-cyhalothrine + pyrimicarbe
Cypermethrine	Lufenuron
Cypermethrine + Chlorpyriphos	Lufenuron + Fenoxycarbe
Cypermethrine + fenitrothion	Malathion
Cyromazine	Mercaptodimethur

Matière active insecticide	Matière active insecticide
Méthidathion	Spinosad
Methomyl	Spirodichlofène
Oxamyl	Spiromicifen
Oxyquinoleate de cuivre	SPIROTETRAMAT
Parathion methyl	taufluvalenate
Permethrine	TEFLUBENZURON
Phosalone	Thiaclopride
Phosmet	Thiaclopride + Deltamethrine
phosphure d'Aluminium	Thiamethoxam
PHOSPHURE DE MAGNESIUM	Thiamethoxam + lambdacyhalothrine
profenofos	Thiocyclam
Propargite	Tralomethrine
Proteine hydrolysée + OE	Trichlorfon
Pymetrozine	Zéta-cypermethrine
Pyridabène	
pyrimicarbe	
pyrimicarbe	
pyrimicarbe	
Pyrimophos methyl	
Pyriproxifène	
Spinetoram	

**Remarque** : cette liste a été établie selon l'index des produits phytosanitaire 2011 (DPVCT, 2011)

matière active herbicide	matière active herbicide
Iodosulfuron-methyl-Na + Amidosulfuron + Mefenpyr-diethyl	Metribuzine
2,4 D	Oxyfluorène
Aminotriazole+ thiocyanate d'ammonium	Paraquat
Bentazone	pendimethaline
Bromoxynil	phenamiphos
Chloridazone	prometryne
Clethodime	propachlore
Clodinafop-propagyl	Propaquizafop
Clodinafop-propagyl + Cloquintocet-mexyl	Propoxycarbazone Na
Clomazone	Propoxycarbazone Na + Mefenpyr-diethyl + Mesosulfuron-methyl-Na
Dicamba + 2,4 D	Propyzamide
Dicamba + Triasulfuron	prosulfocarbe
Diclofop-methyl	Pyroxsulam + Cloquintocet-mexyl
Diclofop-methyl + fenoxaprop-p-ethyl	Sulfosulfuron
diclofop-methyl + fenoxaprop-p-ethyl + mefenpyr-diethyl	Tribenuron-methyl
Diuron	trichlorpyr acide
Fenoxaprop-p-ethyl	trichlorpyr acide + 2,4 D
Fenoxaprop-p-ethyl + Iodosulfuron-methyl-Na + mefenpyr-diethyl	trifluraline
Flamprof-Isopropyl-R isomer+ MCPA	
Florasulam + 2,4 D	
fluazifop-p-butyl	
Glufosinate-ammonium	
Glyphosate	
Glyphosate + oxyfluorfen	
Hydrazide maleique	
Iodosulfuron-methyl-Na + mesosulfuron-methyl-Na	
Linuron	
Mesosulfuron-methyl-Na + Mefenpyr-diethyl+ iodosulfuron-methyl-Na	
Métosulam + 2,4 D Ester	

**Remarque** : cette liste a été établie selon l'index des produits phytosanitaire 2011 (DPVCT, 2011)

## ANNEXE II

### Limites maximales en résidus LMRs

Résidus	blé	pomme	PDT	Raisin	pêche	prune	nectarine	tomate	poire	Fraise
Benalaxyl	0,05*	0,05*	0,05*	0,3	0,05*	0,05*	0,05*	0,5	0,05*	0,05*
Chlorpyrifos	0,05*	0,5	0,05*	0,5	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5
Cypermethrin	2	1	0,05*	0,5	2	2	2	0,5	1	0,07
Deltamethrin	2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2
Lambdacyhalothrin	0,05	0,1	0,02*	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,5
Metalaxyl	0,05*	1	0,05*	2	0,05*	0,05*	0,05*	0,2	1	0,5
Metribuzin	0,1*	0,1*	0,1*	0,1*	0,1*	0,1*	0,1*	0,1*	0,1*	0,1*
Oxyfluorfen	0,05*	0,1	0,05*	0,1	0,1	0,05*	0,1	0,05*	0,1	0,05*
Simazin	0,01*	0,01*	0,01*	0,2	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*
Tetramethrin	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*
Pyrimiphos methyl	5	0,05*	0,05*	0,05*	0,05*	0,05*	0,05*	1	0,05*	0,05*

\*limite de quantification

## Doses toxicologiques de référence et classification toxicologique

Résidus	DJA Source	ARfD Source	AOEL	Classification toxicologique
Benalaxyl	0.04 (Dir 04/58) 0,07 (JMPR 2005)	0,1 (JMPR 2005)	0.06	N R50/53
Chlorpyrifos	0.001 (EFSA, 2014) 0,01 (JMPR, 2004)	0.005 (EFSA, 2014) 0,1 (JMPR 2004)	0.001 (EFSA, 2014)	N T R25 R50/53
Cypermethrin	0.015	0.04	0.01	N T R25 R37 R48/22 R50/53
Deltamethrin	0.01 (EC, 2002)	0.01 (EC, 2002)	0.0075	N T R23/25 R50/53
Lambdacyhalothrin	0,005 (EC,2001) 0.0025 (EFSA, 2014)	0,0075 (EC,2001) 0.005 (EFSA, 2014)	0.00063 (EFSA, 2014)	N T+ R21 R25 R26 R50/53
Metalaxyl	0.08 (EC, 2002)	0.5	0.08	Xn R22 R41
Metribuzin	0.013	0.02	0.02	N Xn R22 R50/53
Oxyfluorfen	0.003	0.3	0.013	N Xn R40 R50/53
Tetramethrin	0,020 (AUS, 1992)	Non trouvé	Non trouvé	/
Pyrimiphos methyl	0.004 (EFSA, 2005) 0,03 (JMPR, 2006)	0.15 (EFSA, 2005) 0,2 (JMPR 2006)	0.02 Dir 07/52	N Xn R22 R50/53