



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Supérieure Agronomique

المدرسة الوطنية العليا للفلاحة

Thèse

En Vue De L'obtention D'un Doctorat
D'Etat En Sciences Agronomiques

Présentée Par :

Imane SAIDI ADIMI

Recherche et analyse des résidus de pesticides dans la tomate et la courgette cultivées dans la région de Boudouaou et Douaouda

Soutenu Publiquement le **10 /09/2018**

Devant le jury composé de :

Thèse dirigée par :

Mme. MOUHOUCHE Fazia

Professeur, ENSA

Président (e) :

Mme. DOUMANDJI MITICHE Bahia

Professeur, ENSA

Examineurs :

Mme. BELKEBIR SANSAL Aicha

Professeur, USTHB

Mme. HALOUANE SAHIR Fatima Zahra

Professeur, UMBB

Année universitaire 2018-2019

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la persévérance pour pouvoir achever ce travail.

Ma reconnaissance et mes sincères remerciements vont à Mme. MOUHOUCHE Fazia Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique (ENSA) d'El Harrach, qui m'a fait l'honneur de diriger cette thèse et qui par ses précieuses orientations a contribué à l'élaboration de ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de mon respect, mon estime et toute ma gratitude.

Mes vifs remerciements vont à Mme. DOUMANDJI MITICHE Bahia Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique (ENSA) d'El Harrach, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury, qu'elle trouve ici toute ma considération.

L'expression de ma reconnaissance va aux Professeurs Mme. BELKEBIR SANSAL Aicha (USTHB) et Mme. SAHIR HALOUANE Fatima Zahra (UMBB) pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire part du jury de soutenance.

Mes sincères remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel du Centre National de Toxicologie (CNT) pour leur aide et l'effort fourni afin de réaliser cette thèse.

Je remercie également l'ensemble du personnel de CeviAgro (groupe Cevital), pour leur accueil, leur disponibilité et leur contribution pour la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements vont à toute personne ayant aidé et contribué pour la réalisation de l'enquête phytosanitaire.

Je dois également toute la gratitude, le respect et le profond remerciement à toute personne qui de près ou de loin a contribué à la réalisation de ce travail et surtout à ma famille qui m'a aidé à accomplir cette étude.

Dédicaces

Je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,
dans lequel j'espère qu'ils trouveront toute ma reconnaissance et ma
gratitude.

A ma très chère maman, que j'aime énormément, qui n'a jamais cessé de
me témoigner son affection, et qui a su avec patience, m'a aidé tout au long de
mon cursus avec ses conseils, orientations, qui ont éclairé mon chemin.

A mon très cher papa, qui m'a épaulé, encouragé et apporté son soutien
avec tant de tendresse et amour.

A Amine, mon très cher mari, qui m'a tant soutenu dans les moments les
plus pénibles et m'a encouragé, orienté avec ses idées ingénieuses et conseils et
cela avec une patience et amour.

A mes adorables enfants Mohamed Salim et Rym, mes trésors et mon
espoir.

A Naima, ma tante bien aimée, qui m'a tant témoigné sa tendresse et
gentillesse infinies, à qui je souhaite le bonheur et le succès.

A mes adorables grands parents, Yemma, Papi et Mani qui m'ont aidé avec
leurs prières et qui sont dignes de mon estime et de ma gratitude.

Longue vie à eux.

A mes frères adorés, Mehdi et Yazid, qui m'ont également soutenu, à leur
façon originale. Je leurs souhaite beaucoup de réussite.

A ma belle mère qui m'a encouragé pour réaliser ce travail, et a qui je
souhaite une longue vie pleine d'épanouissement.

A mes très chers cousins, Nabil et Merouane, je leurs souhaite
tout le succès dans leurs études.

A mes très chères amies, Nabila, Lili, Mehdiya et Nawel aux souvenirs des
inoubliables moments de joie et de peine partagés ensembles.

Liste des abréviations

A-J-C : Avant Jésus Christ.

BPA : Bonnes pratiques agricoles.

CL : Chromatographie liquide.

CPG : Chromatographie phase gazeuse.

DAR : Délai avant récolte.

DJA : Dose journalière admissible.

DPVCT : Direction de la Protection des Végétaux et des Contrôles Techniques.

EAC : Exploitation agricole commune.

EAI : Exploitation agricole individuelle.

ECD : Détecteur à capture d'électron (Electron captor detector).

EC : Concentré émulsionnable.

FAO: Food and Agriculture Organization.

g : Gramme.

GC : Gaz chromatography.

Ha : Hectare.

Kg: Kilogramme.

L : Litre.

LC/MS : Liquid chromatography/mass spectrometry

LMR : Limite maximale de résidus.

MADRP: Ministère de l'Agriculture du Développement Rural et de la Pêche.

min : minute.

mg : Milligramme.

ml : Millilitre.

MS : Mass spectrometry.

NaCl: hydrochlorure de sodium.

NPD : Détecteur azote-phosphore (Nitrogen-phosphorus detector).

OMS : Organisation Mondiale de Santé.

ppb : Partie par billion.

ppm : Partie par million.

QuEChERS : Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe.

qx : Quintaux.

s : Seconde.

SIM : Spectre ion mode.

SPE : Extraction en phase solide.

SPME : Micro-extraction en phase solide.

SR : Solution de reprise.

t : Tonne.

µg : Microgramme.

µm : Micromètre.

v : Volume.

°C : Degré Celsius.

TABLE DES MATIERES

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les pesticides

INTRODUCTION GENERALE	1
I.1. Historique de l'utilisation des pesticides.....	3
I.2. Définition des pesticides.....	3
I.3. Classification des pesticides.....	4
I.3.1. Le premier système de classification.....	4
I.3.1.1. Les herbicides	5
I.3.1.2. Les fongicides.....	5
I.3.1.3. Les insecticides	5
I.3.2. Le deuxième système de classification.....	6
I.3.2.1. Les pesticides organiques.....	6
I.3.2.2. Les pesticides inorganiques.....	8
I.3.2.3. Les biopesticides.....	9
I.4. Formulation des pesticides.....	9
I.5. Application des pesticides.....	10
I. 6. Réglementation liée aux pesticides.....	10
I.6.1. Réglementation nationale.....	11
I.6.1.1. Le contrôle des produits phytosanitaires.....	11
I.6.1.2. Le contrôle des résidus de pesticides.....	11
I.6.1.3. Consommation des pesticides en Algérie.....	12
I.6.2. Réglementation internationale.....	13
I.6.2.1. Au niveau Européen.....	13

Chapitre II : Les résidus de pesticides

II.1. Introduction et généralités.....	14
II.2. Quelques notions relatives aux résidus de pesticides.....	15
II.2.1. La dose sans effet (DSE).....	15
II.2.2. La dose journalière admissible (DJA).....	16
II.2.3. La limite maximale de résidus (LMR).....	16
II.2.4. Délai d'emploi avant récolte (DAR).....	16
II.2.5. Dose létale (DL50).....	16

II.2.6. NAOEL (No-Observed Adversed Effect Level).....	16
II.2.7. AOEL (Admissible Operator Effect Level).....	16
II.3. Notions relatives à l'analyse des résidus de pesticides.....	17
II.3.1. Limite de détection (LD).....	17
II.3.2. Limite de quantification (LQ).....	17
II.4. Effets de la contamination de l'environnement par les résidus de pesticides.....	17
II.4.1. Contamination du sol.....	17
II.4.2. Contamination de l'air.....	19
II.4.3. Contamination de l'eau.....	19
II.5. Effets des pesticides sur la santé humaine.....	20
II.5.1. La toxicité aiguë.....	20
II.5.2. La toxicité chronique.....	21
II.5.2.1. Effets cancérogène.....	22
II.5.2.2. Les troubles endocriniens.....	23
II.5.2.3. Troubles neurologiques.....	24
Chapitre III : Analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes	
III.1. Aperçu général relatif à l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes.....	25
III.2. Analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes.....	25
III.2.1. Problématique.....	26
III.2.2. Les méthodes d'analyse des résidus de pesticides.....	26
III.2.2.1. La méthode multi-résidus.....	27
III.2.3. Procédé d'analyse des résidus de pesticides.....	27
III.2.3.1. Echantillonnage.....	28
III.2.3.2. Préparation de l'échantillon et extraction.....	28
III.2.4. Les méthodes d'extraction.....	29
III.2.4.1. L'extraction liquide-liquide (LLE).....	29
III.2.4.2. La méthode QuEChERS.....	30
III.2.4.3. Extraction au moyen d'un fluide supercritique (SFE).....	31
III.2.4.4. Extraction assistée par micro-ondes (MAE).....	31
III.2.4.5. Micro extraction en phase solide (SPME).....	32
III.2.4.6. Extraction accélérée par solvant (ASE).....	33
III.2.5. La purification.....	33
III.2.5.1. Principe de la SPE.....	34

III.6. Détermination des résidus de pesticides par chromatographie.....	34
III.6.1. Détermination par chromatographie en phase gazeuse.....	35
III.6.1.2. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	36

Chapitre IV : Etude de la tomate et de la courgette

IV.1. La tomate.....	37
IV.1.1. Production de la tomate dans le monde.....	37
IV.1.2. Situation de la tomate en Algérie.....	38
IV.1.2.1. Evolution de la tomate en Algérie.....	39
IV.1.2.2. Zones de localisation de la tomate sous serre.....	41
IV.2. La courgette.....	43
IV.2.1. La situation de la courgette en Algérie.....	43

Chapitre V : Matériels et méthodes

V.1. Détermination des résidus de pesticides sur la tomate et la courgette issues des régions de Douaouda, Rouiba et de Boudouaou.....	46
V.1.2. Justification du choix de la matrice.....	46
V.1.3. Justification du choix des régions d'échantillonnage.....	47
V.2. Description des régions d'étude.....	48
V.2.1. La région de Douaouda.....	48
V.2.2. La région de Boudouaou.....	48
V.2.3. La région de Rouiba.....	50
V.3. Justification du choix des pesticides.....	50
V.4. Enquête phytosanitaire.....	50
V.4.1. Objectif de l'enquête.....	51
V.4.2. Méthodologie.....	51
V.4.2.1. Phase pré-enquête.....	51
V.4.2.2. Phase enquête.....	52
V.4.3. Déroulement de l'enquête.....	53
V.4.4. Limites de l'enquête.....	54
V.4.5. Choix des pesticides retenus pour l'analyse.....	55
V.5. Analyse et détermination des résidus de pesticides dans les échantillons de tomate.....	57
V.5.1. Solvants et standards analytiques.....	57

V.5.2. Optimisation des paramètres chromatographiques.....	57
V.5.2.1. Préparation des solutions étalon individuelles.....	58
V.5.2.2. Injection des solutions étalons.....	58
V.5.2.3. Préparation des mélanges d'étalons.....	58
V.5.3. Protocole d'extraction et de purification des résidus de pesticides.....	58
V.5.3.1. Décontamination de la verrerie.....	59
V.5.3.2. Le prétraitement.....	59
V.5.3.3. Extraction liquide-liquide des résidus de pesticides.....	60
V.5.3.4. Purification par SPE.....	60
V.5.3.5. L'analyse chromatographique par GC/MS.....	61
V.5.3.6. Dosage des résidus de pesticides dans la tomate.....	61
V.5.3.7. Réalisation des gammes étalons.....	62
V.6. Analyse des résidus de pesticides dans les échantillons de courgette et de tomate dans une station expérimentale de bonnes pratiques agricoles.....	62
V.6.1. Description de la station d'étude.....	62
V.6.2. Application des bonnes pratiques agricoles au niveau de la station d'étude.....	63
V.6.2.1. Conduite des légumes dans le site d'étude.....	63
V.6.2.2. La gestion de l'irrigation.....	63
V.6.2.3. La fertigation.....	63
V.6.2.4. La maîtrise de la végétation.....	64
V.6.2.5. Le contrôle de la température et de l'humidité sous serre.....	64
V.6.2.6. La protection phytosanitaire.....	64
V.6.3. Choix du pesticide.....	64
V.6.3.1. Caractéristiques et propriétés physico-chimiques de la lambda-cyhalothrine.....	65
V.6.4. Traitement des cultures.....	66
V.6.4.1. Traitement de la courgette.....	67
V.6.4.2. Traitement de la tomate.....	68
V.6.5. Echantillonnage.....	68
V.6.6. Le prétraitement.....	71
V.6.7. L'analyse chromatographique par GC/NPD.....	73

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1. Analyse des données de l'enquête phytosanitaire.....	74
VI.1.1. Répartition des cultures maraichères dans les zones enquêtées.....	74
VI.1.2. Nature du pesticide utilisé pour le traitement des cultures maraichères.....	74
VI.1.2.1. Nature des insecticides utilisés.....	75
VI.1.2.2. Nature des fongicides utilisés.....	77
VI.1.3. Critères de choix des pesticides.....	79
VI.1.4. Efficacité des pesticides utilisés.....	80
VI.1.5. Devenir des emballages dans les exploitations.....	81
VI.1.6. Répétition des traitements phytosanitaires.....	82
VI.2. Discussion des résultats de l'enquête et conclusion.....	83
VI.2.1. Les pratiques agricoles.....	87
VI.3. Détermination des résidus de pesticides dans les échantillons de tomate des serres de Douaouda et Boudouaou.....	87
VI.3.1. Optimisation des paramètres chromatographiques.....	87
VI.3.2. Zone de linéarité.....	88
VI.3.3. Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ).....	89
VI.3.4. Les rendements d'extraction.....	90
VI.3.5. Détermination des résidus de pesticides dans la tomate.....	91
VI.3.5.1. Détermination des résidus de pesticides dans la région de Douaouda.....	91
VI.3.5.2. Détermination des résidus de pesticides dans la région de Boudouaou.....	93
VI.3.6. Conclusion.....	96
VI.4. Détermination des résidus de la lambda-cyhalothrine dans les échantillons de tomate et de courgette.....	97
VI.4.1. Optimisation des paramètres chromatographiques.....	97
VI.4.2. Dosage des résidus de la lambda-cyhalothrine.....	98
VI.4.2.1. Utilisation du fenthion.....	98
VI.4.2.2. Utilisation de la fenpropathrine.....	98
VI.4.3. Détermination de l'effet matrice.....	99
VI.4.3.1. Cas de la tomate.....	100
VI.4.3.2. Cas de la courgette.....	101

VI.4.4. Les gammes matrices.....	102
VI.4.5. Etude de la linéarité.....	102
VI.4.6. Le rendement d'extraction.....	103
VI.4.7. Les limites de détection et de quantification.....	103
VI.4.8. Quantification des résidus de la lambda-cyhalothrine dans les échantillons.....	104
VI.4.8.1. Quantification des résidus de lambda-cyhalothrine dans la courgette.....	104
VI.4.8.2. Quantification des résidus de lambda-cyhalothrine dans la tomate.....	106
VI.4.9. Conclusion.....	108
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	110
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	
ANNEXES	

Liste des tableaux

Tableau 1 : Le nombre de pesticides homologués en Algérie.....	12
Tableau 2 : Les différentes applications de l'extraction liquide-liquide (LLE) dans l'analyse des résidus de pesticides dans les aliments.....	32
Tableau 3: Production mondiale en tomate (millions de tonnes).....	37
Tableau 4: Superficies et production de la tomate durant la période (2004-2016).....	39
Tableau 5 : Superficies et production de la courgette durant la période (2007-2016).....	43
Tableau 6: Les matières actives retenues pour l'étude.....	56
Tableau 7: Quelques caractéristiques du pyréthrianoïde de synthèse étudié.....	64
Tableau 8: Superficies des serres et types de culture dans le site de Rouiba.....	67
Tableau 9: La procédure du traitement avec la lambda-cyhalothrine, les doses homologuées et celles d'utilisation.....	68
Tableau 10: Le nombre d'échantillons et les jours de prélèvement.....	71
Tableau 11: Les noms commerciaux et les matières actives des insecticides utilisés sur les cultures maraichères dans les régions investiguées.....	77
Tableau 12: Les noms commerciaux et les matières actives des fongicides utilisés sur les cultures maraichères dans les régions investiguées.....	78
Tableau 13: Les matières actives étudiées, leurs temps de rétention (TR), leurs ions quantificateurs et leurs formulations.....	88
Tableau 14: Coefficients de corrélation des pesticides.....	89
Tableau 15: Limites de détection, de quantification et les rendements d'extraction.....	90
Tableau 16: Teneurs en résidus dans les échantillons de tomates de Douaouda.....	92
Tableau 17: Teneurs en résidus dans les échantillons de tomates de Boudouaou.....	94
Tableau 18: Les temps de rétention (min) des standards analytiques.....	97
Tableau 19: Equations et coefficients de corrélation des courbes étalons en utilisant les standards internes le fenthion, la fenprothrin.....	99
Tableau 20: Etude de l'effet matrice pour le cas de la tomate.....	101
Tableau 21: Etude de l'effet matrice pour le cas de la courgette.....	101
Tableau 22: Equations et coefficients de corrélation (R^2) des courbes matrices courgette et tomate.....	102

Tableau 23: Les rendements d'extraction pour la courgette et la tomate.....	103
Tableau 24: Les LMRs, la LOD et la LOQ (mg/kg) de la lambda-cyhalothrine.....	103
Tableau 25: Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette.....	105
Tableau 26: Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate.....	106

Liste des figures

Figure 1: Structures chimiques des principales familles de pesticides organiques.....	8
Figure 2: Utilisation des pesticides (insecticides, fongicides et bactéricides) en Algérie par tonnes de matières actives.....	13
Figure 3 : Causes des résidus de pesticides : possibles associations.....	15
Figure 4 : Mode d'exposition de l'Homme et des milieux aux pesticides.....	18
Figure 5: Etapes de la technique SPE.....	35
Figure 6 Evolution de la production mondiale de tomate en millions de tonnes (2007-2014).....	38
Figure 7: Production de la tomate durant la période (2004-2016).....	40
Figure 8: Superficies consacrées à la culture de la tomate durant la période (2007-2016).....	40
Figure 9: Evolution des rendements de tomate durant la période (2004-2016).....	41
Figure 10: Les principales zones de production de la tomate sous serre en Algérie.....	42
Figure 11: Superficies consacrées à la culture de la courgette durant la période (2007-2016).....	44
Figure 12: Production de la courgette en tonnes durant la période (2007-2016).....	44
Figure 13: Evolution des rendements de courgette durant la période (2007-2016).....	45
Figure 14: Situation des régions d'étude.....	49
Figure 15: Localisation des régions d'étude Douaouda, Rouiba et Boudouaou.....	49
Figure 16: Localisation des zones d'enquête.....	53
Figure 17: Démarche entreprise pour le déroulement de l'enquête.....	55
Figure 18: Molécule de la lambda-cyhalothrine.....	65
Figure 19: Plan du site de Rouiba.....	69
Figure 20: Echantillons de tomate et de courgette.....	70
Figure 21: Quelques étapes du protocole d'extraction des résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate et la courgette.....	72
Figure 22: Répartition des cultures maraichères au niveau des régions enquêtées.....	74
Figure 23: les pesticides utilisés pour le traitement des cultures maraichères.....	75
Figure 24: Distribution des familles chimiques des insecticides utilisés sur les cultures maraichères dans les régions enquêtées.....	76

Figure 25: Distribution des familles chimiques des fongicides utilisés sur les cultures maraichères dans les régions enquêtées.....	79
Figure 26: Critères de choix des pesticides.....	80
Figure 27 : Efficacité des pesticides utilisés en cultures maraichères dans les régions enquêtées.....	81
Figure 28: Devenir des emballages des produits phytosanitaires dans les exploitations enquêtées.....	81
Figure 29: Nombre d'interventions (traitements insecticides et fongicides) sur les cultures maraichères.....	82
Figure 30: Fréquence de contamination des échantillons de tomate par les pesticides détectés dans la région de Douaouda.....	91
Figure 31: Fréquence de contamination de la tomate par les pesticides détectés dans la région de Boudouaou.....	94
Figure 32: Teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette.....	105
Figure 33: Teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate.....	107

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les produits maraichers sont des produits essentiels dans l'alimentation humaine, ils sont cultivés dans le but d'atteindre une grande production afin de répondre à la demande croissante des populations.

Le contrôle des cultures et leur protection sont aussi anciens que la civilisation humaine elle-même, les Sumériens (2500 A.-J.-C), les anciens Grecs ainsi que les Romains utilisaient le soufre (**KUMARI et al., 2001**). Dès la fin de la 2^{ème} guerre mondiale, un emploi croissant des produits phytosanitaires, en particulier, les insecticides tels que le DDT et autres organochlorés ont vraiment connus leur essor.

Malgré le développement des différentes techniques de protection des cultures, les attaques des bioagresseurs qui causent des dégâts considérables sur les cultures, provoquant ainsi d'importantes pertes pour les agriculteurs. Pour faire face à cette situation, les producteurs de cultures maraichères ont recours à une panoplie de méthodes de lutte, notamment, la lutte chimique qui repose sur l'utilisation de pesticides de diverses familles chimiques comme les herbicides, les fongicides et les insecticides (**HIEMSTRA et al., 2007**), cette méthode de lutte demeure le pilier de toute protection et reste celle la plus utilisée vue sa rapidité, sa facilité et son efficacité à protéger les cultures contre les ravageurs et les maladies.

Néanmoins, l'utilisation irrationnelle des produits phytosanitaires et le non respect des doses d'utilisation et des délais avant récolte (DAR) pourraient être à l'origine de l'accumulation des résidus dans les produits végétaux au delà des teneurs autorisées (LMR) et la contamination de la nappe phréatique et des compartiments de l'environnement (**RADWAN et al., 2006**). Par ailleurs, L'utilisation intensive et répétée des pesticides ayant le même mode d'action et appartenant à la même famille chimique pourrait induire des cas de résistance.

Ces résidus toxiques accumulés pourraient être à l'origine aussi des cas d'intoxications aiguës ainsi que des effets chroniques dus à l'absorption répétée de faibles quantités. Même si l'apparition des symptômes se fait tardivement, des études ont montré que les produits phytosanitaires sont à l'origine de certaines pathologies comme les troubles neurologiques, les leucémies et les troubles de reproduction, par conséquent, le contrôle des résidus de pesticides dans les fruits et légumes devient nécessaire afin de protéger la santé publique.

En Algérie, les cultures maraichères, et notamment la culture de la tomate a connu un véritable essor durant ces dernières décennies, cette culture occupe une place très importante

dans le secteur économique, vu que c'est un produit largement consommé par la population locale, la courgette elle aussi, d'une grande importance car ces composés entrent dans les habitudes alimentaires de la société.

Considérant la place importante qu'occupe les produits maraichers sur le plan économique, ils ont connu une intensification importante durant ces dernières années par l'utilisation de nouveaux abris serre, des variétés hybride performantes.

Toutefois ces types de cultures subissent de nombreuses attaques des déprédateurs et ce par une gamme assez large de ravageurs (mineuse, mouche blanche, pucerons, thrips, nématodes...) et maladies (mildiou, oïdium, pourriture ...) causant ainsi des pertes remarquables en rendement.

Cependant, malgré les effets néfastes des résidus de pesticides sur la santé publique et la qualité de l'environnement, le contrôle de ces substances toxiques est quasiment absent au niveau national, d'autre part, il existe une réglementation rigoureuse concernant les produits phytosanitaires finis avant leur mise sur le marché et leur utilisation par les agriculteurs.

Notre travail s'inscrit dans l'axe de la recherche, de la quantification et du dosage des résidus de plusieurs pesticides de diverses natures chimiques (fongicides et insecticides) sur la tomate cultivée dans deux régions du nord de l'Algérie, de vacation agricole et connues pour leur grande production et qui sont Douaouda et Boudouaou. Une partie de ce travail est orienté à l'étude de la mise en œuvre des bonnes pratiques agricoles (BPA) au niveau d'une station expérimentale à Rouiba, le contrôle de ces pratiques est effectué sur les cultures de tomate et de courgette.

Notre travail a pour objectifs :

- Réaliser une enquête sur les différents produits phytosanitaires et les pratiques liées à leur utilisation dans plusieurs régions du pays afin de connaître les méthodes d'utilisation et le comportement des agriculteurs ;
- Recherche et dosage des résidus de pesticides ciblés après l'enquête sur le fruit de la tomate, issus des serres des régions de Douaouda et de Boudouaou, par la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) ;
- Etude de la cinétique de la lambda-cyhalothrine sur la courgette et la tomate et contrôle des bonnes pratiques agricoles au niveau de la station de Rouiba.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Généralités sur les pesticides

I.1. Historique de l'utilisation des pesticides

Le contrôle et la lutte contre les espèces nuisibles aux cultures et à l'homme ont été une grande préoccupation et sont aussi anciens que la civilisation humaine. C'est surtout aux 19^{ème} et 20^{ème} siècles que les propriétés biocides de divers produits chimiques ont été mises en évidence. Au 19^{ème} siècle, les pesticides prennent une importance considérable en raison de diverses épidémies en Europe.

Durant le 20^{ème} siècle, deux périodes ont caractérisées le développement des pesticides :

- **Avant la 2^{ème} guerre mondiale :** Durant cette période, les composés à base d'arsenic étaient très utilisés. Néanmoins, l'utilisation des insecticides organiques (naturels ou synthétiques) était en plein expansion. Parmi les premiers insecticides organiques, la pyréthrine (issue des fleurs de pyrèthre séchées) et la roténone (extraite de racines de diverses plantes).
- **Après la 2^{ème} guerre mondiale :** Après la fin de la guerre, beaucoup de molécules telles que le malathion, le parathion, le carbaryl sont apparus, les premiers insecticides de la famille des pyréthrénoïdes, ont été synthétisés. Durant cette même période, les fongicides organiques étaient en plein essor, ces molécules appartenaient à diverses familles chimiques. Cependant, malgré l'apparition de nouveaux composés fongicides, le soufre et le cuivre étaient encore utilisés comme fongicide (**FAO/WHO; CODEX ALIMENTARIUS, 1998**).

Aussi, cette époque là a connue l'apparition de plusieurs herbicides appartenant aux triazines, urées substituées, sulfonylurées et autres.

Par ailleurs, il existe une panoplie de produits phytosanitaires très efficaces et dont les substances sont de plus en plus actives. Ceci se traduit par des quantités appliquées nettement plus faibles, par conséquent, la nécessité d'étudier ces nouvelles molécules s'impose, afin de connaître leur devenir dans les différents compartiments de l'environnement (**FOURNIER, 1988, EL MOUDEN, 2010**).

I.2. Définition des pesticides

Le terme pesticide (du latin « pestis » ou fléau et « caedere » ou tuer) est une appellation couvrant toutes les substances (molécules) ou produits (formulations) qui éliminent les organismes nuisibles de différentes natures, qu'ils soient utilisés dans le secteur agricole ou dans d'autres applications (**JURICEK et al., 2014**).

La substance ou les microorganismes qui détruisent ou empêchent les organismes nuisibles de s'installer sur les végétaux, parties ou produits végétaux est dénommée substance active, à laquelle sont associés dans la préparation, un certain nombre d'adjuvants (mouillants, solvants et anti-mousses) qui les rendent utilisables par l'agriculteur (ACTA, 2005).

Les substances actives composantes des pesticides remplissent plusieurs objectifs :

- protéger les végétaux contre tous les organismes nuisibles ou prévenir leur action ;
- assurer la conservation des produits végétaux, sauf si ces substances ou produits font l'objet de dispositions particulières concernant les agents conservateurs ;
- détruire les végétaux indésirables ou des parties de végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux (TESTUD et *al.*, 2007)

Les pesticides, appelés également produits phytopharmaceutiques, peuvent avoir une origine naturelle (les extraits de plantes ou les microorganismes) ou une origine synthétique, ils sont utilisées en agriculture pour contrôler les différentes sortes de nuisibles (maladies, ravageurs et mauvaises herbes) (OMS, 1990 ; APRIFEL, 2004).

La protection des cultures à l'aide des pesticides est donc un des moyens pour l'agriculteur de lutter contre les ravageurs et ennemis de ses cultures.

Il est cependant à noter qu'une protection n'est jamais totale, elle vise plutôt à limiter les pertes ; en effet, le niveau de perte engendré par des nuisibles sur une production agricole peut être très important sans l'utilisation de produits phytosanitaires (TESTUD et *al.*, 2007).

I.3. Classification des pesticides

Les pesticides disponibles actuellement sur le marché sont caractérisés par une variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels, et d'activités rendant leur classification assez complexe, d'une manière générale, les substances actives composant les pesticides peuvent être classées selon deux critères déterminants donc deux systèmes de classification, le premier concerne la nature de l'espèce à combattre et le second concerne la nature chimique de cette même substance active.

I.3.1. Le premier système de classification

Selon ce système de classification, la nature de la matière active peut être divisée en trois grandes familles, selon l'organisme cible et qui sont les herbicides, les fongicides et les insecticides (REGNAULT-ROGER, 2005).

I.3.1.1. Les herbicides : Cette catégorie de pesticides représentent les composés destinés à éliminer les mauvaises herbes et adventices de culture considérées comme ennemies de cultures car elles concurrencent les plantes à protéger et entrent en compétition avec la culture elle-même, et cela pour la ressource organique et minérale du sol, l'eau, l'espace et la lumière, réduisant ainsi leur croissance et développement.

Les herbicides peuvent agir dans le sol au niveau des racines ou directement sur feuilles, ils possèdent différents sites d'action sur la plante :

- perturbateurs de la photosynthèse ;
- perturbateurs de la croissance : inhibition de la division cellulaire, perturbation de l'élongation, inhibiteurs de la synthèse de la cellulose ;
- inhibiteurs de la synthèse des lipides, des acides aminés et des pigments (**BATSCH, 2011**).

I.3.1.2. Les fongicides : Ces composés permettent de combattre les champignons phytopathogènes susceptibles de provoquer des dégâts sur les plantes cultivées et les récoltes, il existe des champignons pouvant affecter la qualité des productions végétales par la présence de mycotoxines toxiques pour l'homme, ou par des altérations organoleptiques.

Les fongicides peuvent agir en inhibant le système respiratoire ou la division cellulaire ; selon le mode d'action, deux principaux groupes peuvent être distingués :

- ✓ **les fongicides systémiques :** ces produits se déplacent dans la plante par le système vasculaire (xylème et/ou de phloème), ils sont absorbés par les feuilles, les tiges ou les racines se répandant ainsi au niveau de toute la plante, ce transfert permet la protection des parties non traitées après l'application du fongicide (**COUVREUR, 2002**).
- ✓ **les fongicides de contact :** après traitement, ils demeurent au niveau du point d'application, formant à la surface de la plante une barrière protectrice, l'activité antifongique est dite donc de surface (au niveau de la cuticule) et le produit ne subit pas de transfert interne (**ROCHER, 2004**).

L'effet de ce type de fongicide peut être préventif lorsque son action se situe avant la pénétration du parasite dans les tissus de la plante ou curatif (**EL MOUDEN, 2010**).

I.3.1.3. Les insecticides : Ils sont utilisés contre les insectes nuisibles aux plantes, ils agissent en éliminant ou en empêchant leur reproduction.

Le mécanisme d'action de ces insecticides se fait soit directement sur les parasites cibles par digestion ou inhalation, soit indirectement dans ce cas le pesticide pénètre et diffuse dans la plante (effet systémique).

Ces différents modes de pénétration sont souvent à l'origine de l'intoxication du parasite, même si chaque insecticide possède des voies d'entrée préférentielles (MANIRAKIZA et al., 2003).

Deux modes d'action caractérisent les insecticides :

- **Action sur le système nerveux** : La neurotoxicité de ces insecticides se manifeste par le blocage de la propagation de l'influx nerveux au niveau des neurones et des synapses, tant au niveau du système nerveux central que périphérique.

Les symptômes d'intoxication par les substances neurotoxiques sont les suivants : période de latence, hyperexcitation, manque de coordination, tremblements, convulsions, prostration et mort.

- **Action sur le système respiratoire** : En plus de ces trois grands groupes chimiques, il existe d'autres pesticides appartenant aux acaricides (contre les acariens), les nématicides (contre les nématodes), les rodenticides (contre les rongeurs), les molluscicides (contre les limaces et escargots).

I.3.2. Le deuxième système de classification

Ce système de classification prend en compte la structure chimique de la matière active qui compose les produits phytosanitaires (EL MERABET, 2012), on distingue :

I.3.2.1. Les pesticides organiques

Les principaux groupes de pesticides qui font partie des composés organiques, sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les pyréthrinoides de synthèse et les urées substituées.

- Les organochlorés :

Les pesticides organochlorés sont des composés organiques, obtenus par la chloration de différents hydrocarbures insaturés, ils sont très résistants à la dégradation biologique, chimique et photolytique.

Le DDT a été le premier pesticide commercialisé à partir de 1945, il a été largement utilisé pour lutter contre les différents ravageurs et aussi contre le paludisme, cependant, cette

molécule est caractérisée par une forte persistance ce qui engendre des effets nocifs pour l'environnement. Les organochlorés présentent également une toxicité aiguë pour de nombreux animaux et végétaux autres que les insectes cibles comme le phytoplancton.

Les composés organochlorés comme DDT, chlordane, dieldrine, endosulfan heptachlore, lindane, methoxychlore possèdent des effets perturbant les fonctions reproductrices et le système endocrinien (JUC, 2007).

- Les organophosphorés :

Ces composés sont des dérivés de l'acide phosphorique (procédé d'esterification) (GARCIA *et al.*, 2012), ils sont venus remplacer les organochlorés vu leur faible persistance dans l'environnement et leur meilleure sélectivité vis-à-vis des insectes.

Du fait qu'ils présentent une faible solubilité dans l'eau, les organophosphorés ne sont pas stockés dans les organismes et sont facilement biodégradables.

- Les carbamates :

Sont des esters dérivés de l'acide N-méthylcarbamique, ces composés ont une action inhibitrice de l'acétyl cholinesterase, dont l'action est réversible contrairement aux organophosphorés.

Ces molécules sont solubles dans l'eau et leur toxicité est variable d'une molécule à une autre, ils sont également moins persistants que les pesticides organochlorés et organophosphorés (TRON, 2001 ; GARCIA *et al.*, 2012).

- Les pyréthrinoides de synthèse :

Les pyréthrinoides constituent le quatrième groupe d'insecticides qui vient après les organochlorés, les organophosphorés et les carbamates ; ils sont synthétisés artificiellement à partir des pyréthrines naturelles issues de la fleur de de chrysanthème insecticide ou Pyrèthre de Dalmatie, plus particulièrement de *Chrysanthemum cinerariaefolium* (HANSEN, 2006).

Ces composés agissent sur le système nerveux central des insectes et des vertébrés provoquant des changements dans la dynamique des canaux de sodium qui se trouvent au niveau de la membrane des cellules nerveuses, cette action provoque des troubles dans la transmission du flux nerveux chez les insectes, ces troubles sont responsables des désordres neuromusculaires caractérisés par l'hyperexcitation, l'ataxie et la paralysie (PERRY *et al.*, 1998 ; NARAHASHI, 2000 ; GARCIA *et al.*, 2012).

L'action rapide et à faible dose des pyréthrinoides justifie leur dénomination « d'insecticide de choc », ainsi que leur toxicité relativement faible chez les mammifères, ont motivé l'intérêt croissant porté sur eux.

Par la suite, d'autres synthèses organiques ont permis d'accroître leur photostabilité et leur activité insecticide (PAULUHN, 1999 ; RAY *et* FORSHAW, 2000).

- Les triazines :

Ce sont des molécules caractérisées par la présence d'un noyau hexagonal constitué par trois atomes de carbone et trois d'azote ; ces composés sont à effet herbicide (l'atrazine, le simazine, le prometryne et le terbutryne) (MANUEL OF PESTICIDE, 2007).

- Les urées substituées :

Comme les triazine, ces composés sont également d'usage herbicide (le diuron, le monuron et linuron) ; les deux premières se sont révélées être mutagènes et tératogènes (TRON, 2001), elles perturbent également le processus de la photosynthèse.

Cependant, leur rémanence est moyenne et se caractérisent par une forte solubilité dans l'eau ce qui les rend extrêmement toxiques pour les plantes aquatiques et les algues.

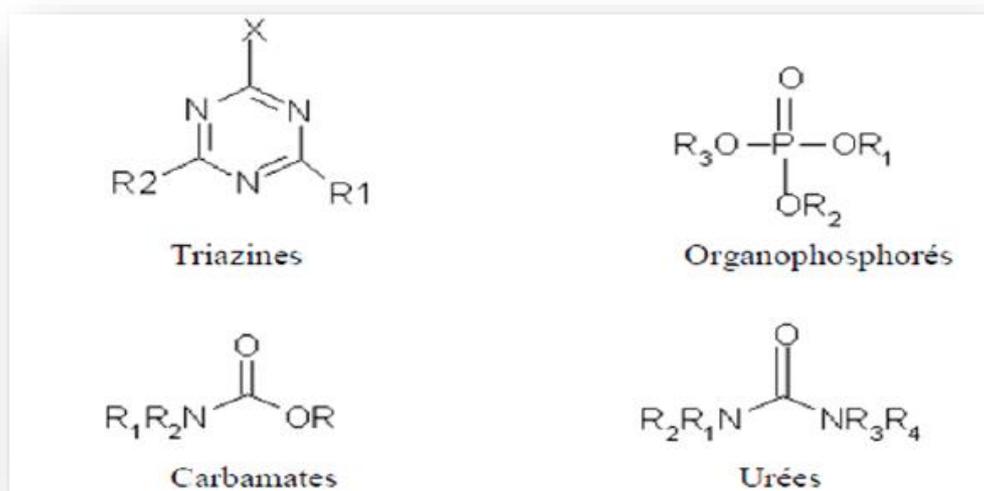


Figure 1: Structures chimiques des principales familles de pesticides organiques (EL AZZOUZI, 2013).

I.3.2.2. Les pesticides inorganiques

En général, ce sont des éléments chimiques qui ne se dégradent pas ; leur utilisation entraîne souvent de graves effets toxicologiques sur l'environnement par accumulation dans le sol (BOLAND *et al.*, 2004) .

I.3.2.3. Les biopesticides

Ce sont des pesticides dérivés de plantes ou d'animaux, ils peuvent être constitués d'organismes tels que : les bactéries, les champignons, les virus, les nématodes.

I.4. Formulation des pesticides

Les pesticides se présentent sous plusieurs formes telles que : les poudres mouillables, les liquides pâteux, les granulés solubles.

Chaque pesticide est formé d'une matière active et d'un adjuvant ayant pour rôle de faciliter son application.

La matière active : composé essentiel du pesticide, elle représente une substance toxique et peut être aussi des micro-organismes, son rôle est d'assurer la destruction des organismes nuisibles.

La mise sur le marché de ces substances actives est systématiquement subordonnée à une autorisation officielle qui impose un certain nombre de conditions répondant à de multiples critères de sécurité à savoir : le respect des conditions d'utilisation conformes aux principes des bonnes pratiques agricoles (BPA) et de la lutte intégrée contre les ennemis des végétaux, vérifier que ces produits sont composés de substances autorisées pour l'usage et que, dans les conditions normales d'utilisation, ils sont efficaces et n'exercent aucun effet inacceptable sur l'environnement, la santé humaine ou animale. Selon leur formulation, les produits phytosanitaires peuvent être élaborés à partir d'une ou plusieurs matières actives (**KREMLIN, 1981**).

L'adjuvant : représente toute substance qu'on additionne à la bouillie (préparation de pesticide) afin d'assurer la stabilité des matières actives durant le stockage ou l'utilisation. Ces matières ajoutées sont souvent appelées des adjuvants, des solvants, ou des excipients ; leur absence peut compromettre l'efficacité d'un traitement.

En principe, ces composés sont inactifs sur les organismes cibles, et peuvent avoir plusieurs types :

- Anti-mousses : Ils diminuent et préviennent la formation de mousse dans la cuve du pulvérisateur,
- Dispersants : Ils empêchent l'agglomération de particules de matières actives,
- Solvants : Ils solubilisent la matière active,

- Tensio-actifs : parmi lesquels figurent les émulsifiants, les surfactants et les mouillants visent à augmenter la surface de contact de la goutte sur la plante ou l'insecte et à limiter le lessivage ; ils favorisent l'étalement du mélange et son adhésivité sur la cible (**EL MOUDEN, 2010**).

I.5. Application des pesticides

Afin de protéger les plantes contre les attaques des ravageurs, des champignons phytopathogènes et les mauvaises herbes, les pesticides doivent être appliqués.

Cependant, pour qu'ils soient efficaces, les traitements par les produits phytosanitaires doivent être effectués dans des conditions climatiques favorables et aux stades de développement préconisés de la plante, et aussi selon la biologie du ravageur.

Il est également indispensable d'intervenir rapidement, autrement, la lutte contre les champignons ou insectes pourrait devenir difficile.

L'application de pesticides doit respecter les doses établies pour chaque produit phytosanitaire, ceci la rendra correcte ; un surdosage est nocif pour les plantes que l'on souhaite protéger, il engendre la phytotoxicité, il se traduit également par un important gaspillage représentant ainsi un danger considérable pour la santé humaine et l'environnement.

En revanche, le sous-dosage conduit à l'inefficacité du traitement et constitue un coût inutile.

D'autre part, le matériel de pulvérisation doit être adapté au type de culture considéré et posséder les qualités requises quant à la dose et au type de couverture souhaités ; il doit aussi être convenablement réglé et régulièrement entretenu (**BARBERA, 1989**).

Un bon traitement phytosanitaire doit satisfaire les critères suivants : être efficace, ne pas endommager la culture à traiter, écarter tout danger pour le manipulateur et l'environnement (sol, eau, faune et flore, . . .), et être raisonné (**CHENG, 1990**).

I. 6. Réglementation liée aux pesticides

Afin de veiller à l'application de bonnes pratiques dans le commerce des denrées alimentaires, et protéger la santé des consommateurs, des normes de qualité et d'innocuité applicables aux aliments ont été mises en place par les organisations mondiales qui sont la FAO et l'OMS au niveau international, et au niveau national par de nombreux pays.

I.6.1. Réglementation nationale

I.6.1.1. Le contrôle des produits phytosanitaires

Le contrôle des produits phytosanitaires s'est établi peu à peu en fonction de la politique de développement prônée par le pays et par la disponibilité des moyens.

En Algérie, ce contrôle a connu une évolution dans le temps ; la promulgation de la loi n°87-17 du 01.08.1987 relative à la protection phytosanitaire a permis d'édicter les mesures relatives à la fabrication, l'étiquetage, l'entreposage, la distribution, la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires à usage agricole.

Au terme de la loi, aucun produit phytosanitaire ne peut être commercialisé, importé ou fabriqué s'il n'a pas fait l'objet d'une homologation.

L'homologation des produits phytosanitaires a été instituée en Algérie par le décret exécutif n° 95-405 du 02.12.1995 (**DPVCT, 2008**).

A l'échelle nationale, les pesticides importés subissent un contrôle par le laboratoire de contrôle et d'analyse des produits phytosanitaires (INPV).

En ce qui concerne les nouveaux produits, un dossier regroupant toutes les données exigées par la réglementation en vigueur, doit être présenté à l'administration de tutelle pour étude.

La première procédure est l'homologation qui a pour but d'évaluer, par les services concernés regroupant plusieurs disciplines, les propriétés, les performances, les dangers et les utilisations envisagées d'un produit afin de s'assurer qu'elle n'entraîne pas de risque pour la santé et l'environnement.

L'homologation est donc une garantie officielle qui n'est accordée que pour une spécialité donnée contre les bioagresseurs déterminés selon une dose et un mode d'emploi bien définis.

Malgré que les pesticides mis sur le marché local soient tous homologués, leur impact à long terme sur la santé humaine et l'environnement est toujours préoccupant.

I.6.1.2. Le contrôle des résidus de pesticides

Le contrôle des pesticides en Algérie ne s'applique que pour les produits phytosanitaires finis, l'analyse des résidus de pesticides dans les denrées alimentaires reste inexistante, à cause de l'absence d'une réglementation régissant cet aspect et aussi l'absence de laboratoire

spécialisé dans ce type de contrôle, en conséquence, l'Algérie ne dispose pas d'une réglementation nationale rigoureuse permettant de définir les LMR des pesticides autorisés dans les produits végétaux destinés à la consommation après traitement par des produits phytosanitaires, même si les dossiers d'homologations contiennent, en principe, l'ensemble des données relatives à cet effet.

Cet aspect est plus préoccupant pour les produits végétaux destinés au consommateur à l'intérieur du pays contrairement aux produits destinés à l'exportation où l'alternative existe et consiste à la soumission aux normes réglementaires des pays importateurs, en particulier les pays de l'union Européenne.

Les produits exportés ne sont acceptés sur ces marchés que s'ils répondent parfaitement aux exigences en matière de LMR.

I.6.1.3. Consommation des pesticides en Algérie

Mis à part l'aspect réglementation, le secteur des pesticides sur le plan national demeure l'un des secteurs les moins maîtrisés en matière d'information et de données statistiques précises et régulières.

Tableau 1 : Le nombre de pesticides homologués en Algérie.

Nombre de décisions (homologation)							
Année	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Homologation Pesticide	57	129	116	163	215	303	330

Source : Ministère de l'Agriculture, du Développement Rural et de la Pêche (2010).

Le tableau 1 montre qu'il est mis à la disposition des agriculteurs 1 313 pesticides homologués, passant de 57 en 2000 à 330 en 2006, cette augmentation est due à l'importance de l'utilisation des pesticides afin de protéger les cultures et d'améliorer le rendement.

Durant la dernière décennie (**Figure 2**), l'utilisation des pesticides a connue une évolution plus ou moins marquée notamment pour les fongicides et bactéricides, la quantité utilisée est passée de 2000 tonnes en 2005 à 3000 tonnes en 2013, l'augmentation de la quantité des fongicides utilisés est liée aux besoins de protection des cultures contre les maladies causées par les champignons phytopathogènes.

D'une manière générale, la tendance évolutive a caractérisé la consommation en pesticides en Algérie selon la FAOSTAT.

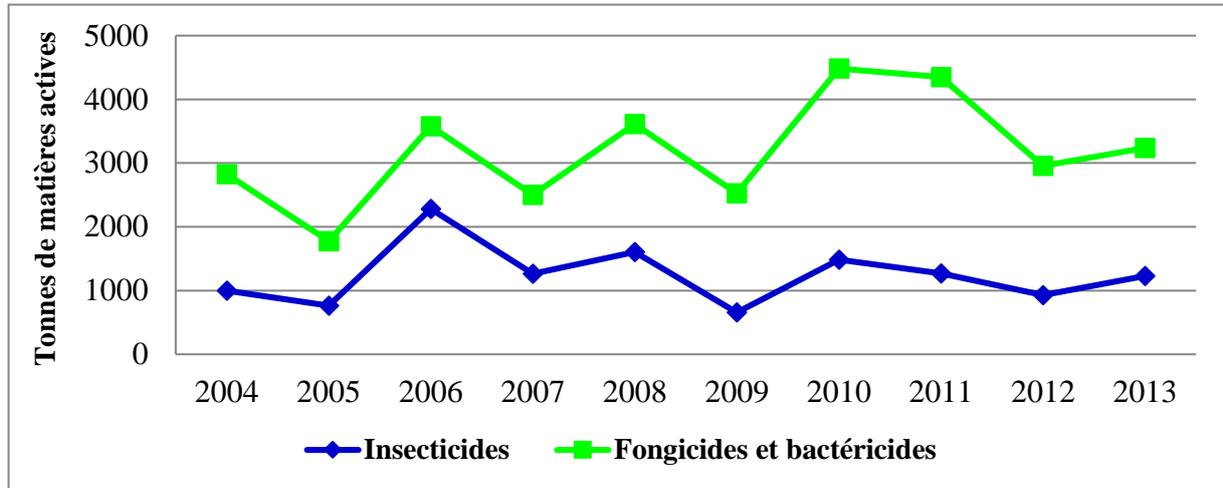


Figure 2: Utilisation des pesticides (insecticides, fongicides et bactéricides) en Algérie par tonnes de matières actives (FAOSTAT, 2016).

I.6.2. Réglementation internationale

I.6.2.1. Au niveau Européen

Au niveau Européen, les pesticides sont régis par deux directives, la première est la directive CEE n°91/414 du Conseil du 15 juillet 1991, relative à leur mise sur le marché, et la deuxième, qui est la directive 98/8/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 février 1998 relative à leur mise sur le marché.

Ces deux directives présentent un programme de révision ou d'homologation (des nouvelles molécules soumises) de toutes les matières actives au sein de l'Union européenne.

Les dossiers d'examen se basent sur plusieurs études (propriétés physico-chimiques, toxicité, écotoxicité, efficacité...) dont l'évaluation du devenir des substances dans l'environnement.

Ces évaluations comprennent des études de la dégradation de ces composés dans l'eau, le sol et l'atmosphère et de leurs produits de dégradation, ainsi que leur potentiel de migration et de diffusion vers tous les compartiments environnementaux. L'examen du dossier final permet ou non l'homologation d'une substance active ciblée.

Chapitre II

Les résidus de pesticides

II.1. Introduction et généralités

L'utilisation d'un produit phytosanitaire sur les cultures au cours de leur croissance ou lors de la conservation des récoltes, peut engendrer l'existence de traces du produit utilisé ou de ces métabolites sur les denrées alimentaires ces traces sont appelées résidus (**WILLIS, 1993 ; EFSA, 2016**).

Un résidu de pesticide représente toute substance (dérivé, métabolite ou impureté) présente dans les aliments, les produits agricoles (**Figure 3**) par suite de l'utilisation d'un pesticide (**OMS/FAO, 1994**).

L'accumulation de résidus de pesticides est en fonction de cinq facteurs:

- ✓ L'espèce cultivée;
- ✓ La dose d'utilisation du produit ;
- ✓ La fréquence des traitements ;
- ✓ Les conditions climatiques.

Ces résidus sont les plus souvent présents à de faibles concentrations, souvent inférieures à une partie analysée par million ou ppm (mg de produit analysé par kg de nourriture).

Avant la mise en vente d'un produit phytosanitaire, des études toxicologiques sont réalisées pour déterminer son innocuité vis-à-vis de l'homme et de l'environnement.

C'est pourquoi plusieurs paramètres sont définis tels que la dose sans effet (DSE), la dose journalière admissible (DJA) (**ARMAND, 1999**).

Les résidus de pesticides sont le souci permanent de la communauté scientifique et des organisations de santé publiques à travers le monde. La surveillance des résidus de pesticides est un outil clé pour assurer la conformité avec la réglementation et contrôler le respect des Bonnes Pratiques Agricoles (BPA).

Le 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 composés toxiques mais plutôt des doses toxiques (**ABHAUER et al., 1990 ; APRIFEL, 2004**).

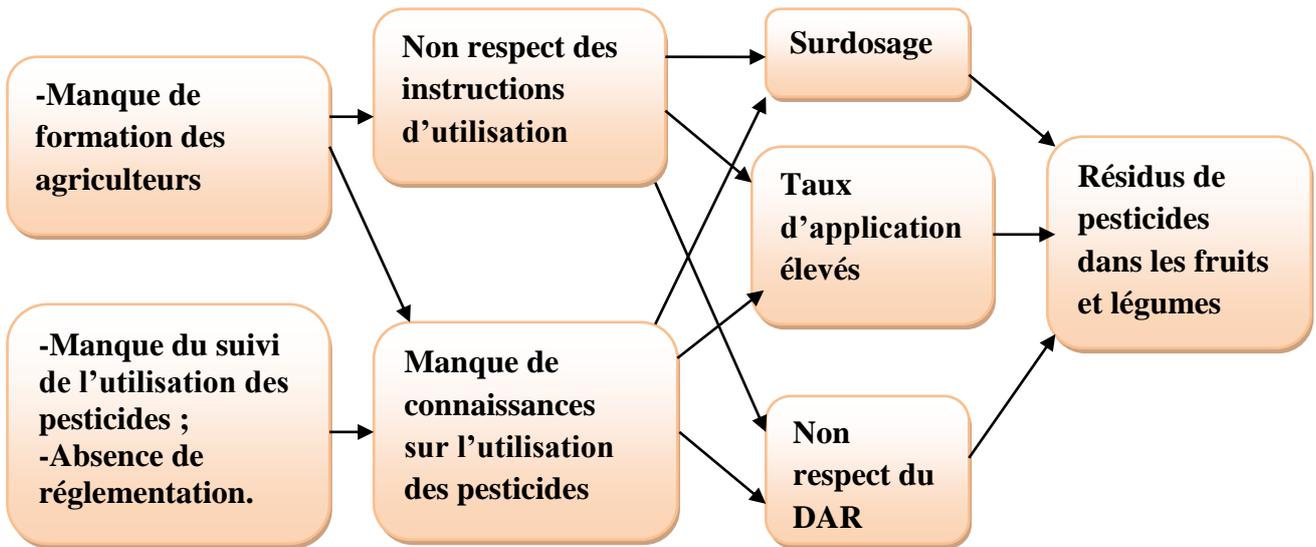


Figure 3 : Causes des résidus de pesticides : possibles associations (MWANJA et al., 2017).

Selon MWANJA et al., 2017, la contamination des produits agricoles par les résidus de pesticides est due à plusieurs facteurs notamment le manque de formation des agriculteurs, le manque de suivi de l'utilisation des pesticides ou encore l'absence d'une réglementation rigoureuse dans certains pays, ces raisons engendrent des pratiques agricoles incorrectes et néfastes telles que le surdosage, le non respect du DAR procurant ainsi des fruits et légumes contaminés par les pesticides et parfois à des seuils alarmants.

II.2. Quelques notions relatives aux résidus de pesticides

II.2.1. La dose sans effet (DSE) : Est la dose la plus élevée d'une substance qui ne provoque aucun effet toxique détectable chez les animaux soumis à des études expérimentales.

La DSE est généralement exprimée en mg de substance par kg de poids corporel et par jour (ARMAND, 1999).

II.2.2. La dose journalière admissible (DJA) : Est la quantité d'une substance pouvant être quotidiennement consommée au cours d'une vie entière sans présenter le moindre risque ou effet secondaire (CLUZEAU et *al.*, 2000 ; AFSSE, 2005 ; INDEX ALGERIEN DES PRODUITS PHYTOSANITAIRE, 2015).

Elle s'exprime en milligramme (ou microgramme) de résidus par kilogramme de poids corporel (DERACHE, 1986). Elle est déterminée en divisant la dose sans effet (DSE) de l'animal le plus sensible par 100.

II.2.3. La limite maximale de résidus (LMR) : Est la concentration en résidus la plus élevée légalement acceptable pour que les denrées restent commercialisables, est fondée sur les données des Bonnes Pratiques Agricoles (KOK, 1998).

Cette LMR est exprimée en milligrammes (mg) de résidus par kilogramme (kg) de produit récolté, ou en part par million (ppm) (EL MOUDEN, 2010).

II.2.4. Délai d'emploi avant récolte (DAR) : Il représente le délai minimal autorisé entre le dernier traitement phytosanitaire et la récolte d'une culture (INDEX ALGERIEN DES PRODUITS PHYTOSANITAIRE, 2015).

II.2.5. Dose létale (DL50) : La dose létale représente la dose du produit qui provoque la mort de 50% de la population traitée, elle est exprimée en milligramme du produit utilisé par kilogramme de poids corporel.

II.2.6. NOAEL (No-Observed Adverse Effect Level): Il définit également sous l'appellation DSENO (Dose Sans Effet Nocif Observé), est obtenue par la réalisation de tests de toxicité à moyen terme.

II.2.7. AOEL (Admissible Operator Effect Level): En définition, il fixe le niveau de danger acceptable pour l'opérateur (ou les professionnels). Cette dose exprimée en milligramme de substance par kilogramme de poids corporel par jour, elle est calculée à partir de la dose NOAEL obtenue chez l'animal le plus sensible (souvent le rat) et selon le type d'exposition (MERHI, 2008).

II.3. Notions relatives à l'analyse des résidus de pesticides

II.3.1. Limite de détection (LD): Appelée aussi LOD (limit of detection), elle correspond à la plus petite concentration ou teneur de résidus pouvant être détectée, mais non quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

II.3.2. Limite de quantification (LQ) : Nommée également LOQ (limit of quantification), elle correspond à la plus petite concentration ou teneur de résidus pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode (MILIN, 2012).

II.4. Effets de la contamination de l'environnement par les résidus de pesticides

Les produits phytosanitaires utilisés afin de protéger les cultures des attaques des bioagresseurs contaminent considérablement les différents compartiments de l'environnement qui sont l'eau, l'air et le sol.

En outre, l'utilisation de certains pesticides tels que les organochlorés (DDT, HCH, HCB, lindane...) a été interdite dans tous les domaines depuis les années 70 (SAPOZHNIKOVA et al., 2004) et ceci est dû à leur rémanence, leur toxicité, leur persistance dans les différents compartiments de l'environnement et plus précisément dans le sol ainsi que leur éventuelle présence dans les chaînes alimentaires (JUC, 2005 ; FLORENCE et al., 2015).

Ces pesticides sont des produits généralement toxiques pour les organismes vivants, ils se dégradent difficilement et deviennent à long terme des agents toxiques s'accumulant fréquemment dans les organismes vivants (CALVET et al., 2005 ; BOUCHAIB et al., 2007).

II.4.1. Contamination du sol

Les molécules qui contaminent les sols affectent également la biodiversité et la santé de l'homme, elles peuvent également agir indirectement sur d'autres compartiments de l'environnement en se dispersant dans l'air et l'eau à l'aide de vecteurs.

La contamination du sol par les pesticides peut survenir après leur utilisation, elle est notamment due au phénomène de lessivage des traitements pulvérisés sur les cultures par la pluie (**Figure 4**), ce type de contamination a des conséquences néfastes notamment sur les micro-organismes vivant dans le sol et ayant pour rôle majeur la dégradation de la matière organique (**WIDIANARKO et al., 1994 ; APRIFEL, 2004**).

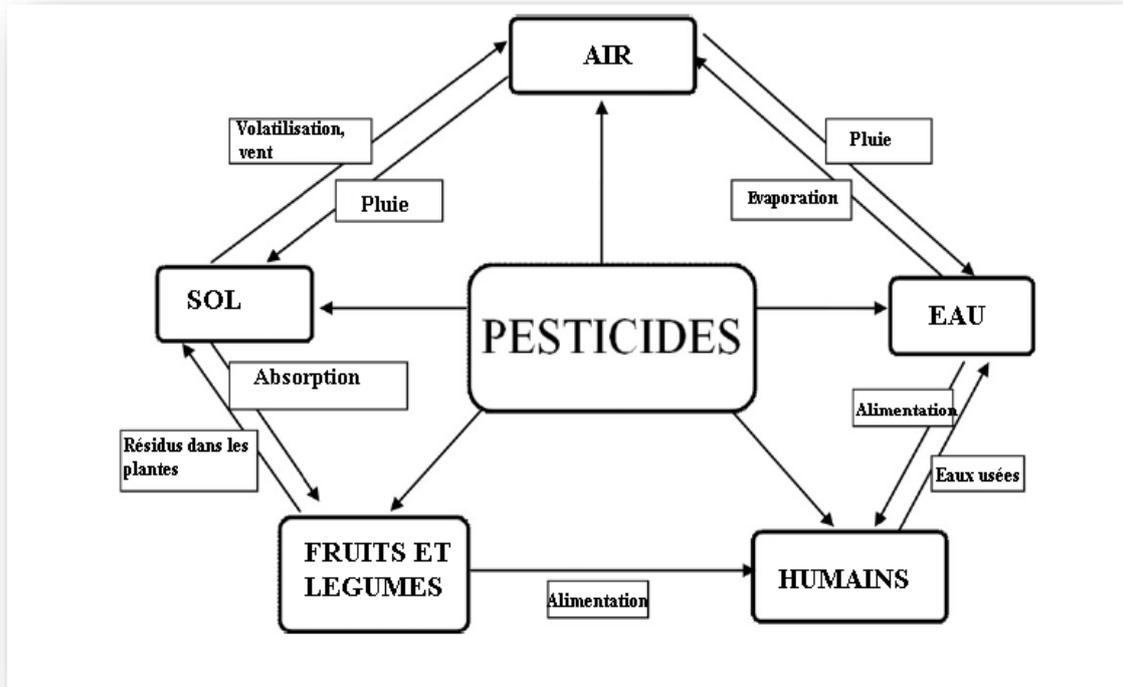


Figure 4 : Mode d'exposition de l'Homme et des milieux aux pesticides (FENIK et al., 2011).

Par ailleurs, la persistance des pesticides dans le sol dépend de sa composition et de la nature chimique des produits phytosanitaires, les sols argileux contenant des teneurs élevées en matière organique favorisent l'interaction entre les pesticides et le sol.

Une proportion importante (20 à 70%) d'un pesticide (ou de ses métabolites) peut persister dans le sol liée aux colloïdes, dans cet état, les molécules actives sont difficiles à extraire et à caractériser. Cependant, ces composés peuvent être relargués ou lixiviés vers les nappes.

La dégradation des pesticides dépend de la biodégradabilité des molécules d'une part et des caractéristiques physico-chimiques du sol d'autre part. Ces transformations expliquent la plus ou moins grande persistance des pesticides au niveau du sol.

Néanmoins, il est important de tenir compte des métabolites formés après dégradation de la substance active, car ils peuvent être responsables d'écotoxicité vis à vis des organismes du sol (BIDLEMAN et *al.*, 1993 ; APRIFEL, 2004) .

II.4.2. Contamination de l'air

La contamination de l'air survient dans le cas des traitements aériens, qui sont caractérisés par leur grande extension et par la petite dimension de la particule d'aérosol ; des effets semblables ou plus atténués sont observés dans le cas des traitements par pulvérisation.

En effet plus la dimension de la particule est petite, plus elle persiste dans l'air et peut encore être transporté, de ce fait, la contamination de l'air par les traitements aériens et terrestres peut affecter la santé humaine et la faune ornithologique.

En outre, les particules les plus légères issues de la pulvérisation ou des traitements aériens ont la capacité de se déplacer et d'atteindre des régions distantes ce qui explique la présence des pesticides dans des endroits qui n'ont jamais été traités (EL MOUDEN, 2010).

II.4.3. Contamination de l'eau

La contamination des cours d'eau suite aux traitements par les pesticides est principalement d'origine diffuse (érosion, ruissellement, lessivage, écoulement).

L'application de pesticides directement au sol (traitements phytosanitaires) augmente les risques que ceux-ci soient transportés par lessivage ou érosion vers les nappes d'eau souterraine ou l'eau de surface (MORISSETTE et *al.*, 2014), ils peuvent donc se retrouver à des concentrations élevées dans les étendues d'eau comme les lacs et les rivières, causant ainsi leur contamination, ceci impactera la faune et les êtres humains qui consommeront cette eau polluée (CHIRON et *al.*, 1995).

Les sources ponctuelles telles qu'un déversement accidentel ou une mauvaise gestion des eaux de rinçage peuvent aussi contribuer à la contamination, ainsi, sous l'influence de plusieurs facteurs, les pesticides dissous dans l'eau ou adsorbés sur les particules de sol peuvent migrer dans l'eau souterraine (migration verticale) ou dans l'eau de surface (migration horizontale) (THERIAULT, 2013).

II.5. Effets des pesticides sur la santé humaine

Les pesticides regroupent un grand nombre de spécialités de toxicité variable pour l'homme, certains produits peuvent présenter une toxicité aiguë importante mais être éliminés facilement par l'organisme, à l'inverse d'autres substances, de toxicité aiguë moindre peuvent s'accumuler dans l'organisme (ou être transformés en métabolites eux-mêmes toxiques), et induire des effets à plus long terme.

D'une manière générale, l'OMS retient comme facteurs influant sur la toxicité des pesticides pour l'homme : la dose, les modalités de l'exposition, le degré d'absorption, la nature des effets de la matière active et de ses métabolites ainsi que l'accumulation et la persistance du produit dans l'organisme (OMS, 1991 ; CHERIN *et al.*, 2012).

A cet effet, l'exposition aux produits phytosanitaires peut occasionner deux types de toxicité sur la santé humaine : la toxicité aiguë et chronique (MARGOUM, 2003).

II.5.1. La toxicité aiguë

Les conséquences liées à cette toxicité sont le plus souvent immédiates (quelques minutes, heures ou jours), elle est induite suite à une exposition ponctuelle à une dose importante de pesticide comme pour le cas de la manipulation des produits non dilués (ORSB, 2001).

La toxicité aiguë des pesticides résulte d'une mauvaise utilisation, d'un usage accidentel des pesticides (accidents domestiques) ou d'une intoxication volontaire souvent gravissime.

Les pesticides organophosphorés et les carbamates sont à l'origine des cas d'empoisonnements par les pesticides les plus fréquents, ainsi l'exposition se fait essentiellement par voie cutanéomuqueuse et respiratoire (inhalation), la voie d'exposition orale concernerait davantage la population générale par ingestion accidentelle ou intentionnelle de pesticides.

Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS) il y a chaque année dans le monde un million d'empoisonnements graves par les pesticides, à l'origine d'environ 220 000 décès par an (CHERIN *et al.*, 2012).

En outre, les symptômes les plus souvent rapportés lors d'une intoxication aiguë aux pesticides sont les suivants :

- ✓ irritation cutanée ou oculaire ;
- ✓ maux de tête (Céphalées);
- ✓ nausées ;
- ✓ vomissements ;
- ✓ étourdissements ;
- ✓ fatigue.

Additivement à ces symptômes, s'ajouteraient encore d'autres et qui sont liés à l'intoxication par les pesticides inhibiteurs de cholinestérase (insecticides organophosphorés et carbamates), tels que : les crampes abdominales, la diarrhée, la difficulté d'attention, les troubles de vision, les difficultés respiratoires, les convulsions ou même le coma (AARDEMA et al., 2008).

Ce type de toxicité par les substances chimiques est évalué à l'aide de tests réglementaires réalisés sur des animaux de laboratoire, la notion retenue est celle de la dose létale 50 (DL50) correspondant à la quantité de matière active qui, administrée en une seule fois, par ingestion, inhalation ou voie cutanée, entraîne la mort de 50% des animaux traités.

Les principales connaissances sur les effets aigus des pesticides chez l'homme sont issues d'observations rapportées en milieu professionnel et des cas d'intoxications documentés par les centres antipoison (ORSB, 2001).

II.5.2. La toxicité chronique

Ce type de toxicité se développe sur une période plus longue et peut persister longtemps après le fait. Elle survient suite à l'absorption répétée pendant plusieurs jours, plusieurs mois et même plusieurs années, de faibles doses de pesticides qui peuvent s'accumuler dans l'organisme.

La majorité des problèmes de santé liés aux pesticides repose sur l'exposition prolongée et l'intoxication chronique à ces produits phytosanitaires, sachant que leurs effets tardifs sont d'autant plus dangereux qu'ils sont difficiles à cerner (PAYAN-RENTERIA et al., 2012).

Elle peut être aussi le résultat d'intoxications aiguës répétées ; cette toxicité est évaluée de par expérimentation sur des animaux de laboratoire, l'ensemble des tests réalisés permettent de fixer la dose journalière admissible (DJA) (OULD KANKOU, 2004).

Les maladies potentiellement liées aux expositions à long terme aux pesticides sont essentiellement étudiées dans les populations professionnellement exposées (ORSB, 2001).

Les pesticides possèdent des effets génotoxiques, en dehors des effets cancérogènes, trois types d'effets font l'objet d'une attention particulière : les troubles neurologiques causant des troubles psychologiques, en particulier des syndromes dépressifs, les troubles de la reproduction et du développement et les perturbations endocriniennes (**KERSANTE, 2003 ; KAUR et al., 2011**).

Des études ont démontré que la majorité des hommes exposés aux pesticides ont une concentration spermatique bien au-dessous de la limite considérée normale pour les hommes fertiles (**OLIVA et al., 2001 ; VELEZ DE LA CALLE et al., 2001**).

Depuis la seconde guerre mondiale, il a été observé une diminution importante de la concentration du sperme en spermatozoïdes, dans les pays industrialisés, et une augmentation de la fréquence d'infécondité masculine de 1,6 à 9 % et de l'hypofécondité de 5 à 45 % de la population (**DE JAEGER et al., 2012**).

Les troubles neurologiques se traduisant par des maladies neuro-dégénératives comme les maladies de Parkinson et d'Alzheimer sont attribués à l'exposition aux pesticides (**BALDI et al., 2003**). Le nombre d'empoisonnements par les pesticides dans le monde est estimé à trois millions de cas tous les ans avec environ 220000 décès (**KHAN et KOUR, 2007**).

Selon **SOLTANINEJAD et al., (2007)**, 95 % d'empoisonnements mortels par les pesticides se produisent dans les pays en voie du développement, où les mesures de protection individuelle sont souvent inadéquates ou carrément absentes.

L'intensité de ces risques est fonction du degré d'exposition des populations (profession, proximité des zones traitées, consommation d'eaux et d'aliments contaminés) ou de leur sensibilité (âge) (**KERSANTE, 2003**).

II.5.2.1. Effets cancérogènes

Un grand nombre de pesticide est connu comme étant cancérigène pour l'homme suite à des études épidémiologiques ou expérimentales (**CIRC, 2003**).

Selon l'Institut français du cancer, 35 % des cancers sont dus à notre alimentation, même si le lien entre l'alimentation et le cancer est encore mal défini, il est évident que nous devons nous interroger sur la qualité des aliments que nous consommons.

En effet, plusieurs éléments montrent que notre alimentation est loin d'être sans dangers (**DE JAEGER et al., 2012**).

Pour la population professionnellement exposée, il semblerait que la mortalité et l'incidence de certains types de cancers soient augmentées (**STOPPELLI et al., 2005**).

Les types de cancer pouvant affecté cette population sont ceux classés comme peu fréquents tels que les cancers des lèvres, de l'estomac, des ovaires, du cerveau et de la peau (**CAPKIN et al., 2006**).

Chez l'enfant, les leucémies et les tumeurs cérébrales peuvent survenir, celles-ci semblent être associées à l'exposition de la mère au moment de la grossesse (**ORSB, 2001**).

En résumé, les connaissances demeurent insuffisantes et les études doivent être approfondies notamment sur la détermination des expositions aux pesticides et sur les mécanismes biologiques d'action des substances.

Il n'est pas exclu que d'autres facteurs de risque puissent jouer un rôle important dans le déclenchement de certains cancers, notamment en milieu agricole (**KELLEY et DUGGAN, 2003**).

II.5.2.2. Les troubles endocriniens

L'exposition à des pesticides possédant la propriété de perturbateur endocrinien peut être à l'origine de plusieurs perturbations et troubles tels que des atteintes de la fonction reproductrice chez l'homme.

Ainsi, le nématicide dibromochloropropane employé au cours des années 1970 dans de nombreux pays des zones tropicales et subtropicales a donné lieu à des dizaines de milliers de cas de stérilité masculine (**PETRELLI et MANTOVANI, 2002**).

Pour de nombreux auteurs, les pesticides, en tant que perturbateurs endocriniens, entraînent une diminution de la fécondité humaine, chez l'homme et chez la femme, et une augmentation du risque de fausse-couche et d'accouchements prématurés (**VEERAMACHANENI, 2000 ; DE JAEGER et al., 2012**).

L'étude menée par **CLEMENTI et al., (2008)** semble montrer que vivre en milieu rural, où de grandes quantités de pesticides sont appliquées, augmente le risque d'infertilité.

D'autres molécules telles que le chlordécone, le carbaryl et le 2,4-D provoquent également des effets préjudiciables sur la fertilité masculine.

Des études ont mis en évidence les diverses conséquences des pesticides sur la reproduction : l'infertilité, la mort fœtale, la prématurité, l'hypotrophie, le retard de croissance intra-utérin (RCIU) et les malformations congénitales (**SCHREINEMACHERS, 2003 ; DE JAEGER et al., 2012**).

II.5.2.3. Troubles neurologiques

Les insecticides comme les organochlorés, les organophosphorés, les pyréthroïdes et les carbamates, possèdent des effets neurotoxiques sur certains mammifères (**COSTA et al., 2008**).

L'expertise Inserm « Pesticides et santé » rendue publique en 2013 a démontré l'existence d'un lien entre exposition professionnelle et non professionnelle aux pesticides et certaines pathologies neurologiques (**BALDI et al., 2013**). Les pathologies concernées sont:

- La maladie de Parkinson pour laquelle la présomption d'association est forte ;
- La maladie d'Alzheimer pour laquelle la présomption d'association est possible, avec des études cas-témoins peu robustes mais des cohortes aux résultats convergents ;
- La sclérose latérale amyotrophique pour laquelle la présomption d'association est possible avec deux méta-analyses récentes montrant des risques significatifs mais un nombre d'études qui demeure insuffisant;
- Les troubles cognitifs (mémoire, concentration. . .) et anxio-dépressifs (souffrance, suicide).

Cependant, Il existe plusieurs difficultés dans l'étude des effets des pesticides sur la santé, la première concerne le nombre de produits à étudier avec un nombre de substance dépassant les cinq cents, et l'appartenance à diverses familles chimiques qui conduisent à des effets toxicologiques différents.

La deuxième difficulté est liée au caractère multifactoriel des pathologies évoquées comme les cancers. Une difficulté supplémentaire résulte de la multiplicité des voies d'exposition et des faibles niveaux de contamination observés qui rendent difficile la quantification de l'exposition de la population.

Toutes les recherches bibliographiques conduisent au constat que l'évaluation des expositions est aujourd'hui une source de confusion dans la majorité des études portant sur les effets des pesticides sur la santé (**ORP, 2008**).

Chapitre III

Analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes

III.1. Aperçu général relatif à l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes

La présence de résidus de pesticides dans notre alimentation est l'un des sujets qui préoccupe de plus en plus le consommateur, vu les risques engendrés par ces molécules toxiques, qui peuvent être transmises à l'Homme, se trouvant ainsi dans les urines, comme l'a mis en évidence une étude menée aux Etats Unis en 1999 qui a concerné les pesticides organophosphorés (FAO, 2006).

L'idée de la protection du consommateur en assurant des aliments de qualité et sains en termes de résidus de pesticides est défendue par les résolutions des Nations Unies sur l'alimentation et l'agriculture à travers ses deux organismes, la FAO et l'OMS.

La commission du Codex Alimentarius a été créée afin de protéger le consommateur par l'élaboration des normes alimentaires, l'un des comités divers de cette commission se charge uniquement de la fixation des LMR concernant les pesticides (WIDIANARKO et al., 1994); une fois par an, le comité du Codex Alimentarius se réunit afin de fixer et réviser les LMR des pesticides, ce travail est basé sur les rapports des experts de la FAO, de l'OMS et du JMPR (Joint Meeting Pesticide Residue), ce comité étudie les résultats des études toxicologiques, les données sur les résidus et les schémas d'utilisation.

Environ 2500 LMR sont agréées, cependant il n'existe pas de normes pour tous les types des cultures, ou pour tous les pesticides utilisés, car certains pesticides ne sont pas utilisés sur les aliments ou ne laissent pas de résidus. C'est le cas des matières actives utilisées pour éliminer les adventices avant la plantation (BIDLEMAN et al., 1993).

III.2. Analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes

L'analyse des résidus des pesticides dans les aliments est une procédure d'une grande importance, ceci est dû aux quantités énormes appartenant à de diverses familles chimiques appliquées pour le traitement des différentes cultures.

Le contrôle de la présence des résidus de pesticides dans les fruits et légumes est devenu une préoccupation majeure pour les producteurs et les gouvernements ceci à cause de leurs risques; par conséquent, le suivi de l'utilisation des pesticides en agriculture est essentiel pour les consommateurs afin de préserver la qualité des aliments (TORRES, 1996 ; MARTINEZ et al., 2002).

Les résidus de pesticides sont déterminés dans les produits de récolte et les produits manufacturés (contrôle sanitaire des sources d'alimentation), dans les sols, les eaux et l'air (contrôle de pollution).

Les teneurs que l'on recherche varient suivant les composés et la matière à analyser de 10 ppm à 1 ppb, ce qui impose l'utilisation de méthodes de dosage extrêmement sélectives (**BENZINE, 2006**).

III.2.1. Problématique

La préparation d'échantillon, la détection et l'identification des composés à des niveaux de traces sont des aspects importants des méthodes analytiques, ceci est dû aux faibles niveaux de détection exigés par la réglementation ainsi que la nature complexe des matrices dans lesquelles sont présents les composés à identifier (**DEBBAB, 2014**).

Actuellement, l'analyse des résidus de pesticides dans les denrées alimentaires a connu un progrès énorme en raison de la découverte de méthodes analytiques plus sensibles, plus sélectives et plus performantes, ainsi les méthodes analytiques diffèrent entre elles par leur fiabilité, leur précision, leur aspect pratique et leur coût.

Quelque soit la méthode d'analyse utilisée, elle doit s'avérer appropriée au problème de résidus considéré, puis être testée pour sa fiabilité et sa justesse (**EL MOUDEN, 2010**).

III.2.2. Les méthodes d'analyse des résidus de pesticides

Deux types de méthodes analytiques sont utilisés pour le dosage des résidus de pesticides : les méthodes individuelles et les méthodes multi-résidus.

La méthode individuelle sert à la détermination d'un pesticide dans un ou des substrats individualisés, ce type d'analyse est utilisé dans le cas où le pesticide est connu, comme pour l'exemple de la détermination de la courbe de décroissance d'un produit (**EL MOUDEN, 2010**).

Les méthodes multi-résidus les plus utilisées sont principalement celles qui ont été développées pour être appliquées à l'analyse des pesticides dans les aliments d'origine végétale, du fait que ces produits sont ceux qui reçoivent le plus fréquemment des applications directes de plusieurs pesticides différents pendant leur production.

Ces produits d'origine végétale présentent souvent des niveaux appréciables de résidus au moment de leur récolte et consommation (**LEHOTAY, 2001**).

III.2.2.1. La méthode multi-résidus

La méthode multi-résidus est devenue un choix évident dans l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes, elle représente également la stratégie la plus adéquate pour le suivi de ces résidus dans les aliments que nous consommons.

Actuellement, cette méthode offre la possibilité d'analyser des centaines de pesticides et leurs métabolites en une seule extraction ce qui la rend très pratique (**PIHLSTROM et al., 2007**).

De nombreuses méthodes hautement sophistiquées ont été mises au point pour détecter, identifier et mesurer les multi-résidus qui contaminent des matrices de différentes natures (**FUSSELL et al., 2002 ; BARIL et al., 2005**).

Les procédures appliquées consistent en un prétraitement tel que l'extraction par un solvant organique suivi d'une analyse par chromatographie phase gazeuse (CPG) ou liquide couplée à différents types de détecteurs spécifiques pour les différentes propriétés physicochimiques des molécules : par capture d'électrons (ECD), par (NPD) pour l'azote et le phosphore et aussi par spectrométrie de masse (SM) (**MILLAN et al., 2003 ; YE et al., 2006**).

Les méthodes utilisées indiquent souvent la présence de résidus, parfois à des niveaux alarmants mais le plus souvent inférieurs aux normes.

Toutefois, l'étude des résidus constitue une partie intégrante du processus d'évaluation du risque, permettant d'explicitier la probabilité continue d'exposition et d'assurer que les doses journalières admises ne soient pas dépassées (**BLASCO et al., 2005**).

De nos jours, ces méthodes sont largement développées et leur sélectivité est hautement améliorée afin d'analyser les multi-résidus présents dans les fruits et légumes, et dans d'autres matrices (**YANG et al., 2008 ; BERRADA et al., 2010**).

III.2.3. Procédé d'analyse des résidus de pesticides

L'analyse des résidus de pesticides dans les produits frais tels que les fruits et légumes passe par une série d'étapes incluant plusieurs opérations comme l'échantillonnage, la préparation de l'échantillon, l'extraction du résidu et leur analyse par chromatographie.

III.2.3.1. Echantillonnage

La question de l'échantillonnage et de sa représentativité est critique, prélever et analyser la totalité d'une récolte dans un essai se traduirait sans aucun doute par un résultat représentatif, mais à quel prix ? Il faut pouvoir tirer des conclusions globales avec assez de précision à partir d'une fraction de l'essai.

Les modalités de l'échantillonnage en matière de résidus dans les fruits et légumes varient suivant les objectifs recherchés par exemple une conformité à une LMR ou établissement d'une LMR.

L'échantillonnage est donc une étape clé qui pourrait affecter le résultat final de l'analyse. Certes, l'analyse fournit les informations désirées concernant la teneur en résidus dans les échantillons, mais ceci dépend de son bon déroulement. Il est impératif que les échantillons soient homogènes et représentatifs de l'ensemble de la culture.

Un échantillon représentatif signifie qu'il possède une composition chimique qui ressemble le plus possible à l'ensemble de la culture analysée. Afin de les protéger, les échantillons collectés doivent être conservés au froid et loin de la lumière (FENIK et *al.*, 2011).

III.2.3.2. Préparation de l'échantillon et extraction

La préparation de l'échantillon est une étape clé et déterminante pour une analyse pointue des éléments trace tels que les résidus de pesticides (ZHANG et *al.*, 2011).

Le processus de la préparation de l'échantillon est d'isoler les analytes d'un milieu complexe qu'est la matrice en éliminant le plus possible d'interférents.

La préparation d'échantillon typique inclus plusieurs étapes telles que l'homogénéisation, l'extraction et la purification ces deux dernières étapes jouent un rôle critique dans la réussite de l'analyse des résidus de pesticides.

L'extraction liquide-liquide (LLE) est une technique très répandue et largement utilisée dans l'analyse des résidus de pesticides, cependant, avec le développement des méthodes d'analyse et instruments, de nouvelles techniques d'extraction ont été développées et introduites pour l'analyse des résidus de pesticides dans les aliments, afin de pallier aux différents problèmes analytiques tels que l'emploi de grands volumes de solvants, le temps, la perte d'analytes recherchés à cause de la complexité de la procédure expérimentale, parmi ces nouvelles méthodes développées, la micro extraction en phase solide (SPME), l'extraction au

moyen d'un fluide à l'état supercritique (SFE), l'extraction assistée par micro-ondes (MAE), extraction accélérée par solvant (ASE) et l'extraction en phase solide (SPE).

Toutes ces techniques présentent l'avantage d'être efficaces, adaptées aux méthodes multi résidus, consommatrices de peu de solvants et économiques (DEBBAB, 2014).

III.2.4. Les méthodes d'extraction

III.2.4.1. L'extraction liquide-liquide (LLE)

Parmi toutes les méthodes de prétraitement d'échantillon, l'extraction liquide-liquide demeure la méthode d'extraction la plus répandue et la plus communément utilisée. Avant de passer à l'extraction liquide-liquide, les échantillons solides sont transformés en textures homogènes par la suite l'échantillon homogénéisé subit l'extraction par l'utilisation de solvants organiques miscibles pour assurer le passage des analytes vers la phase organique, puis l'ensemble est centrifugé, concentré et purifié avant la détermination chromatographique. Les applications récentes de cette méthode dans les aliments sont citées dans le tableau 2.

Son efficacité dépend essentiellement de la distribution et la partition entre les phases donneur et réceptrice (ZHANG *et al.*, 2011).

Les solvants organiques les plus utilisés dans ce type d'extraction sont l'acétone et l'acétonitrile (MeCN) (Tableau 2), plusieurs travaux ont employés des protocoles d'extraction en utilisant ces deux solvants, ŠTAJNBAHER *et al.*, 2003 ; SALGHI *et al.*, 2012 ; BAZZI *et al.*, 2013 ont utilisé l'acétone connu pour sa polarité moyenne et sa miscibilité avec l'eau pour l'extraction des résidus de pesticides dans les fruits et légumes, différents protocoles ont été développés en utilisant différents volumes d'acétone afin d'extraire les résidus de pesticides (fongicides, herbicides et insecticides) de ces matrices riche en eau.

CHOWDHURY *et al.*, (2013) ont associé à l'acétone l'éthyl acétate (EtAc) et l'hexane pour l'extraction des résidus de 19 pesticides des fruits et légumes, l'hexane est employé pour l'extraction des analytes non polaires (YANG *et al.*, 2011), concernant l'éthyl acétate (EtAc), un solvant de polarité moyenne, il peut être employé pour agir sur la polarité des solvants auxquels il est associé en l'augmentant ou en la diminuant selon l'exigence du protocole d'extraction.

L'acétonitrile (MeCN) a démontré son efficacité dans l'extraction des résidus de pesticides de différentes polarités avec l'entraînement de petites quantités d'interférents (**PIZZUTTI et al., 2009**), il est donc largement utilisé dans les protocoles d'extraction de différents travaux comme ceux de **ZHANG et al., 2007** ; **GONZALEZ-RODRIGUEZ et al., 2008** et **YANG et al., 2011**, l'emploi du MeCN est toujours associé aux sels tels que le NaCl et le MgSO₄ pour le séparer de l'eau avec laquelle il présente une grande miscibilité .

III.2.4.2. La méthode QuEChERS

La technique d'extraction avec cartouches QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) signifiant : rapide, simple, économique, efficace, robuste, sûre, est issue de travaux de recherche réalisés par le Ministère Américain de l'agriculture, elle a été introduite la première fois en 2003 (**LEHOTÉY et al., 2011**).

Cette technique est venue pour renforcer la LLE afin de fournir des résultats meilleurs avec un nombre d'étapes réduit, de faibles consommations en solvants et en verrerie (**DIMITRA et al., 2007**).

La technique QuEChERS possède plusieurs avantages, elle permet une réduction considérable des volumes de solvants par rapport aux techniques d'extraction et de purification conventionnelles, elle permet la purification par extraction en phase solide dispersive (dSPE) bien plus rapides. Cette technique fait appel à trois étapes de base :

✓ **1^{ère} étape : La préparation d'échantillon et l'extraction :**

Les denrées à analyser sont découpées en morceaux uniformes. L'acétonitrile est ajouté pour l'extraction par agitation. Des sels, des acides et des tampons peuvent être ajoutés pour améliorer l'extraction et pour éviter la dégradation des analytes les plus sensibles. Afin de contrôler le rendement d'extraction de la méthode, des étalons peuvent ainsi être incorporés.

✓ **2^{ème} étape : Purification de l'extrait**

L'extrait est par la suite purifié par dSPE (extraction dispersive de la phase solide), un avantage clé proposé par la technique QuEChERS basé sur le principe de purification par SPE, cependant l'adsorbant est directement ajouté à l'extrait à purifier sans conditionnement et la purification se produit par simple agitation ou centrifugation (**DIMITRA et al., 2007**).

Le procédé consiste à l'utilisation de petits tubes pour centrifugation pré-remplis avec des quantités précises de MgSO₄ et d'adsorbants pour éliminer l'eau en excès et les contaminants indésirables des extraits. Après agitation et centrifugation, les extraits purifiés sont prêts à être analysés.

✓ **3^{ème} étape : Analyse**

Le pH des extraits purifiés peut être ajusté pour protéger les pesticides sensibles, le solvant peut aussi être changé pour de meilleurs résultats en GC/MS ou LC/MS ; l'ajout d'étalons internes est possible.

La méthode QuEChERS est pratique et fiable. Elle simplifie la purification d'extraits, elle est aussi économique en permettant de traiter un plus grand nombre d'échantillons avec des volumes réduits de solvants et de réactifs, la méthode permet également l'obtention de rendement d'extraction élevés (>85%), pour une large gamme de pesticides de différentes polarités et volatilité. (LEHOTAY *et al.*, 2011).

III.2.4.3. Extraction au moyen d'un fluide supercritique (SFE)

Cette technique a été récemment développée pour extraire les analytes cibles des échantillons solides à l'aide de fluides à l'état supercritique (MARTIN *et al.*, 2011) ayant des propriétés physicochimiques différentes des liquides et gaz, pouvant ainsi diffuser à l'intérieur des matrices solides et extraire les composés recherchés, ainsi les fluides supercritiques peuvent substituer les solvants organiques dans l'étape du prétraitement des échantillon pour l'analyse des résidus de pesticides (RIAL-OTERO *et al.*, 2007 ; LEHOTAY *et al.*, 2005) .

Certains travaux (PEARS *et al.*, 1997 ; RISSATO *et al.*, 2004) révèlent que le dioxyde de carbone (CO₂) est le fluide supercritique le plus utilisé dans l'analyse des résidus de pesticides dans les aliments grâce à ses multiples avantages comme les température et pression critiques modérées, l'inflammabilité, la pureté élevées et l'évaporation rapide des extraits (STEFANI *et al.*, 1997 ; LUQUE DE CASTRO *et al.*, 2000).

III.2.4.4. Extraction assistée par micro-ondes (MAE)

En tant que technique d'extraction rapide, la MAE est employée dans l'analyse d'une large gamme de pesticides dans les aliments (DENG *et al.*, 2007).

Son principe repose sur le chauffage des analytes par les micro-ondes et leur transfert de l'échantillon au solvant organique sans l'entraînement des interférents (ZHANG *et al.*, 2011).

Tableau 2 : Les différentes applications de l'extraction liquide-liquide (LLE) dans l'analyse des résidus de pesticides dans les aliments.

La matrice	Les pesticides étudiés	La méthode de prétraitement des échantillons	La référence
Fruits et légumes	90 pesticides	Extraction des échantillons homogénéisés avec de l'acétone+ centrifugation+purification par SPE.	ŠTAJNBAHER et al., 2003
Chou	7 pesticides	Extraction des échantillons émincés avec l'acétonitrile (MeCN)+ filtration +ajout sels et concentration de la phase organique.	ZHANG et al., 2007
Tomate	8 pesticides	Extraction des échantillons avec l'emploi d'acétone+ ajout de sels et du dichlorométhane +concentration et purification avec SPE.	SALGHI et al., 2012
Pêche et nectarine	5 pesticides	Extraction des échantillons avec de l'acétone + H ₂ O distillée + ajout de sel et du dichlorométhane+ concentration et purification SPE.	BAZZI et al., 2013
Légumes	19 pesticides	Extraction des échantillons macérés avec de l'éthyl acétate (EtAc), hexane et acétone+ ajout de sels puis centrifugation et concentration, purification avec SPE+ injection en GC/MS.	CHOWDHURY et al., 2013
Blé	13 pesticides (organochlorés, organophosphorés et pyréthrinoides)	Extraction des échantillons avec une mixture d'acétone et de méthanol +centrifugation +ajout de sels et du dichlorométhane, concentration et élution avec du dichlorométhane+ concentration et reprise avec de l'hexane.	RIAZUDDIN et al., 2011
Fruits en baies	88 pesticides	Extraction des échantillons homogénéisés avec du MeCN +ajout de sels + centrifugation et concentration avec le jet d'azote puis purification avec SPE.	YANG et al., 2011
Légumes feuillus (épinard, laitue et carde)	23 insecticides et fongicides	Extraction des échantillons avec du MeCN+homogénéisation et ajout de sels+ récupération de concentration + urification avec SPE.	GONZALEZ RODRIGUEZ et al., 2008

III.2.4.5. Micro extraction en phase solide (SPME)

La tendance moderne dans l'analyse des résidus de pesticides est vers la simplification de l'étape du prétraitement d'échantillon, ainsi que la diminution des quantités de solvants utilisés. La technique SPME est basé sur la partition équilibrée des analytes entre l'échantillon et la phase stationnaire, ils sont adsorbés sur la phase solide et puis désorbés soit par l'énergie

thermique du port d'injection GC, ou par l'élution avec un solvant de la phase mobile de l'HPLC pendant la détermination chromatographique.

Cette méthode permet la réalisation de l'extraction, de la concentration et de l'injection de l'échantillon en une seule opération du prétraitement de l'échantillon (**KIMM et al., 2002 ; NEGREIRA et al., 2009**).

III.2.4.6.Extraction accélérée par solvant (ASE)

Parmi les techniques d'extraction innovantes, l'extraction accélérée par un solvant chaud pressurisé (accelerated solvent extraction), elle a été introduites dans les années 90 après la technique d'extraction à l'aide d'un fluide supercritique, son principe d'action repose sur l'utilisation combinée de pressions et de températures élevées rendant ainsi l'extraction plus rapide en employant de petits volumes de solvants, l'extrait obtenu est donc plus concentré (**MENDIOLA et al., 2007**) .

III.2.5. La purification

L'étape de purification appelée également « clean-up » est une étape déterminante dans l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes, et cela à cause de la complexité des matrices à analyser et donc la présence d'interférents empêchant la quantification et la détermination des teneurs en résidus de pesticides dans les échantillons, parmi les techniques de purification les plus répandues sont celles basées sur le principe d'extraction liquide-solide en utilisant des adsorbants polaires (silice, alumine, silice greffée, florisil).

Les interférents sont éliminés par élution de la colonne avec des mélanges de solvants de force éluant croissante. Parmi les techniques de purification utilisant ce principe, la SPE (extraction en phase solide) (**ZHANG et al., 2012**), la SPE est la technique la plus utilisée pour la purification des échantillons destinés à l'analyse des résidus de pesticides dans les aliments, introduite pour la première fois au milieu des années 1970s (**SABIK et al., 2000**).

L'extraction en phase solide nécessite de petites quantités de solvants, un appareillage et une procédure simples, elle procure également un traitement rapide des extraits la raison pour laquelle l'emploi de cette méthode est devenu une alternative pour la purification (**LOPEZ et al., 2009 ; SONG et al., 2007**).

III.2.5.1. Principe de la SPE

Le processus emploie en générale quatre étapes (**Figure 5**) :

- ✓ **Le conditionnement de la phase stationnaire** : La première étape de cette technique permet mouiller la phase au moyen d'un solvant organique et d'activer les sites de rétention, siège des interactions moléculaires.
- ✓ **Le dépôt de l'échantillon** : La seconde étape a pour but de provoquer une rétention quantitative des analytes d'intérêts sur la phase stationnaire tandis que le maximum d'interférences est éliminé par simple non rétention. Pour un maximum d'efficacité, la vitesse d'écoulement de l'échantillon doit être modérée.
- ✓ **Le lavage** : cette étape n'est pas systématique ; elle a pour but d'éliminer des interférents faiblement retenus. Il faut choisir des solvants de faibles forces éluantes pour n'éluer que les interférents, il est également recommandé à la fin de cette étape d'assécher le support pour évaporer les traces de solvant de lavage. Cette étape permet d'améliorer le rendement d'extraction.
- ✓ **L'éluion** : est la dernière étape dans laquelle il est préférable d'utiliser un solvant ayant la plus faible force éluante possible capable d'entraîner la totalité des molécules d'intérêts évitant ainsi d'éluer des interférents fortement retenus.

Le choix du solvant est aussi guidé par sa facilité d'évaporation ou sa compatibilité avec la technique analytique suivante. Il doit néanmoins être le plus efficace possible ; son volume doit être faible de manière à obtenir un facteur de pré-concentration très important. La vitesse d'écoulement du solvant doit être lente pour favoriser l'éluion (**HUMBERT, 2010**).

III.6. Détermination des résidus de pesticides par chromatographie

Selon la nature chimique des pesticides, deux techniques analytiques de séparation, d'identification et de quantification existent, à savoir, la chromatographie phase gaz (CPG ou GC) et la chromatographie phase liquide (CPL ou LC).

Ces techniques peuvent être couplées à différents détecteurs, cependant, le détecteur qui reste le plus utilisé à l'échelle universelle est le spectromètre de masse (MS).

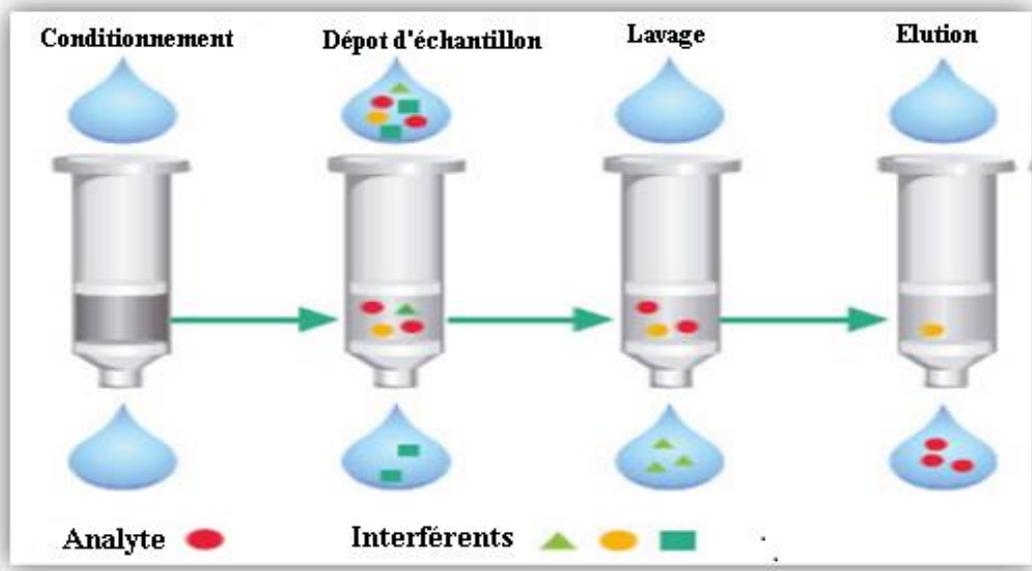


Figure 5: Etapes de la technique de purification SPE
(HUMBERT, 2010).

III.6.1. Détermination par chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse s'applique aux molécules susceptibles d'être vaporisées par chauffage sans décomposition (SANTOS et *al.*, 2002). Cette méthode a été introduite dans les années 1960s, et a été adoptée pour l'analyse des résidus de pesticides grâce à son efficacité dans la détermination de ces éléments traces, cet outil complète parfaitement l'analyse multi-résidus, les composés pouvant être analysés sont volatiles ou semi-volatiles, et apolaires ou moyennement polaires (LEHOTAY et *al.*, 2002).

Afin d'atteindre une efficacité optimale, la chromatographie en phase gazeuse peut s'employer couplée à différents détecteurs autres que le spectromètre de masse, et ce en fonction de la molécule à analyser, parmi eux on énumère le détecteur à ionisation de flamme FID (flame ionization detector) qui est considéré comme un détecteur non sélectif, le détecteur à capture d'électrons ECD (electron capture detector), adapté à l'analyse des composés électronégatifs et les pesticides halogénés, et le détecteur azote phosphore NPD (nitrogen phosphorus detector) parfait pour l'analyse des pesticides contenant de l'azote ou du phosphore (SANTOS et *al.*, 2002 ; REYES-PEREZ, 2009).

III.6.1.2. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Avec l'arrivée de la spectrométrie de masse vers les années 1970s, la chromatographie phase gazeuse s'est développée, le couplage CPG/SM a permis un gain en sensibilité et en sélectivité par rapport aux autres couplages avec les différents systèmes de détection (**FERNANDEZ et al., 2001**), l'avantage qu'offre ce couplage réside dans le pouvoir séparatif de la CPG et aussi dans le pouvoir d'identification de la SM, cette technique permet l'identification de la molécule et la confirmation grâce à une bibliothèque de données regroupant plusieurs spectres d'ionisation d'un grand nombre de composés (**HERNANDEZ, et al., 2006**).

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée pour déterminer le rapport masse/charge (m/z); cette technique permet l'identification de la molécule en la transformant en ions.

Le spectromètre de masse est composé des éléments suivants : la source d'ionisation, l'analyseur, le détecteur et l'enregistreur. La molécule à analyser est ionisée par le biais de la source, les ions sont par la suite transférés à l'analyseur de l'appareil qui les trie en fonction de leur rapport (m/z).

Puis, le détecteur rassemble les ions à la sortie de l'analyseur en leur associant leur rapport (m/z) et une intensité. Enfin, le signal est traité par l'enregistreur et les informations sont transformées en spectres de masse et/ou en chromatogrammes en cas de couplage avec une technique chromatographique (**HOFFMANN et al., 1999**).

Chapitre IV

Etude de la tomate et de la courgette

IV.1. La tomate

La tomate (*Lycopersicon esculantum* Miller) est une plante maraîchère appartenant à la famille des solanacées. Son fruit est une baie rouge, de forme ronde ou plus ou moins allongée, lisse ou creusée de sillons. La pulpe est charnue et est divisée en loges contenant les graines dans un mucilage. C'est une plante herbacée annuelle tropicale originaire d'Amérique du sud. Sa gamme de températures optimales de croissance se situe entre 10 et 30 °C (PICKEN et al., 1986).

La tomate est largement produite dans le monde entier (ARIAS et al., 2014), a une place importante dans l'alimentation humaine puisqu'elle est consommée toute l'année.

Dans le monde entier elle a atteint 152 million tonnes en 2010, l'Asie est le plus grand producteur de tomate, avec 50% de la production mondiale, suivi de l'Europe en deuxième position (17,5%), puis l'Amérique du nord et centrale (12,3%), l'Afrique (11,7%), l'Amérique latine (7,8%) et enfin l'Océanie (0,05%). Concernant les pays, la Chine est le plus grand producteur de tomate, suivi par les Etats Unis d'Amérique, la Turquie, l'Inde et l'Italie (FAOSTAT, 2016).

La tomate contribue à une alimentation saine et équilibrée, de par sa richesse en minéraux comme le fer et le phosphore, en vitamines (essentiellement B et C), en acides aminés essentiels, en glucides et en fibres.

La tomate peut être consommée fraîche ou cuite, elle peut être transformée par des procédés industriels à importance économique en purées, jus et concentrés (NAIKA et al., 2005).

IV.1.1. Production de la tomate dans le monde

Selon les sources statistiques de la FAO, l'évolution de la production mondiale de la tomate au cours de ces dix dernières années est présentée dans le tableau 3.

Tableau 3: Production mondiale en tomate (millions de tonnes)

Année	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Production (millions de tonnes)	137,49	141,09	154,33	151,89	158,23	161,79	163,72	170,75

Source : Etablis à partir des données, Faostat.fao.org, 2016.

La tomate est cultivée sous serre et en plein champs, sur une superficie totale d'environ 3 millions d'hectares, ce qui représente près d'1/3 des surfaces mondiales consacrées aux légumes.

D'après la figure 6, la production de la tomate est en extension constante durant les dix dernières années, passant de 137,49 millions de tonnes en 2007 à 170,75 millions de tonnes en 2014 (FAOSTAT, 2016).

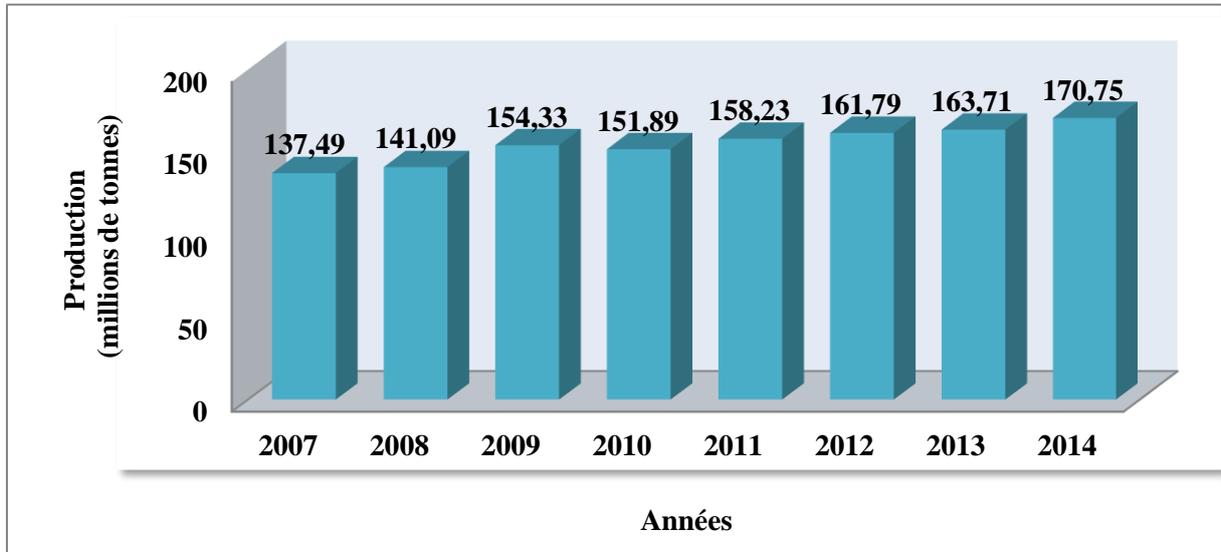


Figure 6 : Evolution de la production mondiale de tomate en millions de tonnes (2007-2014).

IV.1.2. Situation de la tomate en Algérie

En Algérie, la culture de la tomate occupe une place très importante voir stratégique dans le contexte socio-économique national, qu'elle soit fraîche ou en concentrée, la tomate est également un ingrédient clef des habitudes alimentaires de la population locale.

La culture de la tomate en Algérie est en pleine expansion, grâce à de nombreux programmes mis en place par le Ministère de l'agriculture, du développement rural et de la pêche (MADRP).

En Algérie, la tomate est cultivée selon deux modes de production à savoir en culture maraichère et en culture industrielle. La superficie totale réservée est de 32962Ha représentée par 63,06% pour la tomate maraichère et 36,93% pour la tomate industrielle.

La tomate représente 7,94% de la superficie totale réservée aux cultures maraichères et industrielles (MADRP, 2010).

Selon le Ministère de l’agriculture, du développement rural et de la pêche, la superficie totale consacrée à la culture de la tomate est de 22646 Ha en 2015, avec une production estimée à 1065609 tonnes et un rendement de 470,551qx/Ha (**MADRP, 2015**).

Pour le développement de ce produit maraîcher, plusieurs techniques ont été introduites ces dernières années afin d’améliorer le rendement. **BACI** (1993) rappelle que la consommation du concentré de tomate est la forme la plus répandue en Algérie, car il représente un ingrédient indispensable dans la cuisine Algérienne, en effet elle a évolué de 0,38kg/hab/an dans les années 60s à près de 4kg/hab/an dans les années 1990s (**CHOUGAR, 2011**).

IV.1.2.1. Evolution de la tomate en Algérie

La culture de la tomate occupe une place très importante dans le secteur agricole en Algérie, du fait que ce légume est le second produit maraîcher, après la pomme de terre, de par la place qu’il occupe dans les habitudes alimentaires en Algérie (**BACI, 1995**).

Le tableau 4 englobe quelques données relatives à la tomate dont les surfaces consacrées et les productions enregistrées durant la période 2004-2016.

Tableau 4: Superficies et productions de la tomate durant la période (2004-2016).

Année	Superficies (Ha)	Production (tonnes)
2004	18650	1 092 273
2005	21089	1 023 445
2006	20436	796 160
2007	20079	567313
2008	19655	559249
2009	20789	641 034
2010	21258	718 235
2011	20575	771 606
2012	21542	796 963
2013	22497	975 075
2014	22646	1 065 609
2015	24065	1 163 766
2016	22556	1 280 570

Source : MADRP, 2017.

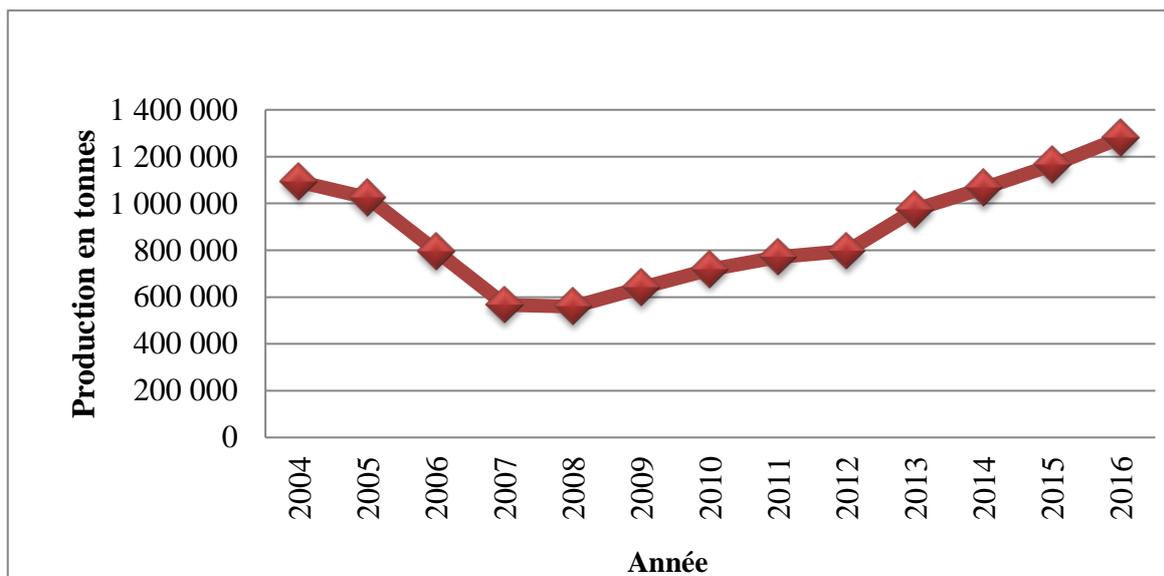


Figure 7: Production de la tomate durant la période (2004-2016) (MADRP, 2017).

En analysant la figure 7 nous constatons que la production de la tomate a connue une baisse remarquable notamment durant les années de 2006 à 2009.

La production la plus basse a été enregistrée durant l’année 2008, dans laquelle la mineuse de la tomate (*Tuta absoluta*) est apparue et a causé des ravages très importants.

La production de la tomate a rebondi par la suite pour atteindre 1 280 570 tonnes en 2016.

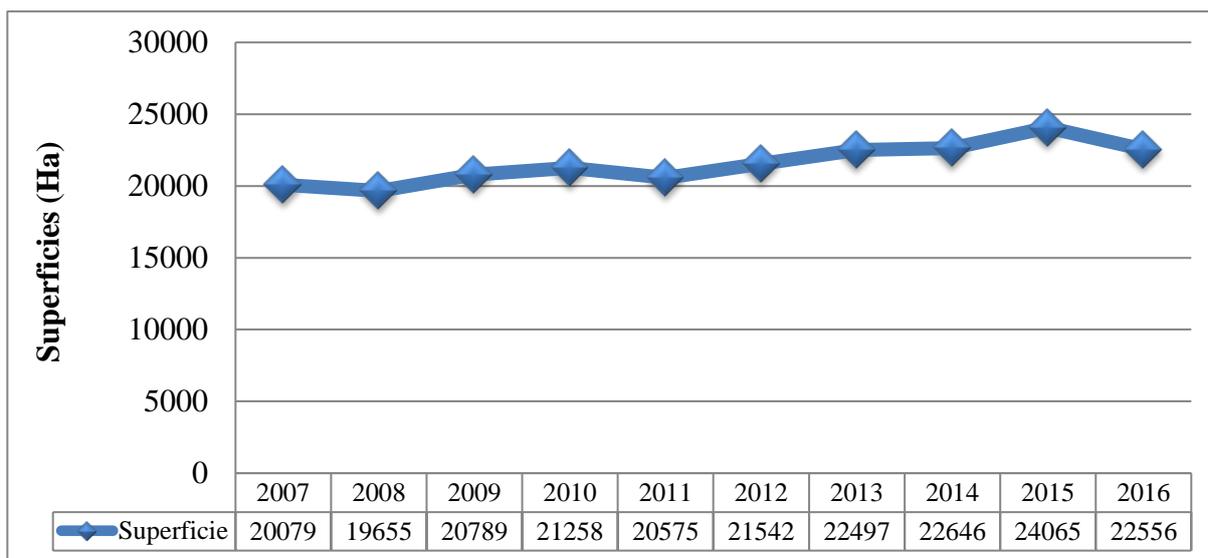


Figure 8: Superficies consacrées à la culture de la tomate durant la période (2007-2016) (MADRP, 2017).

En ce qui concerne les superficies consacrées à cette culture (**Figure 8**), on constate que l'allure de l'évolution est caractérisé par une stabilité durant la dernière décennie avec une baisse de superficies notamment en 2008, elle a atteint 19655 Ha, étant ainsi la superficie la plus basse durant cette période, cette superficie a connue par la suite une modeste évolution pour atteindre 22556Ha en 2016 (**MADRP, 2017**).

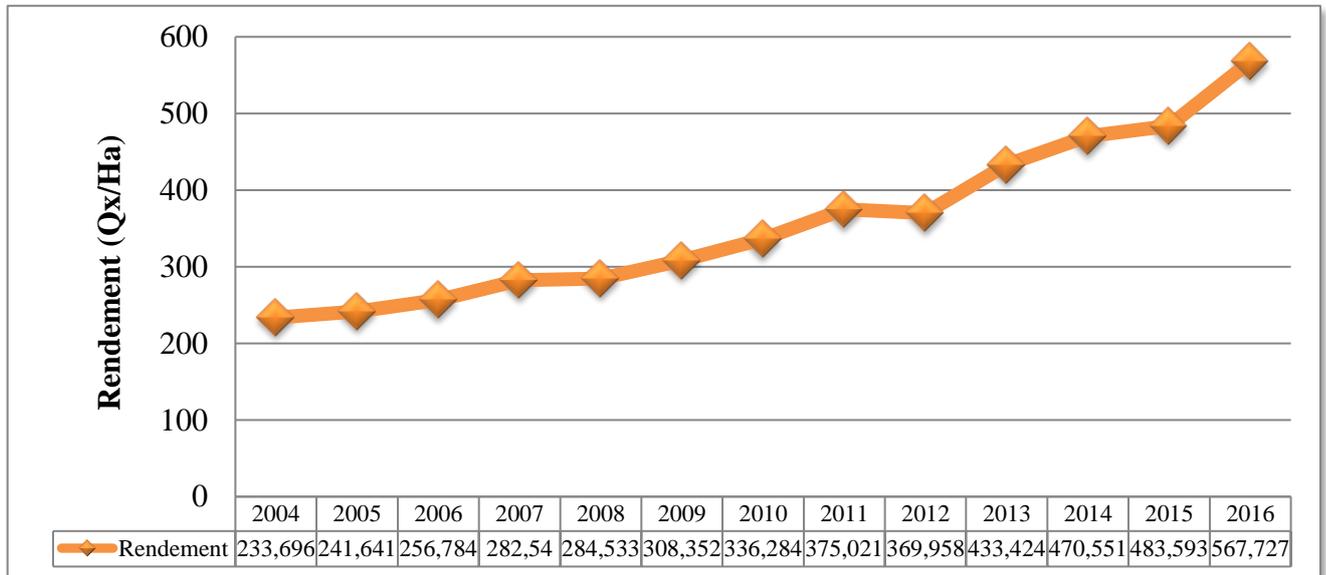


Figure 9: Evolution des rendements de tomate durant la période (2004-2016) (MADRP, 2017).

Cependant, on constate qu'il existe une augmentation de rendement face à une stabilisation des superficies, cette situation peut être expliquée par l'importance des rendements des cultures de tomate sous serre dans les zones à forte potentielle de production (Biskra, un rendement moyen de 750 qx/Ha avec une superficie de 2000 Ha de tomate sous serre) (**REKIBI, 2015**).

Les rendements ont augmenté de 233,69 qx/Ha en 2004 pour atteindre 567,72 qx/Ha en 2016 (**Figure 9**), cette évolution serait due aux techniques utilisées dans le calendrier cultural et l'entretien de la culture qui s'est amélioré progressivement.

IV.1.2.2.Zones de localisation de la tomate sous serre

La plasticulture a été introduite en Algérie en 1969 sur une superficie restreinte estimée à 20 Ha au niveau de la région du littoral.

Ce mode de culture a connu une extension importante d'une année à une autre dans tout le territoire national ; la superficie totale de la plasticulture a atteint 6144 Ha et 8250 en 2010. (MADRP, 2010).

En plus des efforts et moyens déployés par l'Etat, les conditions pédoclimatiques du pays ont permis la réussite des cultures maraîchères protégées en général et de la tomate en particulier ; cette dernière a trouvé sa place dans la plupart des régions du pays, avec un potentiel de production qui oscille d'une zone à une autre (Figure 10).

- **La zone nord** : Elle est classée première avec une production qui représente 49.39 % du total de la production nationale. Cette zone est représentée par les wilayas suivantes: Chlef, Boumerdes, Tlemcen, Alger et Tipaza.
- **La zone du sud** : elle vient en deuxième position avec une production qui représente 43 % du total du pays, les wilayas comme : Adrar, Biskra, El-Oued et Ghardaïa sont les plus potentielles.
- **La zone intermédiaire** : La production est moins intense dans cette zone à cause des conditions climatiques ; cependant, le rendement dans certaines wilayas comme Sétif, Ain Defla et Mila a dépassé les 72,5 tonnes/ha en 2010.

En terme de quantités produites par wilaya, Biskra est classée première à l'échelle nationale avec une production qui atteint 913 000 qx, ce qui représente 45 % du total de la production nationale, suivie de Tipaza avec 385 000 qx , Chlef avec 279 000 qx ,Mostaganem avec 192 800 qx , Tlemcen avec 53 000 qx, Alger avec 84 000 qx, Boumerdes avec 60 000 qx et Ain Defla avec une production de 45 000 qx (MADRP 2010 ; REKIBI 2015).

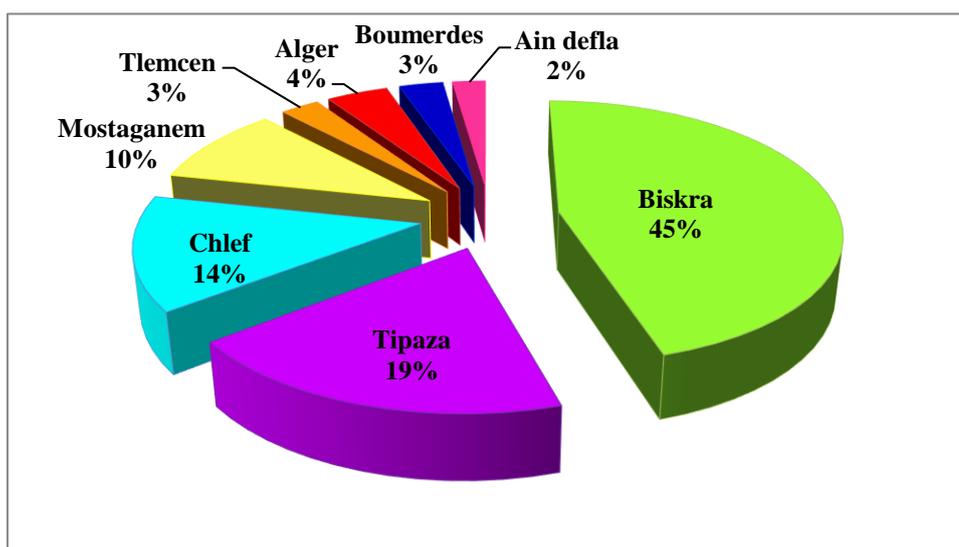


Figure 10: Les principales zones de production de la tomate sous serre en Algérie (MADRP, 2010).

IV.2.La courgette

La courgette (*Cucurbita pepo* L.) est une plante annuelle qui appartient à la famille des Cucurbitaceae, elle originaire d'Amérique.

Actuellement, leur culture est répandue dans tous les pays du monde où elles trouvent des conditions favorables pour leur développement, cette vaste étendue des courges est due aux qualités nutritives et gustatives des fruits.

En Algérie, les conditions climatiques et les types de sol sont très favorables pour la culture de toutes les espèces de courges.

IV.2.1. Situation de la courgette en Algérie

Les principales wilayas productrices sont Mostaganem, Boumerdes et Tipaza, la courgette est également cultivée sous serre essentiellement dans plusieurs régions, la superficie totale a atteint 12349 Ha pour une production de 271054 t en 2016 (**MADRP, 2017**).

La culture de la courgette est répandue en Algérie, elle a connu une évolution importante notamment durant la dernière décennie, l'importance qui lui est accordée est due à la place qu'elle occupe dans l'alimentation.

La situation de la courgette en Algérie est résumée dans le tableau 5 qui nous renseigne sur les surfaces consacrées à cette culture ainsi que les productions réalisées durant la période 2007-2016.

Tableau 5: Superficies et productions de la courgette durant la période 2007-2016.

Année	Superficie (Ha)	Production (tonnes)
2007	11478	161603
2008	10969	151202
2009	11949	189887
2010	13052	222669
2011	12272	213699
2012	14088	227789
2013	13138	260913
2014	12677	285293
2015	14558	302449
2016	12349	271054

Source : MADRP, 2017.

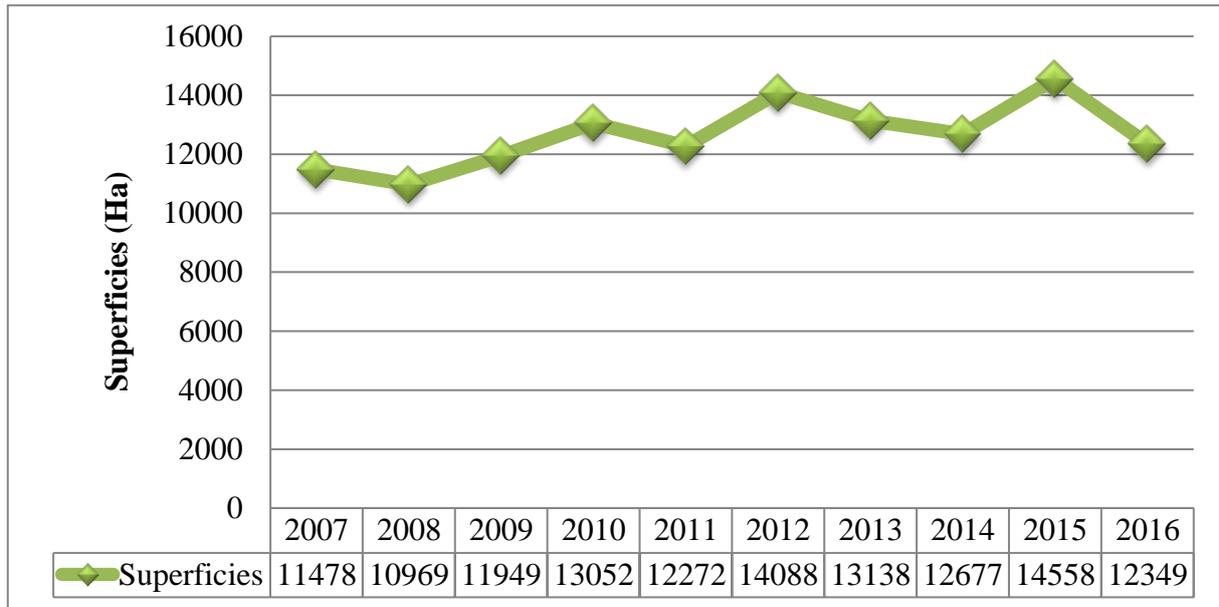


Figure 11: Superficies consacrées à la culture de la courgette durant la période (2007-2016) (MADRP, 2017).

D’après le tableau 5, nous remarquons que durant les années (2007-2016), les superficies consacrées à la culture de la courgette ont relativement augmenté (**Figure 11**), notamment durant la période allant de l’année 2009 à l’année 2012, cette allure a été suivie d’une stabilisation notamment dans les années 2013-2016. Au total la superficie est passée de 11478Ha en 2007 pour atteindre 12349 Ha en 2016 (MADRP, 2017).

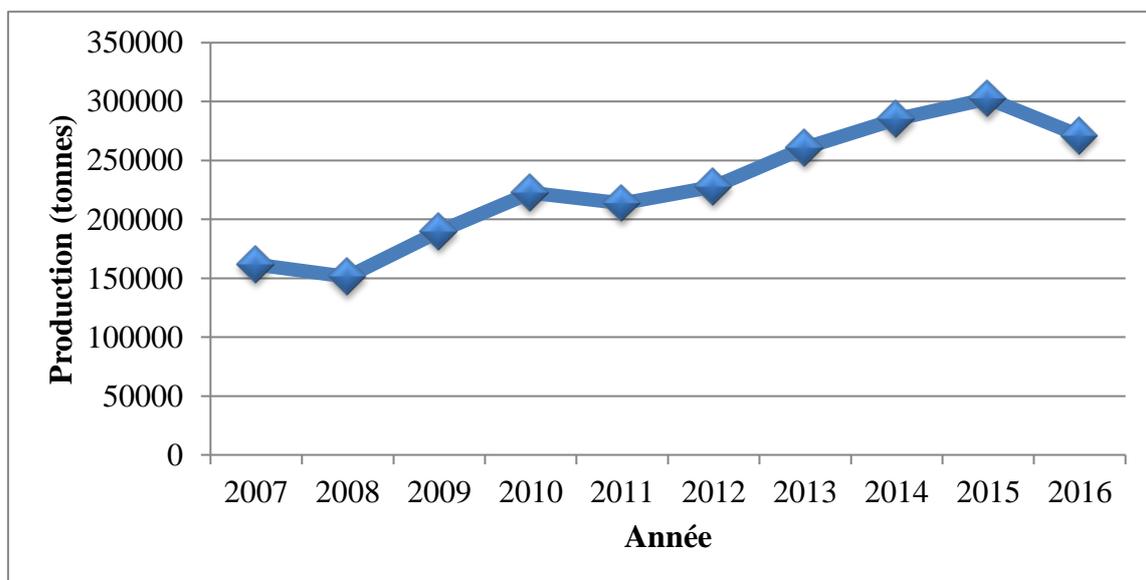


Figure 12: Production de la courgette en tonnes durant la période (2007-2016) (MADRP, 2017).

Concernant la production de la courgette, nous constatons que durant les années (2007-2016) une évolution a caractérisé l'allure du développement de cette culture, passant ainsi de 11603 tonnes en 2007 pour atteindre 271054 tonnes en 2016 (**Figure 12**).

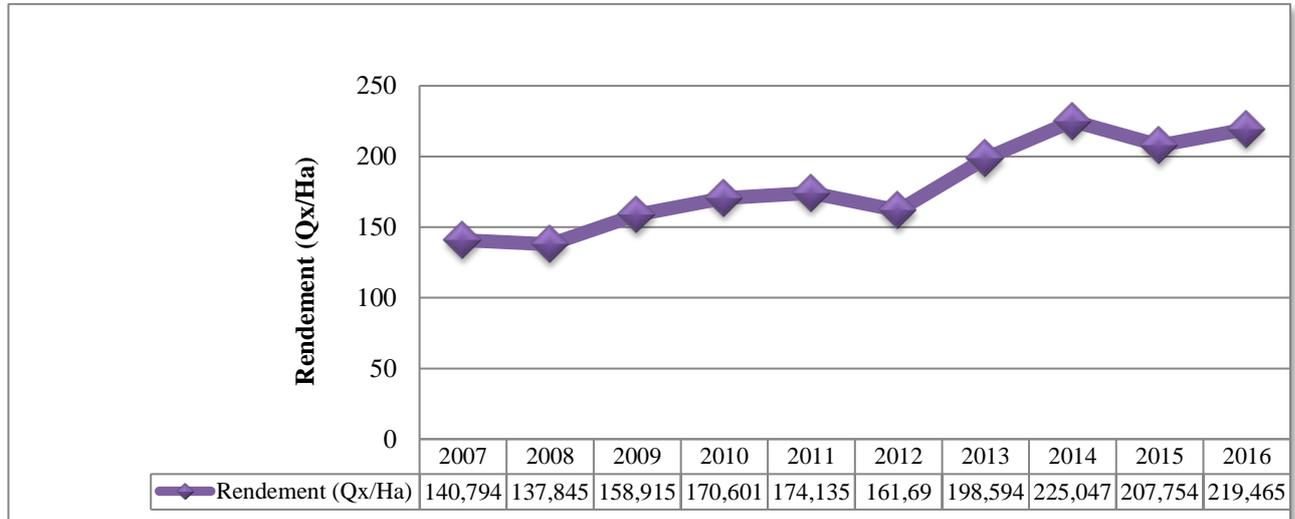


Figure 13: Evolution des rendements de courgette durant la période (2007-2016) (MADRP, 2017).

Quant aux rendements de la production de la courgette (**Figure 13**), ils sont caractérisés par une allure plus ou moins évolutive, notamment durant les années (2009-2016) où les rendements ont augmentaient de 158,91 qx/Ha pour atteindre 219,46 qx/Ha.

Chapitre V

MATERIELS ET METHODES

V.1. Détermination des résidus de pesticides sur la tomate issue des régions de Douaouda et de Boudouaou

Le traitement chimique des fruits et légumes avec les pesticides et les résidus engendrés après cette exposition constituent un grand souci pour la santé publique. Cependant, suite au développement de méthodes de détection et d'analyse, les traces des produits chimiques potentiellement dangereux peuvent être détectées dans plusieurs denrées alimentaires.

Heureusement, l'exposition humaine à ces produits chimiques est souvent en dessous des doses journalières admissibles et des limites réglementaires légales émises par les institutions internationales spécialisée.

Néanmoins, il existe toujours des cas d'utilisation frauduleuse des substances chimiques (non respect des doses d'utilisation et des DAR...) ainsi, les contrôles effectués aux produits alimentaires permettent de déceler ces dépassements.

L'utilisation potentielle des pesticides pour le traitement des cultures maraichères telles que la tomate et la courgette a été étudiée à travers une enquête auprès de agriculteurs menées dans quelques régions du pays, les résultats de cette investigation ont permis d'orienter les choix des pesticides à analyser vers les molécules les plus utilisées par les agriculteurs.

V.1.2. Justification du choix de la matrice

L'étude réalisée a porté sur la tomate et la courgette, des produits maraichers largement consommés par la population locale, occupant donc une place très importante dans les habitudes alimentaires en Algérie. Ils sont essentiellement cultivés sous serre et cela pour couvrir les besoins croissants du marché national dans plusieurs régions du pays.

Sur le plan national, les activités engendrées par ce secteur permettent de satisfaire les besoins alimentaires de la population ; sur le plan social, ces activités permettent également de générer l'emploi.

L'intérêt porté à la culture de tomate est également due au fait qu'elle peut être consommée crue et sans épluchage ce qui pourrait accroître le risque d'exposition aux résidus de pesticides par le consommateur.

En outre, la culture de la tomate est sujette à de nombreuses attaques parasitaires causées par de nombreux ravageurs, les maladies provoquées par les champignons occasionnent des pertes remarquables affectant le rendement et la qualité du produit.

En 2008, les attaques provoquées par de la mineuse de tomate (*Tuta absoluta*) ont endommagé d'une façon très importante et considérable la culture de la tomate, affectant ainsi la production et les rendements.

Afin de faire face à cette situation, et pour protéger leurs cultures des ravageurs et des maladies, les agriculteurs ont recours à une panoplie de méthodes de lutte comme la lutte biologique, la lutte intégrée et la lutte chimique réalisée avec l'utilisation de plusieurs produits phytosanitaires, appartenant à diverses familles chimiques.

Les pesticides les plus employés sur la tomate dans le cadre de la lutte chimique sont les fongicides (les conditions de la serre sont favorables au développement fongique) et les insecticides.

Vu sa rapidité d'action et sa facilité de mise en œuvre, la méthode de lutte chimique demeure la solution intégrale préférée par un grand nombre d'agriculteurs. Cependant, pour assurer la protection de leurs cultures, l'application de ces pesticides est faite souvent d'une manière accrue et répétitive, provoquant par conséquent la présence de ces pesticides sous forme de résidus dans les cultures que nous consommons.

V.1.3. Justification du choix des régions d'échantillonnage

Les sites où ont été prélevés nos échantillons de tomate et de courgette pour analyse se trouvent en région centre, limitant la capitale Alger et qui sont : Douaouda à l'ouest, Rouiba au centre Est et Boudouaou à l'Est d'Alger.

L'intérêt porté aux régions de Douaouda et de Boudouaou est dû au fait qu'elles représentent des zones potentielles de production des cultures maraichères, notamment la tomate sous serre, par conséquent, notre étude s'inscrit dans le but de voir l'utilisation des pesticides dans ces zones.

Quant à la région de Rouiba, elle a été choisie comme zone tampon ou témoin, grâce à l'implantation des serres du groupe CEVIAGRO, où les bonnes pratiques agricoles sont respectées et suivies dans la conduite des cultures maraichères et aussi leur traitement où tout se fait selon des normes et des règles précises afin de garantir un produit sain et de qualité.

En ce qui concerne le type de produit maraicher prélevé, au niveau des régions de Douaouda et de Boudouaou, l'étude a porté sur la tomate.

Afin de s'inscrire dans l'objectif de suivre et de contrôler les bonnes pratiques agricoles, les cultures choisies pour l'étude dans la région de Rouiba sont la courgette et la tomate.

V.2. Description des régions d'étude

Les régions retenues donc pour l'étude sont Douaouda, Rouiba et Boudouaou, situées toutes dans le nord centre du pays (**Figure 14**).

V.2.1. La région de Douaouda

Située au nord du nord du pays, sur la cote ouest Algéroise, dans la wilaya de Tipaza, et à 33km au sud ouest d'Alger (**Figure 15**), Douaouda est une région à vocation touristique (village côtier) et maraichère dominée par les cultures sous serres.

Cette région jouit d'un climat méditerranéen, avec un hiver doux (les températures varient entre 8 et 15°C) caractérisée par une pluviométrie assez abondante, quant à la période estivale, elle est rafraîchie par les vents marins et des températures moyennes entre 28°C et 30 °C.

Le choix de cette zone d'étude est lié à la place qu'occupe la production de tomate sous serre dans la wilaya de Tipaza où cette dernière réserve une superficie de 374,35 ha soit 9356 serres. Elle est classée deuxième à l'échelle nationale en terme de superficie octroyée à la culture de tomate sous serre.

De ce fait, la wilaya de Tipaza entre dans le système de régulation du marché Algérien concernant l'approvisionnement en tomate.

La culture des fruits et légumes et notamment la tomate est pratiquée essentiellement sous serre, les superficies consacrées à cette culture sont dominées par de petites exploitations (ne dépassant pas les 5ha), la production qui en résulte approvisionne les marchés locaux, ainsi que le marché de gros.

V.2.2. La région de Boudouaou

Situé au nord du pays, sur la cote Est Algéroise, à 35 km de la capitale et à 10 km de l'ouest du chef lieu de la wilaya de Boumerdes, Boudouaou est une commune littorale qui s'étend sur une superficie de 1443 Ha, considérée comme une région potentielle en sericulture où seule la tomate sous serre occupe une superficie d'environ 100 ha, avec un rendement moyen de 100 tonnes/ha.



Figure 14: Situation des régions d'étude

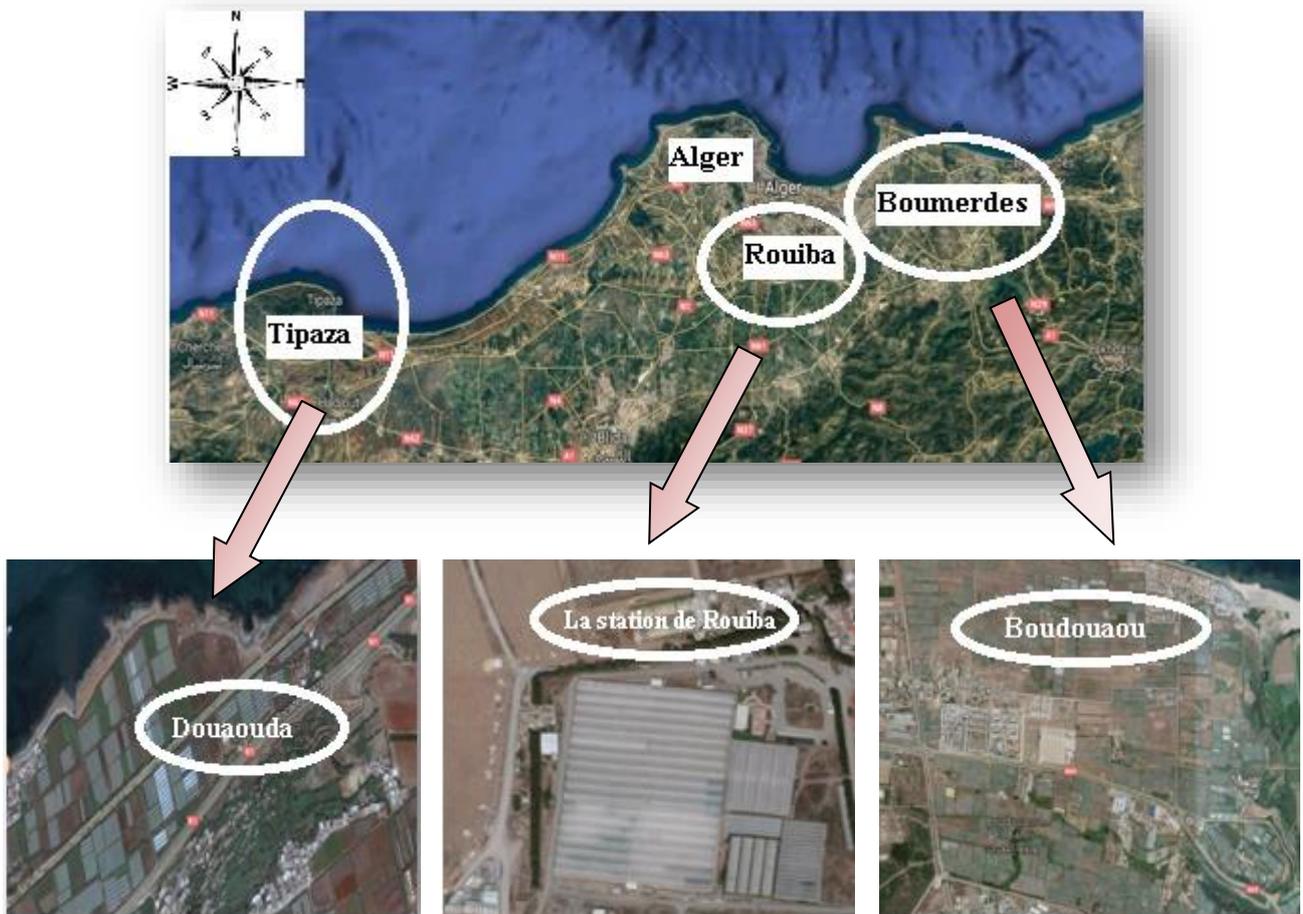


Figure 15: Localisation des régions d'étude Douaouda, Rouiba et Boudouaou (images satellitaires).

La région de Boudouaou est caractérisée par un climat méditerranéen, très humide avec un hiver doux et tempéré dû à la proximité de la mer dont la moyenne annuelle des précipitations est 600 à 800 mm irrégulières. Les températures quant à elles, ne dépassent pas les 15°C comme moyenne minimale. La période estivale présente des températures moyennes allant de 27 à 32°C.

V.2.3.La région de Rouiba

La commune de Rouiba est située à 20 km à l'Est de la capitale Alger, elle s'étend sur une superficie totale de 41 km², cette ville est considérée comme capitale de la Mitidja orientale, de sa vocation agricole. La zone où a porté l'étude est localisé au niveau d'un site de serres de production appartenant au groupe CEVIAGRO, filiale de Cevital.

Au niveau de ce site, l'étude a touché deux types de légumes largement par consommés par la population et produits par ce groupe et qui sont la tomate et la courgette.

V.3. Justification du choix des pesticides

Afin de protéger la tomate des maladies des attaques de déprédateurs, et vu la conduite de ce type de culture sous serre, de nombreux pesticides sont utilisés, par conséquent, et afin de fixer les produits phytosanitaires les plus communément utilisés, une enquête phytosanitaire a été conduite dans plusieurs régions pour identifier ces matières actives utilisées en maraichage, notamment sur la tomate et collecter toutes les informations utiles et mieux cibler les résidus recherchés.

V.4.Enquête phytosanitaire

Durant notre étude, les données concernant les pesticides ou l'utilisation des produits phytosanitaires sur le terrain n'est pas soumise à des statistiques ou à un recensement précis, nous avons constaté que beaucoup de lacunes existent dans ce domaine, la quantité des pesticides utilisés, et autres paramètres ne sont pas soumis à un contrôle ; afin de réaliser une étude bien fondée et aboutissante, la réalisation d'une enquête est plus qu'essentielle pour répondre à un grand nombre de questions et avoir des informations précises concernant l'utilisation des pesticides par les agriculteurs.

Dans le but de connaître la réalité de l'utilisation des produits phytosanitaires sur le terrain, nous avons jugé utile de commencer d'abord à élaborer une enquête phytosanitaire qui vise à répondre à la problématique posée et aussi à récolter un nombre important d'information relatives à l'utilisation de pesticides par les agriculteurs dans les régions choisies pour l'enquête.

Les points résultant de l'enquête peuvent être extrapolés et donner une idée sur l'utilisation des pesticides dans plusieurs régions du pays.

Notre enquête phytosanitaire tourne autour des axes suivants :

- ✓ Les différentes familles chimiques de pesticides utilisés ;
- ✓ Les paramètres liés à l'utilisation de pesticides.

V.4.1. Objectif de l'enquête

Le but de l'enquête est de rencontrer les agriculteurs et les professionnels sur terrain (qui nous ont aidé à réaliser l'enquête) afin de répondre aux différentes interrogations et tenter de résoudre notre problématique en analysant les données recueillies sur terrain.

L'enquête vise également les points suivants :

- ✓ Cibler les pesticides utilisés pour le traitement des cultures d'une manière générale, notamment la tomate et la courgette afin de pouvoir les analyser par la suite ;
- ✓ Connaître les produits phytosanitaires utilisés réellement sur le terrain ;
- ✓ Avoir une idée sur les pratiques liées à l'utilisation des pesticides à savoir : le respect doses, du délai avant récolte (DAR), le stockage de ces produits, le devenir des emballages, l'origine de l'utilisation de ces produits, le nombre de répétition des traitements.

V.4.2. Méthodologie

Afin de parvenir à réaliser les objectifs fixés pour l'étude, il est judicieux d'adopter une démarche scientifique prenant en considération plusieurs paramètres.

V.4.2.1.Phase pré-enquête

Pour pouvoir réaliser l'enquête proprement dite, des recherches bibliographiques ont été réalisées ainsi que des entretiens avec les professionnels du terrain qui nous ont permis d'avoir une idée globale sur l'utilisation des pesticides dans les exploitations agricoles.

V.4.2.2.Phase enquête

L'enquête entreprise est venue répondre à la problématique posée par notre étude, elle répond également aux objectifs fixés.

Considérant l'extension géographique importante du pays (plusieurs zones de production potentielle) comme un facteur limitant, il était nécessaire de limiter l'étude à un certain nombre de régions afin d'éviter une dispersion des informations, et aussi pour faciliter la réalisation de l'enquête dans l'objectif de tirer un maximum de profit des données récoltées du terrain.

Pour cela, l'enquête a été réalisée a travers différentes régions du pays, on s'est orienté aux SRPV (stations régionales de l'Institut national de la protection des végétaux) pour nous aider à faire parvenir les questionnaires d'enquête aux agriculteurs implantés dans ces régions et qui sont (**Figure 16**):

- ✓ La région centre : représentée par Alger, Chlef et Boufarik ;
- ✓ La région Est : représentée par Batna ;
- ✓ La région Ouest : représentée par Mascara et Mostaganem ;
- ✓ La région Sud : représentée par Béchar.

L'enquête menée dans ces régions a touché aussi les zones alentours, la rendant ainsi assez représentative et ciblée.

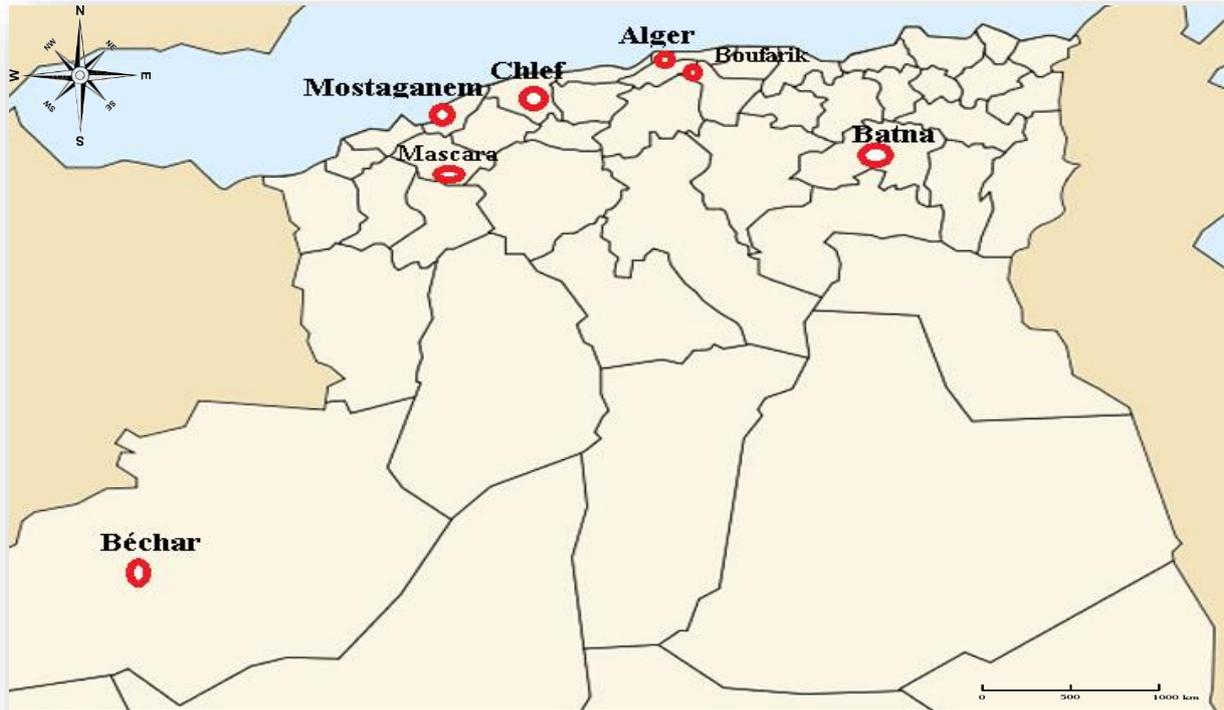


Figure 16: Localisation des zones d'enquête.

Les régions sur lesquelles l'enquête a porté sont des zones de production potentielle de maraichage, notamment la tomate, nous avons également choisi quelques exploitations agricoles dans chaque région.

Le choix des exploitations dans notre enquête a été basé essentiellement sur la réceptivité et la disponibilité des agriculteurs ; l'enquête a porté sur ces exploitations durant la campagne agricole 2013-2014.

Les exploitations agricoles (EAI, EAC ou particuliers) ont été choisies dans le but de refléter la réalité de l'utilisation des produits phytosanitaires dans ces régions et l'extrapoler à l'échelle nationale.

V.4.3. Déroulement de l'enquête

Afin de mieux cerner la problématique de notre étude et l'obtention des informations un questionnaire d'enquête composé de deux (02) pages a été élaboré et soumis aux agriculteurs des exploitations (**Annexe 1**).

La première page contient les informations générales représentatives de l'exploitation enquêtée, et l'autre page contient un canevas à renseigner concernant les différents produits phytosanitaires utilisés.

Cette fiche d'enquête a été conçue de façon à obtenir le maximum d'informations portant sur la protection chimique des cultures, sa nature, sa fréquence et son efficacité.

Le questionnaire fait également appel à différents paramètres dans le but de recueillir les renseignements portant essentiellement sur les sections suivantes :

1. Présentation de l'exploitation : cette partie fournit des informations diverses relatives à l'exploitation agricole à savoir : nom et adresse de l'exploitation, type d'exploitation.
2. Type et mode de conduite des cultures : les renseignements concernant les cultures (superficie, variété, type d'irrigation), sont contenus dans cette partie.
3. Renseignements sur les pesticides utilisés : partie essentielle de l'enquête permettant de réaliser l'objectif de l'étude, dans laquelle un canevas conçu qui doit être dûment rempli, il est composé des éléments suivants (catégorie du produit phytosanitaire, nom commercial, matière active, formulation chimique, famille chimique du pesticide, type de maraichage, dose d'utilisation, critère de choix, efficacité du traitement, devenir de l'emballage vides...).

V.4.4.Limites de l'enquête

L'enquête entreprise pendant notre étude a reflété la perception des agriculteurs quant à la politique et à la gestion des produits phytosanitaires et de leurs résidus dans les récoltes.

Quelques agriculteurs se sont montrés susceptibles vis-à-vis de toute recherche ou investigation concernant le traitement phytosanitaire des cultures, ce fait a pu renforcer la réticence de quelques uns à donner des informations à l'inverse d'autres qui se sont montrés disponibles et collaborateurs.

Cependant, l'enquête menée sur le terrain nous a permis d'avoir une idée sur les produits utilisés pour le traitement des cultures maraichères, notamment la tomate et aussi sur les pratiques agricoles des agriculteurs dans les zones enquêtées.

La figure 17 résume la démarche entreprise pour le déroulement de l'enquête.

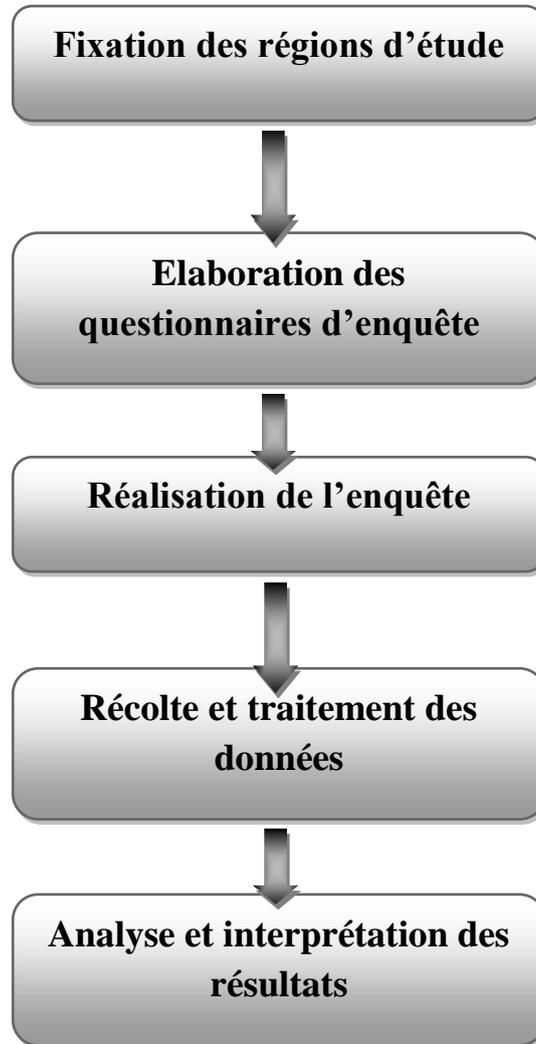


Figure 17: Démarche entreprise pour le déroulement de l'enquête.

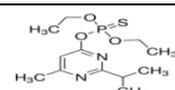
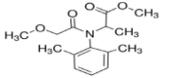
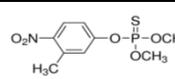
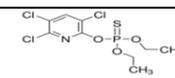
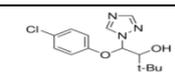
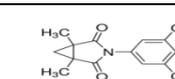
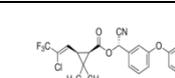
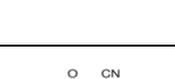
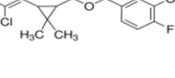
V.4.5.Choix des pesticides retenus pour l'analyse

Dans le cadre de cette étude, nous avons opté d'analyser 9 spécialités de pesticides avec différentes matières actives (**Tableau 6**).

Les pesticides choisis sont utilisés pour le traitement des cultures maraichères (selon l'enquête), ils s'utilisent notamment pour le traitement des cultures de tomate, qui représente l'échantillon d'analyse.

L'orientation vers ces matières actives est due aussi au facteur disponibilité d'étalons, par conséquent, les pesticides retenus sont les insecticides et les fongicides.

Tableau 6: Les matières actives retenues pour l'étude.

Matière active	Famille chimique/utilisation	Formule développée
Diazinon	Organophosphoré/ Insecticide	
Metalaxyl	Phenylamide/ Fongicide	
Fenitrothion	Organophosphoré/ Insecticide	
Chlorpyrifos-éthyl	Organophosphoré/ Insecticide	
Triadimenol	Triazole/ Fongicide	
Procymidone	Dicarboximide/ Fongicide	
Lambda-cyhalothrine	Pyréthroïde de synthèse/ Insecticide	
Cyfluthrine	Pyréthroïde de synthèse/ Insecticide	
Indoxacarbe	Oxadiazine/ Insecticide	

D'après le tableau 6, la famille chimique des insecticides organophosphorés est représentée par 3 matières actives différentes (le diazinon, le fénitrothion et le chlorpyrifos-éthyl).

En plus des organophosphorés, les insecticides sont aussi représentés par les pyrétroïdes de synthèse, avec les matières actives, lambda-cyhalothrine et cyfluthrine.

Les fongicides analysés sont représentés par la famille chimique des dicarboximides (procymidone), celle des triazoles (triadimenol) et celle des phenylamides (metalaxyl).

V.5. Analyse et détermination des résidus de pesticides dans les échantillons de tomate

V.5.1.Solvants et standards analytiques

Au cours de l'analyse des résidus de pesticides dans les échantillons de tomate, nous avons utilisé les produits suivants :

Tous les solvants organiques que nous avons utilisés lors des manipulations sont des solvants de qualité HPLC ou qualité pesticide, l'acétone et le dichlorométhane ont été fournis par Sigma Aldrich, par contre l'hexane, le toluène et l'éther de pétrole sont de marque Biochem Chemopharma

Concernant les standards analytiques utilisés, ils ont été fournis par la DPVCT du Ministère de l'Agriculture, du Développement Rural, de la Pêche appartiennent à deux références reconnues qui sont Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Allemagne) et Riedel-de Haën (Seelze, Allemagne), les standards testés (diazinon, metalaxyl, chlorpyrifos-éthyl, indoxacarbe, lambda-cyhalothrine, cyfluthrine, fenitrothion, procymidone et triadimenol) présentent une pureté élevée variant entre 98% et 99%.

Ces étalons ont été dissous dans l'hexane ou dans un mélange acetone/hexane (selon la solubilité des réactifs) afin de constituer les solutions mères de 1000ppm (1g/l), ensuite ces solutions ont été conservées à -18°C jusqu'au moment d'utilisation.

Concernant les solutions filles, elles ont été obtenues par simple dilution des solutions mères dans l'hexane, ces solutions filles ont été préparées dans un intervalle de concentrations allant de 100ppb (100µg/l) à 500ppb (500µg/l) puis conservées à leur tour à une température de 4°C.

V.5.2. Optimisation des paramètres chromatographiques

Avant de procéder à l'extraction proprement dite, nous avons suivi une série d'étapes et de manipulations effectuées sur les étalons afin de tester la réponse de l'appareil d'analyse vis-à-vis de ces molécules, de fixer les paramètres chromatographiques propres à chaque molécule et aussi pour déterminer le domaine de linéarité, les seuils de détection et de quantification des molécule à analyser, cette opération connu sous le nom d'optimisation a été réalisée selon les étapes suivantes :

V.5.2.1. Préparation des solutions étalons individuelles

- ✓ Préparation des solutions mères de chacune des matières actives suivante (diazinon, metalaxyl, chlorpyrifos-éthyl, indoxacarbe, lambda-cyhalothrine, cyfluthrine, fenitrothion, procymidone et triadimenol) par pesée de l'étalon pur en poudre et dilution dans l'hexane ou dans le mélange (acétone/hexane : v/v) afin d'obtenir des solutions mères de l'ordre de 1000 ppm ;
- ✓ A partir de ces solutions mères, nous avons préparé des solutions filles de l'ordre de 10ppm, 5ppm et 1ppm.

V.5.2.2. Injection des solutions étalons

- ✓ Nous avons par la suite injecté sur la GC-MS l'ensemble des solutions filles préparées puis nous avons étudié les chromatogrammes résultants ;
- ✓ Nous avons également fixé le temps de rétention pour chaque molécule ainsi que les paramètres chromatographiques adéquats tels que le programme thermique ;
- ✓ Des solutions de l'ordre de (500 ppb, 400 ppb, 300 ppb, 200 ppb et 100 ppb) ont été préparées pour chaque molécule et injectées sur la GC-MS afin d'évaluer la sensibilité de l'appareil vis-à-vis de ces molécules.

V.5.2.3. Préparation des mélanges d'étalons

Nous avons également préparé des mélanges des solutions étalons contenant les molécules à analyser en plus de l'étalon interne afin de voir le comportement des ces mêmes molécules entre elles dans une même solution et de s'assurer de leur bonne séparation.

Pour la suite, nous avons procédé à l'analyse des résidus de pesticides dans les échantillons de tomate prélevés.

V.5.3. Protocole d'extraction et de purification des résidus de pesticides

Pour l'analyse des résidus de pesticides dans la tomate, nous avons suivi un protocole expérimental bien défini de la méthode COFRAC : S3 Méthode multiresidu1- matrice non

riche en matière grasse. Analytical methods for pesticide residues in foodstuffs-Part 1-6eme édition- Ministère de la Santé Publique, le bien être et le sport- des Pays-Bas.

Le respect de la bonne démarche analytique va conditionner les résultats de l'analyse, les différentes étapes du protocole expérimental sont comme suit :

V.5.3.1. Décontamination de la verrerie

Une verrerie de qualité et d'hygiène particulières doit être utilisée pour la réalisation d'une bonne analyse de résidus de pesticides, pour cela, une décontamination de la verrerie a été exigée au niveau du protocole expérimental.

La verrerie utilisée au cours de l'analyse, de la préparation des gammes étalons ainsi que les gammes matrices a subi une décontamination, en réalisant les étapes suivantes :

- Lavage à l'eau chaude et au détergent de laboratoire ;
- Rinçage de la verrerie abondamment à l'eau chaude ;
- Rinçage à l'eau distillée;
- Séchage à l'étuve pour éliminer l'eau de lavage ;
- Rinçage à l'acétone pour éliminer toute impureté ;
- Séchage à l'étuve pendant 4 à 6h à 250°C ;
- Conservation de la verrerie décontaminée à l'abri de l'air, de la lumière et de toute source de contamination.

Après avoir décontaminé la verrerie, nous avons procédé au prétraitement de l'échantillon suivi de l'extraction :

V.5.3.2. Le prétraitement

Le prétraitement des échantillons est une étape très importante et déterminante dans l'analyse des résidus de pesticide, car le rendement d'extraction en dépendra.

Nous l'avons effectué sur les échantillons prélevés ainsi que ceux dopés, ces derniers représentent des échantillons de tomate auxquels les standards analytiques étudiés ont été ajoutés afin de calculer le rendement d'extraction de la méthode d'analyse et de déterminer son efficacité.

Le prétraitement a commencé par le broyage d'un (1) kg de tomate entière (en gardant la peau), préalablement découpée pour faciliter l'opération, le broyage a été effectué à l'aide du broyeur (Microtron MB 550 KINEMATICA AG), puis nous avons pesé 15 g de ce broyat

l'aide d'une balance de précision (KERN ALS2204 N) et nous avons mis la quantité pesée dans des pots de centrifugation de 250cc.

V.5.3.3. Extraction liquide-liquide des résidus de pesticides

L'extraction liquide-liquide a commencé par l'ajout de 30 ml d'acétone, suivi d'une agitation pendant 30sec, puis nous avons continué par l'ajout de 30ml de dichlorométhane et par la suite de 30ml d'éther de pétrole le tout a été suivi par une agitation de 30sec pour permettre un maximum d'extraction et aussi le passage des résidus de pesticides dans la phase organique.

Ces échantillons ayant subi l'extraction avec les solvants ont été mis dans la centrifugeuse pendant 10 min à une vitesse déterminée de 4000tr/min. Ensuite, nous avons procédé à l'opération de centrifugation qui permet la séparation complète de la phase organique dans laquelle les résidus de pesticides ont migré, cette séparation a été constaté par la formation d'un surnageant qui sera à son tour prélevé (50ml) par le biais d'une pipette et mis dans des ballons d'évaporation en verre, par la suite nous avons évaporé cette phase organique à l'évaporateur rotatif (BUCHI R-124) à une température inférieure à 50°C sans aller à sec, et nous avons récupéré avec 10 ml d'une solution d'hexane puis répété l'évaporation sans aller encore à sec. Enfin, nous avons repris le contenu avec la solution de reprise (SR) composée de mélange de 90% d'isooctane et de 10% de toluène et ajusté le volume à 10ml dans une fiole (classe A), c'est l'extractum prêt à être purifié par extraction en phase solide (SPE).

V.5.3.4. Purification par SPE

La purification est une étape très importante dans le processus analytique de l'extraction des résidus de pesticides dans les fruits et légumes, vu la complexité des matrices. L'extraction en phase solide (SPE) est basée sur le partage des composés entre une phase liquide qui est l'échantillon, et une phase stationnaire qui est l'adsorbant.

La purification a été réalisée à l'aide de cartouches de silice à usage unique (1g) qui ont été d'abord lavées par 5ml d'une solution (acétone/hexane, v/v), puis un deuxième lavage a été effectué par 5ml d'hexane, afin d'éviter le dessèchement de la cartouche. Ensuite, 1ml de la solution à purifier a été déposée, le tout a été élué par 5ml d'un mélange de solution (acétone/hexane, v/v). L'échantillon est prêt pour être analysé par GC/MS.

La purification a été réalisée à l'aide de cartouches de silice à usage unique (1g) qui ont été d'abord lavées par 5ml d'une solution (acétone/hexane, v/v), puis un deuxième lavage a été effectué par 5ml d'hexane, afin d'éviter le dessèchement de la cartouche. Ensuite, 1ml de la solution à purifier a été déposée, le tout a été élué par 5ml d'un mélange de solution (acétone/hexane, v/v). L'échantillon est prêt pour être analysé par GC/MS.

V.5.3.5. L'analyse chromatographique par GC/MS

L'analyse chromatographiques des résidus de pesticides dans les échantillons de tomate a été réalisée par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) de type Perkin Elmer, les données sont traitées par un équipement contrôlé à l'aide du logiciel HP Chem- Station, piloté par ordinateur ; les conditions chromatographiques de l'analyse se résument comme suit :

Le volume injecté étant de 1µl en mode splitless à une température égale à 280°C, la colonne chromatographique utilisée est de type Elit 5 (5% diphényl et de 95% diméthyl polysiloxane) ses dimensions sont de 30m de longueur, 0,25mm de diamètre et 0,25µm de diamètre interne, le gaz vecteur utilisé est l'hélium, injecté à un débit égale à 1,2ml/min.

En ce qui concerne le programme thermique commence par une température initiale de 70°C pendant 2min, puis une augmentation de 30°C/min est effectuée jusqu'à atteindre la température de 180°C qui sera maintenue pendant 5min, ensuite elle continue d'augmenter de 25°C/min afin d'atteindre 310°C maintenue pendant 5min.

Le détecteur est un détecteur de masse avec une température de la source égale à 230°C, le temps total de l'analyse est estimé à 40min.

V.5.3.6. Dosage des résidus de pesticides dans la tomate

Nous avons dosé les résidus des pesticides sélectionnés dans les échantillons suivants :

- **Les échantillons prélevés**

- **Les échantillons dopés:** Ce sont les échantillons récoltés, dopés avec les molécules à doser, nous avons dopé pour calculer les rendements d'extraction

Afin de doser les résidus de pesticides dans les échantillons de tomate, nous avons établi une courbe d'étalonnage avec l'intervalle de concentration déjà choisi pour chaque molécule.

V.5.3.7. Réalisation des gammes étalons

Des solutions mères des matières actives à doser ont été préparées, à partir desquelles, des solutions filles ayant les concentrations 100 ppb, 200 ppb, 300 ppb, 400 ppb et 500 ppb ont été également préparées.

V.6. Analyse des résidus de pesticides dans les échantillons de courgette et de tomate dans une station expérimentale de bonnes pratiques agricoles

L'application des bonnes pratiques agricoles (BPA) est essentielle pour garantir un produit sain, de qualité et avec des teneurs tolérables en résidus de pesticides.

Les traitements apportés par les produits phytosanitaires sont sujets à des dépassements et à certaines pratiques qui remettent en cause les techniques utilisées, pour cela, nous avons choisi d'étudier une station où les bonnes pratiques agricoles (BPA) sont appliquées et respectées.

Afin de réaliser cette partie, le choix du matériel végétal a été orienté vers le maraichage (axe de l'enquête), et en particulier les produits de tomate et de courgette, ces produits maraichers choisis est du à leur forte consommation par la population local tout au long de l'année et aussi par rapport à leur disponibilité au niveau de la station d'étude.

Néanmoins, et d'après ce qu'à révélé l'enquête menée, le choix du pesticide a été orienté vers un produit phytosanitaire qui est très utilisé et qui est la lambda-cyhalothrine (famille chimique des pyréthriinoïdes de synthèse).

V.6.1. Description de la station d'étude

La station qui a fait l'objet de l'étude et où les BPA sont respectées et pratiquées sont les stations de production de fruits et légumes du groupe CEVIAGRO, filiale de l'entreprise agroalimentaire Cevital.

Ces stations d'étude du groupe CEVIAGRO se trouvent à 20 km à l'Est d'Alger, dans la commune de Rouiba, sur la route nationale n°5 en qui relie Boumerdes à Alger.

Le site en question ayant une superficie totale de 8ha abrite des serres multi-chapelles, elles sont conçues pour la culture hors sol, ceci est réalisé par l'utilisation d'un substrat qui est la fibre de coco, cette technique est répandue dans le monde entier, elle a été introduite pour la première fois en Algérie par CEVIAGRO.

Le substrat utilisé pour la mise en place des plants maraîchers est contenu dans des sacs en plastique appelés pains, l'alimentation par l'eau et les éléments nutritifs est assurée par un système de canalisation appelé fertigation et commandé à partir d'une station de pompage.

Ces serres sont également équipées par un réseau de drainage afin d'évacuer les eaux résiduelles issues de la fertigation, elles seront acheminées vers le bassin d'accumulation des eaux de rejet.

V.6.2. Application des bonnes pratiques agricoles au niveau de la station d'étude

V.6.2.1. Conduite des légumes dans le site d'étude

Les cultures au niveau du site bénéficient de plusieurs opérations entrant dans le cadre de la conduite afin d'assurer une bonne production du point de vue quantitatif mais aussi qualitatif, les opérations sont comme suit :

V.6.2.2. La gestion de l'irrigation

L'irrigation assure l'alimentation hydrique selon les besoins des cultures pour garantir une production de qualité qui répond aux normes exigées par le marché, elle est effectuée avec une eau dont les propriétés sont déterminées au préalable par le biais de l'analyse physicochimique.

V.6.2.3. La fertigation

La fertigation assure une alimentation minérale bien équilibrée et suffisante permettant d'avoir une production en qualité et en quantité. Avant le déclenchement du processus de la fertigation, les besoins des cultures sont déterminés, ensuite des solutions mères sont confectionnées en tenant compte des engrais propres à chaque culture, de leur compatibilité mais aussi de leur solubilité dans l'eau.

Une fois établies, ces solutions seront injectées à partir d'une salle de contrôle où tous les paramètres tels que le temps de fertigation, le pH des solutions, le débit et la pression sont réglés.

V.6.2.4. La maîtrise de la végétation

Cette opération a pour objectifs de contrôler la croissance de la plante et faciliter la conduite de la culture pour améliorer la production, la maîtrise comprend plusieurs opérations telles que le palissage, l'ébourgeonnage, l'effeuillage et l'éclaircissage.

V.6.2.5. Le contrôle de la température et de l'humidité sous serre

Le contrôle et le suivi de la température et de l'humidité relative à l'intérieur de la serre sont essentiels pour répondre aux exigences de la culture.

V.6.2.6. La protection phytosanitaire

Un système de surveillance dit monitoring est mis en place, car les conditions régnantes au niveau des serres favorisent le développement des maladies cryptogamiques et autres ravageurs malgré l'utilisation de variétés résistantes d'où la nécessité de lutter par des traitements préventifs et aussi curatifs.

V.6.3. Choix du pesticide

Notre étude a porté essentiellement un insecticide appartenant à la famille des pyréthrinoïdes de synthèse, qui est la lambda-cyhalothrine (**Tableau 7**), et dont sa spécialité commerciale est le Karaté 2,5 EC.

Le choix de ce pesticide est du au fait qu'il est parmi les pyréthrinoïdes de synthèse qui sont très utilisés sur la culture de tomate selon l'enquête et l'index phytosanitaire Algérien.

Tableau 7: Quelques caractéristiques du pyréthrinoïde de synthèse étudié.

Nom commercial	Matière Active	Type de Formulation	Type de culture	DAR (jours)
Karaté	Lambda-cyhalothrine	EC 25g/l	Tomate Courgette	3

Source : Index des Produits Phytosanitaires Algérie (2015).

V.6.3.1. Caractéristiques et propriétés physico-chimiques de la lambda-cyhalothrine

La lambda-cyhalothrine est un insecticide appartenant à la famille des pyrethrinoïdes de synthèse, il est représenté dans la figure 18 cet insecticide est autorisé à l'utilisation sur plusieurs cultures, notamment la tomate et la courgette.

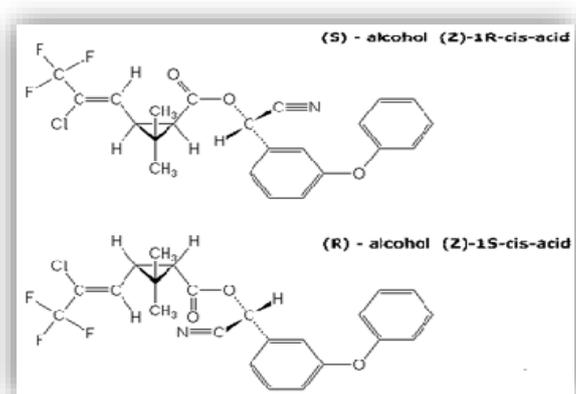


Figure 18: Molécule de la lambda-cyhalothrine

Nom systématique : (S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-(Z)-(1R,3R)-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate et (R)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-(Z)-(1S,3S)-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate

Formule chimique brute : C₂₃H₁₉ClF₃NO₃

Formule développée (mixture de deux isomères) (Figure 18)

DAR : 3jours

Propriétés physicochimiques

- Forme : liquide ;
- Poids moléculaire : 449,9 g/mol ;
- Densité à 25°C: 1,33 g/ml ;
- Point de fusion: 49,2°C ;
- Point d'ébullition: 187-19 °C ;
- Tension de vapeur à 20°C : 0,0002 mPa ;
- Solubilité dans l'eau à 20°C : 0,005mg/l ;
- Solubilité dans les solvants: supérieure à 500,000 mg/l.

- **Mode de pénétration :** La nature lipophile de la lambda-cyhalothrine facilite son absorption par les membranes et les tissus, ce composé pénètre à travers la cuticule de l'insecte.
- **Mode d'action :** Etant un composé de contact, la lambda-cyhalothrine provoque la perturbation de la transmission nerveuse en quelques minutes, par son affinité pour le canal de sodium, ce qui cause la perte du contrôle musculaire, la paralysie de l'insecte et aussi sa mort.
- **Métabolisme :** La lambda-cyhalothrine est métabolisée chez plusieurs mammifères, elle est éliminée par les urines et par les fèces.

Toxicité pour les mammifères

- DL50 de la lambda-cyhalothrine est égale à 20mg/kg, elle est considérée comme élevée et très toxique ;
- DJA égale à 0,005mg/kg de poids corporel/j ;
- Molécule non mutagène ;
- Cancérogénicité non encore confirmée ;
- Provoque des irritations dermique, oculaire et aussi au niveau du système respiratoire.

Effets sur l'environnement

- Molécule non persistante dans l'environnement ;
- La lambda-cyhalothrine est hydrolysée en milieu alcalin (pH=9) ;
- La molécule est photodégradable ;
- La demi vie de la lambda-cyhalothrine sur la surface des plantes est de 5 jours et sur le sol est de 30 jours ;
- La faible solubilité de la lambda-cyhalothrine indique son faible potentiel à contaminer l'eau souterraine.

V.6.4. Traitement des cultures

La lambda-cyhalothrine utilisée pour le traitement de la courgette et la tomate, nous a été fourni par la filiale CEVIAGRO, la dose d'utilisation a été calculée à partir de la dose homologuée pour chaque type de culture (**Tableau 8**), cette même pyréthrianoïde de synthèse a été utilisée avec une fréquence prédéterminée.

Pour appliquer les traitements sur les cultures, nous avons d'abord choisi une ligne de plantation propre à chaque produit maraîcher, nous avons aussi prévu d'autres lignes plantées avec les mêmes cultures n'ayant subi aucun traitement par cet insecticide, les échantillons issues de ces lignes vont servir de blancs pour le calcul du rendement d'extraction.

Nous avons également appliqué les traitements avec la lamda-cyhalothrine à un certain intervalle de temps séparant chaque application d'une autre, nous avons aussi respecté le DAR préconisé pour la courgette (trois jours) tandis que pour la tomate, nous l'avons prolongé à sept jours.

V.6.4.1. Traitement de la courgette

Nous avons appliqué le premier traitement avec la lambda-cyhalothrine et cela correspond à J0, ensuite nous avons attendu trois jours pour apporter le deuxième traitement c'est-à-dire à J3, puis nous avons laissé écouler une période de trois autres jours, donc à J6 afin d'appliquer le troisième et dernier traitement de la courgette.

Tableau 8: Superficies des serres et types de culture dans le site de Rouiba.

Serre	Superficie (ha)	Culture	Variété
A	1,74		
B	1,76	Tomate	Prestylla
C	1,76		
D	1,7		
E	1	Courgette	Amalthée Regas Juliette Cavilli Adendo

V.6.4.2. Traitement de la tomate

Après avoir choisi les lignes de la tomate pour les traiter la lambda-cyhalothrine, nous avons commencé par appliquer le premier traitement et cela correspond à J0, en ce qui concerne ce produit maraîcher, nous avons choisi de prolonger le DAR à sept jours, ceci nous a emmené à apporter le deuxième traitement sept jours après le premier, donc à J7, puis nous avons attendu sept autres jours pour apporter le troisième et dernier traitement, ceci correspond à J14.

Le tableau 9 résume la procédure du traitement des cultures ainsi que les doses homologuées et celles d'utilisation.

Tableau 9: La procédure du traitement avec la lambda-cyhalothrine, les doses homologuées et celles d'utilisation.

Type de Culture	Outil de Traitement	Jours de traitement	Dose homologuée	Dose d'utilisation
Courgette	Brouette de pulvérisation de 20l avec moteur.	J0, J3, J6	25ml/hl	5ml/20l
Tomate		J0, J7, J14	25ml/hl	5ml/20l

V.6.5. Echantillonnage

L'échantillon doit être homogène et représentatif de l'ensemble des cultures. Afin de rechercher les résidus de pesticides dans les fruits et légumes, il est recommandé de prévoir 1kg d'échantillon, le nombre de portions varie selon le calibre des fruits et légumes étudiés (**HANS-PETER et al., 1992 ; MEREDITH et al., 2002**).

L'échantillonnage de la courgette et de la tomate a été effectué linéairement suivant la ligne de plantation des cultures, ceci dit que nous avons prélevé un fruit à chaque mètre linéaire afin d'avoir 1kg d'échantillon à la fin de la ligne de plantation.

En ce qui concerne la courgette, nous avons prélevé trois échantillons au total, le premier a été prélevé trois jours après le premier traitement, c'est-à-dire à J3, et juste avant l'application du deuxième traitement, nous avons ensuite attendu trois jours pour réaliser le deuxième prélèvement, c'est-à-dire à J6 et avant d'appliquer le troisième et dernier traitement.

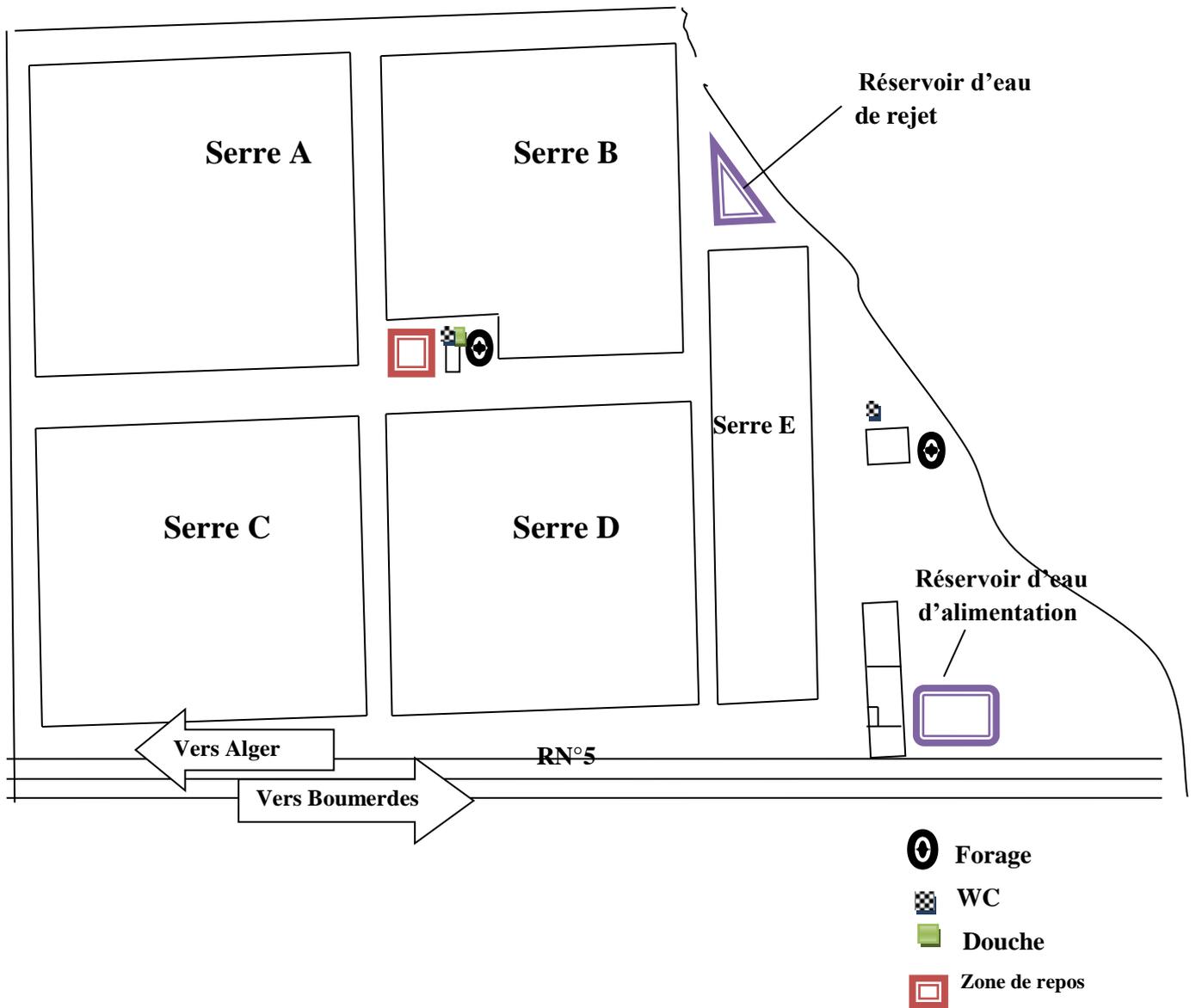


Figure 19: Plan du site de Rouiba

Concernant le dernier prélèvement des échantillons de courgette, il a été effectué à J11, donc cinq jours après le dernier traitement.



Figure 20: Échantillons de tomate et de courgette.

Pour la tomate, la procédure est identique car nous avons également prélevé trois échantillons pour chaque type de culture avec un intervalle de temps égal à sept jours, le premier prélèvement a été effectué à J7, sept jours après le premier traitement et juste avant l'apport du deuxième, puis après 14 jours, ce qui correspond à J14, nous avons prélevé le deuxième échantillon avant l'application du troisième et dernier traitement, enfin, nous avons prélevé une dernière fois à J21, donc sept jours après le dernier traitement.

Les échantillons ont été prélevés avec soin, les fruits infestés ou présentant des anomalies de formation ont été éliminés, seules les portions ayant une morphologie régulière et un même calibre ont été prises en considération, les échantillons prélevés sont donc homogènes et représentatifs de l'ensemble des cultures.

La quantité d'échantillon prélevée est égale à 1kg pour chaque type de culture ; afin d'atteindre cet objectif, nous avons mis à notre disposition des bocaux en verre fermés avec des couvercles en plastique pouvant contenir 1kg d'échantillons de courgette et de tomate, nous avons par la suite emballé ces bocaux dans des sacs en papier opaque afin de les protéger de tout contact avec la lumière, puis nous les avons immédiatement conservés à -18°C pour éviter toute dégradation des échantillons ou des insecticides.

Le tableau 10 résume le nombre d'échantillons pour chaque type de culture ainsi que les jours correspondants aux prélèvements.

Tableau 10: Le nombre d'échantillons et les jours de prélèvement.

Type de Culture	Echantillons	Jours de prélèvement Après traitement
Courgette	Echantillon 1	J3
	Echantillon 2	J6
	Echantillon 3	J11
Tomate	Echantillon 1	J7
	Echantillon 2	J14
	Echantillon 3	J21

V.6.6. Le prétraitement

Afin de doser de la lambda-cyhalothrine, la chromatographie gazeuse équipée du détecteur phosphore-azote (GC-NPD) a été utilisée, et en ce qui concerne le protocole d'analyse des échantillons de tomate et de courgette, nous avons suivi un protocole expérimental de la méthode COFRAC : X01, issue de la méthode S8 du Manual of Pesticides Residue Analysis VCH vol-I, 1987 et vol-II, 1992, les étapes se résument comme suit :

Nous avons broyé 1 kg d'échantillons préalablement découpés en gardant la peau à l'aide du broyeur (Microtron MB 550 KINEMATICA AG), puis nous avons pesé 50 g de ce broyat avec la balance de précision (KERN ALS2204 N) et cela dans un erlemeyer de 250 ml auquel 100 ml d'acétone a été ajouté, le tout a subi une agitation à l'aide de l'agitateur (HEIDOLPH UNIMAX) pendant 30 min. Nous avons décanté par la suite sur un filtre monté sur un Büchner (SARTORIUS) préalablement rincé à l'acétone, sans entrainer la partie solide, ensuite nous avons lavé le filtre avec 50 ml d'acétone et récupéré le filtrat de 150 ml, ce dernier a été transféré dans une ampoule à décanter (**Figure 21**).

Au filtrat transféré à l'ampoule de décantation, nous avons ajouté 300 ml d'eau, 30 ml de solution de Na Cl et 70 ml de dichlorométhane, puis nous avons agité doucement pendant 5 min en évacuant les gaz formés, ensuite nous avons décanté pendant 10 min en évitant les émulsions et récupéré la phase organique inférieure dans un ballon monté d'un entonnoir garni d'un tampon de laine de verre et contenant 20 g de Na₂SO₄, nous avons extrait

à nouveau la phase aqueuse avec 70 ml de dichlorométhane, cette étape a été suivie d'une agitation et une décantation précédemment.

La phase organique a été recueillie dans le même ballon et le filtre contenant le Na_2SO_4 a été lavé avec 20ml de dichlorométhane et 20ml d'hexane, puis nous avons évaporé la phase organique à l'évaporateur rotatif (BUCHI R-124) à une température inférieure à 50°C sans aller à sec, nous avons récupéré avec 10 ml d'hexane puis répété l'évaporation sans aller encore à sec. Enfin, nous avons repris le contenu avec la solution de reprise (SR) et ajusté le volume à 10ml dans une fiole (classe A), c'est l'extractum prêt à être injecté et lu sur la GC.

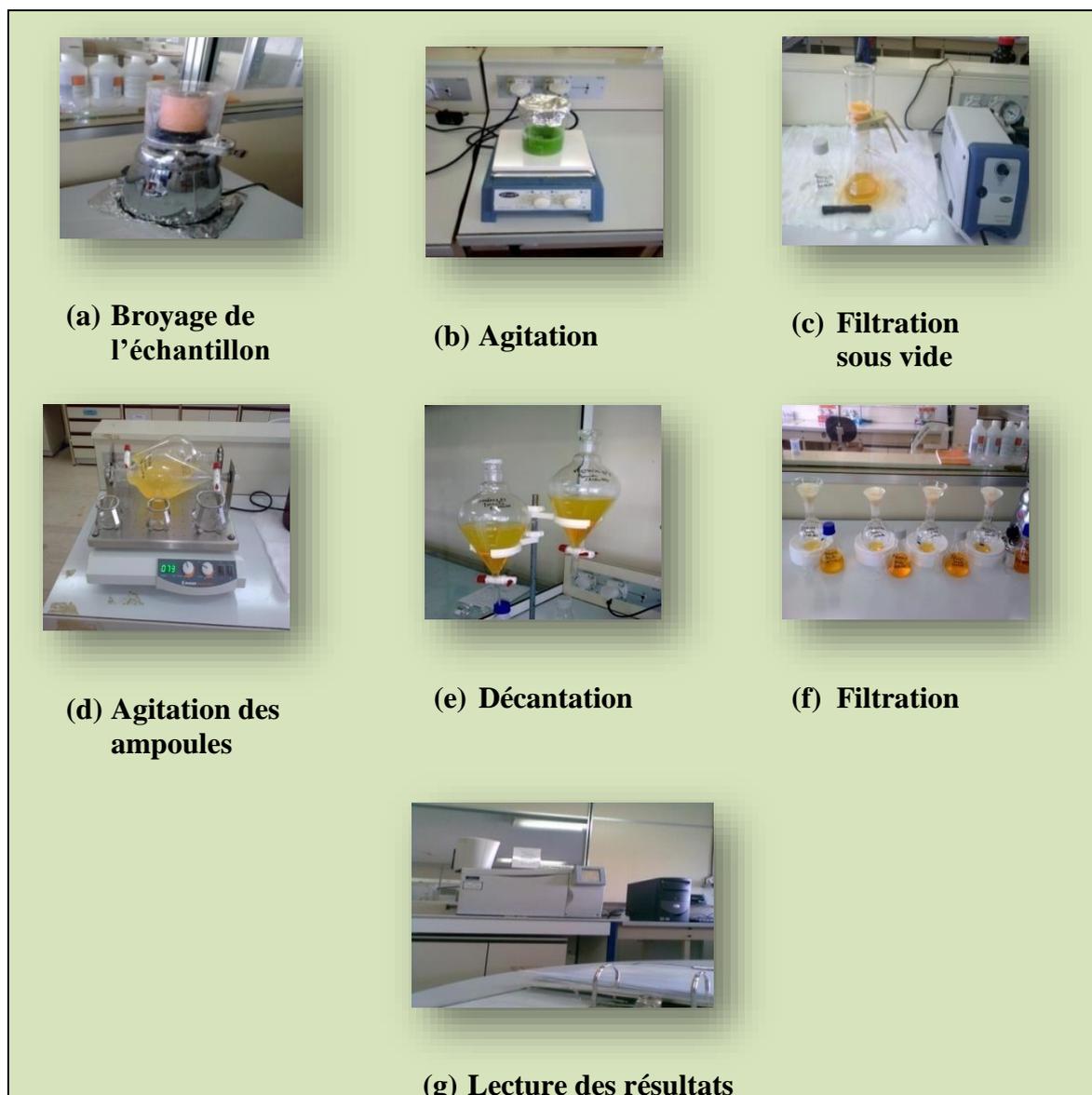


Figure 21: Quelques étapes du protocole d'extraction des résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate et la courgette.

V.6.7. L'analyse chromatographique par GC/NPD

L'analyse chromatographiques des résidus de la lambda-cyhalothrine dans les échantillons de tomate et de courgette a été réalisée par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la NPD (détecteur azote phosphore); les conditions chromatographiques de l'analyse se résument comme suit :

Le volume injecté étant de 1 μ l en mode splitless à une température égale à 280°C, la colonne chromatographique utilisée est de type Elit 5 (5% diphényl et de 95% diméthyl polysiloxane) ses dimensions sont de 30m de longueur, 0,25mm de diamètre et 0,25 μ m de diamètre interne, le gaz vecteur utilisé est l'azote, injecté à un débit égale à 1,2ml/min.

En ce qui concerne le programme thermique commence par une température initiale de 100°C pendant 2min, puis une augmentation de 25°C/min est effectuée jusqu'à atteindre la température de 200°C, ensuite elle continue d'augmenter de 10°C/min afin d'atteindre 280°C maintenue pendant 5min.

Le détecteur est un détecteur NPD et le temps total de l'analyse est estimé à 20min.

Chapitre VI

RESULTATS ET DISCUSSIONS

VI.1. Analyse des données de l'enquête phytosanitaire

VI.1.1. Répartition des cultures maraichères dans les zones enquêtées

L'enquête a révélé qu'au niveau des parcelles investiguées, le maraichage est pratiqué avec un taux de 25,42% au niveau d'Alger, de 11,94% au niveau de Chlef, de 61,53% au niveau de Boufarik, et de 23,8% au niveau de Mostaganem (**Figure 22**).

Néanmoins, concernant les régions de Batna ou de Béchard, et selon les informations fournies, on pourrait conclure que l'enquête n'a été portée que sur les exploitations cultivant les produits maraichers.

VI.1.2. Nature du pesticide utilisé pour le traitement des cultures maraichères

D'après l'enquête réalisée, nous remarquons l'utilisation de deux familles de pesticides qui sont : les fongicides et les insecticides, leur usage est très répandu et généralisé sur l'ensemble des exploitations choisies pour l'investigation au dépend d'autres familles comme les herbicides, nématicides...

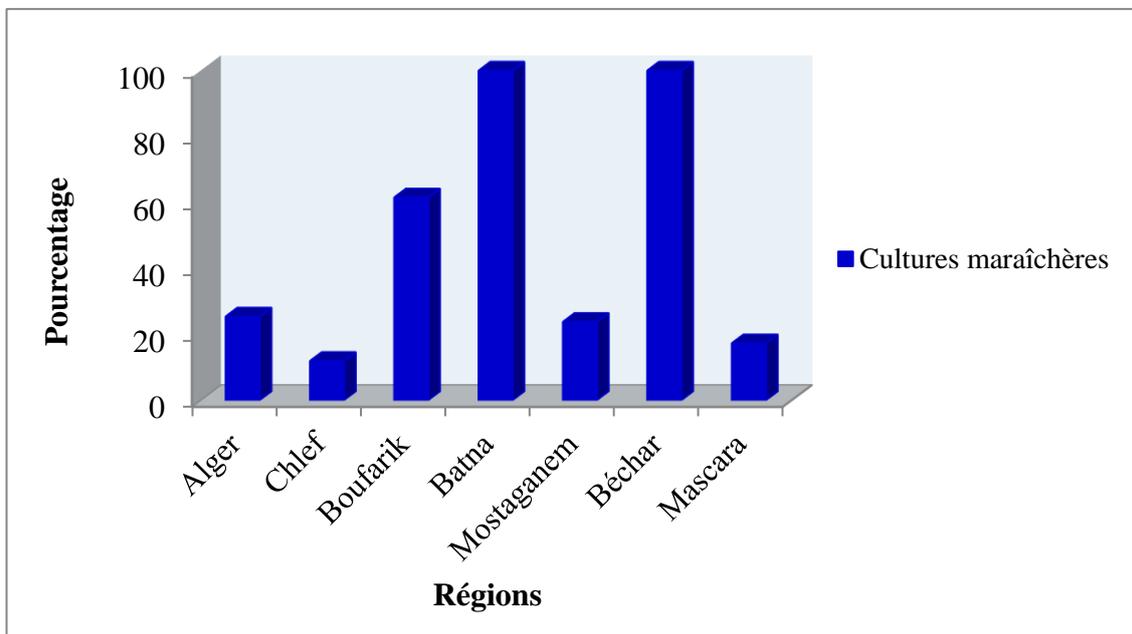


Figure 22: Répartition des cultures maraichères au niveau des régions enquêtées.

D'après la figure 23, il en ressort qu'au niveau des régions investiguées, l'utilisation des fongicides et des insecticides est présente dans toutes les exploitations, les différences enregistrées sont à propos de l'orientation des agriculteurs vers une matière active ou une autre.

On note que dans certaines exploitations, l'utilisation des fongicides est prédominantes comme pour le cas de la région d'Alger (80%), de Mostaganem (60%) ou de Mascara (66%), par contre, dans d'autres régions comme Boufarik (72,5%) et Batna (63,15%) l'utilisation des insecticides dépasse 50%.

Certaines régions comme Chlef ou Béchar, les deux familles chimiques de pesticides sont utilisées à titre identique.

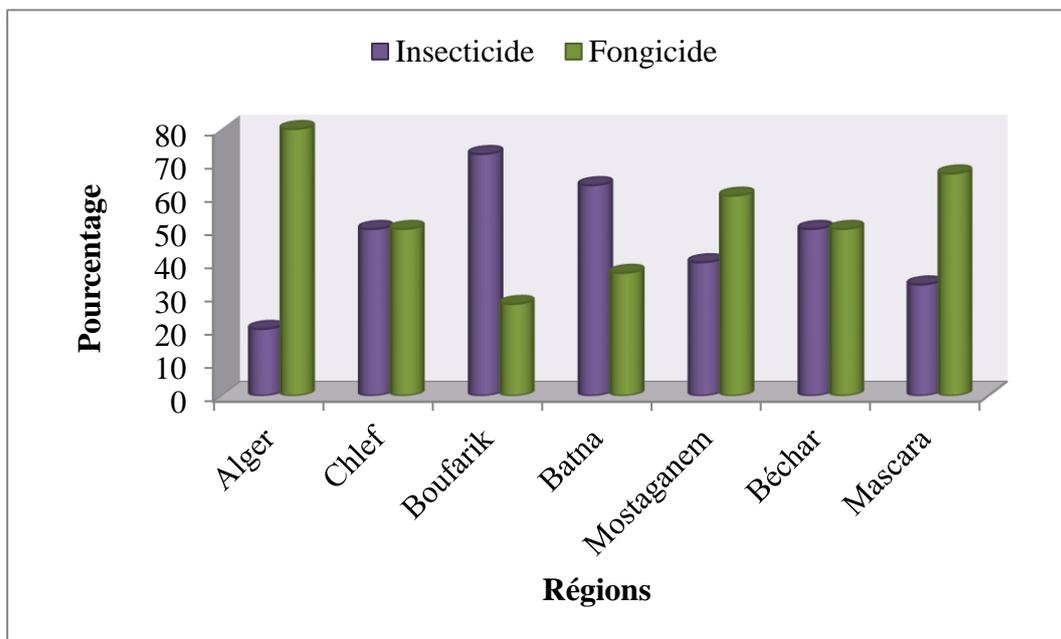


Figure 23: les pesticides utilisés pour le traitement des cultures maraichères.

VI.1.2.1.Nature des insecticides utilisés

Lors de l'enquête, nous avons noté que différents insecticides appartenant à différentes familles chimiques sont utilisées, nous dénombrons 12 matières actives utilisées (**Tableau 13**) dans les régions investiguées qui font partie de 06 familles chimiques (**Figure 24**).

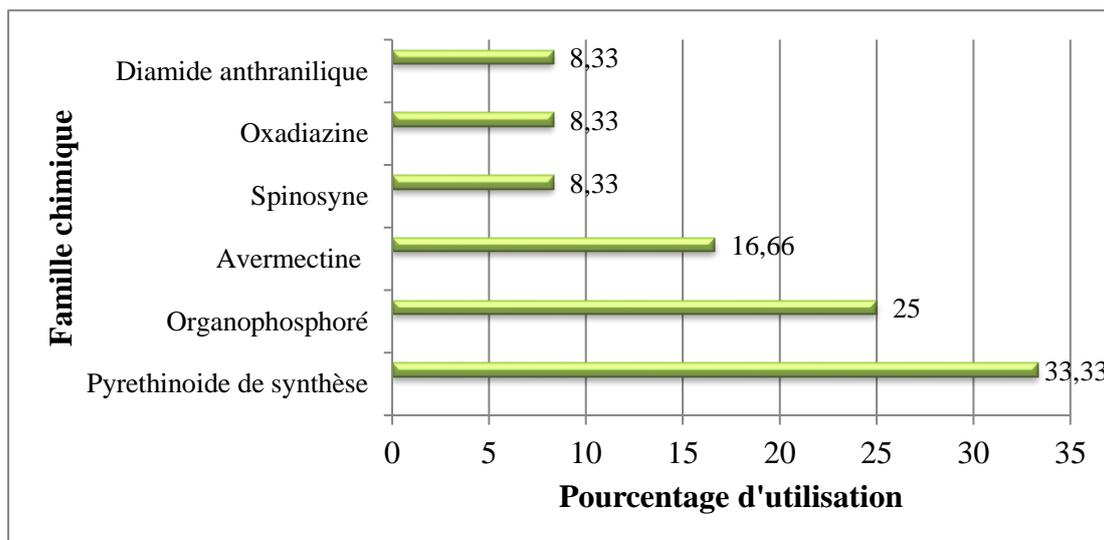


Figure 24: Distribution des familles chimiques des insecticides utilisés sur les cultures maraichères dans les régions enquêtées.

Au niveau des régions enquêtées, nous constatons que la famille chimique des pyréthrinoides de synthèse est le groupe le plus utilisé et le plus répandu, avec un pourcentage dépassant les 33% du total des spécialités trouvées, cette famille regroupe les matières actives suivantes (lambda-cyhalothrine, deltaméthrine, cyperméthrine, bifenthrine) (**Tableau 11**).

L'orientation des agriculteurs vers cette famille chimique d'insecticides pourrait être expliquée par leur efficacité à faire face à de multiples ravageurs et aussi leur disponibilité.

Les familles des avermectines représentées par les matières actives (abamectine, emamectine benzoate) et celle des organophosphorés ayant les matières actives (chlorpyrifos-éthyl, diazinon, methomyl) sont répandues au niveau des zones enquêtées et constituent un pourcentage cumulé à plus de 41%, ces familles chimiques sont également importantes et répandues chez les agriculteurs.

En ce qui concerne les familles chimiques des spinosynes (spinosad), des oxadiazines (indoxacarbe) et des diamides anthraniliques (chlorantraniliprole) sont représentées par un taux d'utilisation égal à 8,33% chacune.

Le tableau 11 renseigne sur les spécialités commerciales correspondantes aux familles chimiques d'insecticides les plus utilisées dans les zones enquêtées.

Tableau 11: Les noms commerciaux et les matières actives des insecticides utilisés sur les cultures maraichères dans les régions investiguées.

Insecticides					
Nom commercial	Matière active	Famille chimique	Pourcentage d'utilisation (%)		
Vertimec EC	Abamectine	Avermectines	16,66		
Biok 1,8 EC					
Proclaim WG	Emamectine benzoate				
Emacide 2%EC					
Proact 50EC					
Tracer 240 SC	Spinosad	Spinosynes	8,33		
Decis 25 EC	Deltamethrine	Pyréthrinoïdes de synthèse	33,33		
Deltaplan 12,5 ULV					
Cythrine 10 EC	Cypermethrine				
Sparkill 25%					
Power 10% EC					
Top Gun EC	Lambda-cyhalothrine				
Phoenix 5% EC					
Lamdoc 50EC					
Tristar EC	Bifenthrine			Organophosphorés	16,66
Diazinon EC	Diazinon				
Methonate	Methomyl				
Lannate 25 WP					
Dursban EC	Chlorpyrifos-éthyl				
Tafaban EC					
Reldan 40 EC					
Arizonate 15% SC	Indoxacarbe	Oxadiazines	8,33		
Avuant 150 C					
Coragen 20 SC	Chlorantraniliprole	Diamides Anthranilique	8,33		

VI.1.2.2. Nature des fongicides utilisés

En ce qui concerne l'utilisation des fongicides pour le traitement des cultures maraichères, nous constatons qu'il existe une panoplie considérable de familles chimiques différentes utilisées (**Figure 25**), une dizaine regroupant près de 15 matières actives différentes, dont les plus utilisées sont les triazoles (penconazole, triadimenol, hexaconazole), les carbamates (thiophanate méthyl, mancozèbe), les dithiocarbamates (propinebe et manèbe) et les dicarboximides (procymidone, iprodione) avec un pourcentage cumulé avoisinant les 60%.

Concernant les autres familles chimiques telles que les acétamides, les phenylamides et les strobilurines, les chloronitriles, les phtalimides et les isoxazoles, elles constituent un pourcentage égal à 6,66% chacune (**Tableau 12**).

Tableau 12: Les noms commerciaux et les matières actives des fongicides utilisés sur les cultures maraichères dans les régions investiguées.

Fongicides			
Nom commercial	Matière active	Famille chimique	Pourcentage d'utilisation (%)
Topaze EC	Penconazole	Triazoles	20
Vidan 25 EC	Triadimenol		
Hexar 50 EC	Hexaconazole		
Vapco top	Thiophante méthyl	Carbamates	13,33
Maphytophanate 70 WP			
Pelt 500 SC			
Manco 80 WP	Mancozèbe	Dithiocarbamates	13,33
Propicol 70 WP	Propinèbe		
Propicone 70% WP			
Mantop 80% WP	Manèbe	Dicarboximides	13,33
Procymidone 50% WP	Procymidone		
Cymodin 50% WP			
Procit 50% WP			
Rovral 50 WP	Iprodione	Isoxazoles	6,66
Tachigazole SC	Hymexazole		
Foldon 50%	Folpel	Phtalimides	6,66
Strimach 25 EC	Azoxystrobine	Strobilurines	6,66
Amistar top SC			
Bravo	Chlorothalonil	Chloronitriles	6,66
Ridomil gold SL	Metalaxyl	Phenylamide	6,66
Folio gold			
Copral C CWP	Cymoxanil	Acétamides	6,66

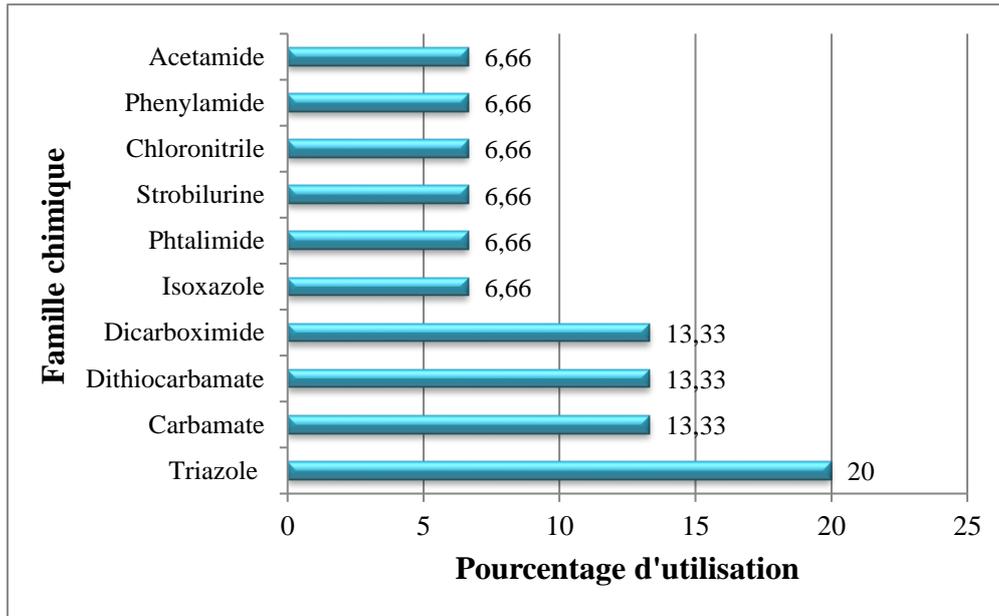


Figure 25: Distribution des familles chimiques des fongicides utilisés sur les cultures maraichères dans les régions enquêtée.

VI.1.3. Critères de choix des pesticides

Le marché des produits phytosanitaires est en pleine expansion, il existe une panoplie de produits de différentes familles chimiques et de différentes générations, l'agriculteur est donc face à un choix multiple, c'est pour cette raison que durant notre enquête, nous avons voulu analyser le paramètre du critère de choix du pesticide afin d'avoir une idée sur l'origine du choix de l'agriculteur et de la préférence qu'il porte à un pesticide par rapport à un autre.

Au niveau des sept régions d'enquête, six critères de choix de pesticides ont été étudiés, les résultats obtenus démontrent que l'orientation des agriculteurs est différente, d'une exploitation agricole à une autre, le critère de l'expérience personnelle (32,69%) se place en première position (**Figure 26**), donc le fait qu'un produit phytosanitaire est satisfaisant et que les résultats sont bons suffit pour qu'il soit gardé.

La recommandation par les grenetiers (30,15%) est un critère qui s'est placé en deuxième position selon notre étude, les grenetiers sont les vendeurs de produits phytosanitaires et de ce fait, ils demeurent les conseillers techniques les plus proches pour les agriculteurs, pouvant ainsi influencer l'orientation des agriculteurs à un pesticide par rapport à un autre.

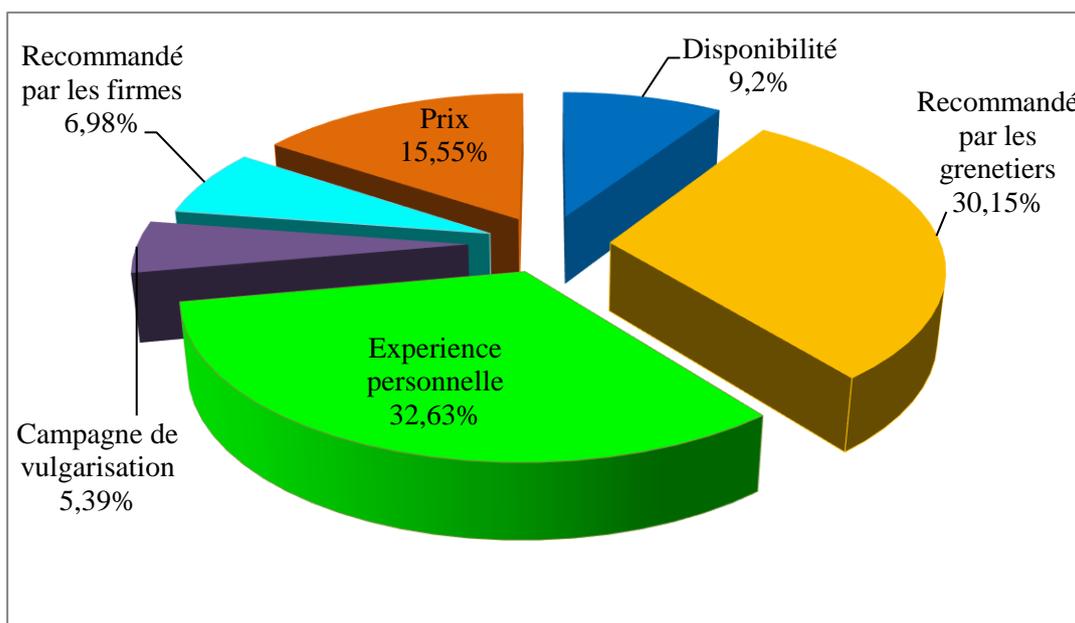


Figure 26: Critères de choix des pesticides.

D'autres critères comme le prix (15,55%) et la disponibilité (9,2%) et même s'ils ne s'avèrent pas réellement fondés, l'étude a révélé qu'ils occupent une place importante dans le classement (**Figure 26**).

En ce qui concerne les campagnes de vulgarisation (5,39%) et les recommandations par les firmes (6,98%) se placent en dernier concernant l'orientation des agriculteurs vers les produits phytosanitaires.

VI.1.4. Efficacité des pesticides utilisés

La majorité des exploitations enquêtées jugent que les résultats obtenus après application des traitements phytosanitaires (fongicides et insecticides) sur les cultures maraichères sont bons (**Figure 27**), avec un pourcentage de 67,28%, dans d'autres exploitations les agriculteurs témoignent que l'efficacité de l'utilisation des pesticides est très bonnes (28,62%), par ailleurs, quelques produits sont d'une efficacité moyenne (3,34%) ou mauvaises (0,74%), mais ils demeurent minoritaires.

En général et d'après notre étude, les pesticides utilisés dans les exploitations enquêtées offrent de bons résultats et donc un rendement meilleur ainsi qu'une bonne protection contre les ravageurs et les maladies.

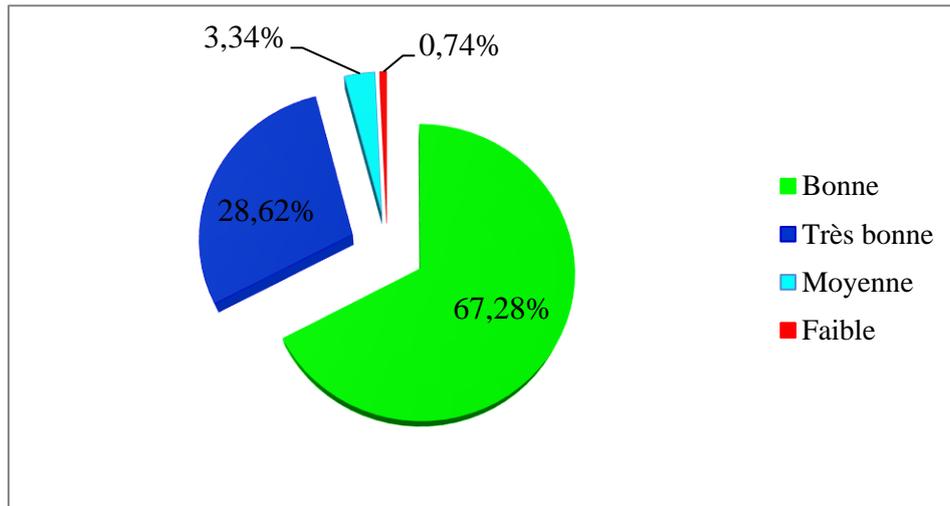


Figure 27: Efficacité des pesticides utilisés en cultures maraichères dans les régions enquêtées

VI.1.5. Devenir des emballages dans les exploitations

Les produits phytosanitaires sont conditionnés dans plusieurs types d'emballage (flacons, sacs...), il est important d'avoir une idée sur leur sort après utilisation, les exploitants pourraient les garder ou s'en débarrasser après utilisation.

D'après la figure 29, les emballages vides peuvent être gardés au sein de l'exploitation (29,01%), incinérés (23,76%), ou jetés (34,85%) cette possibilité a été retrouvée dans une grande partie des exploitations à travers les exploitations enquêtées.

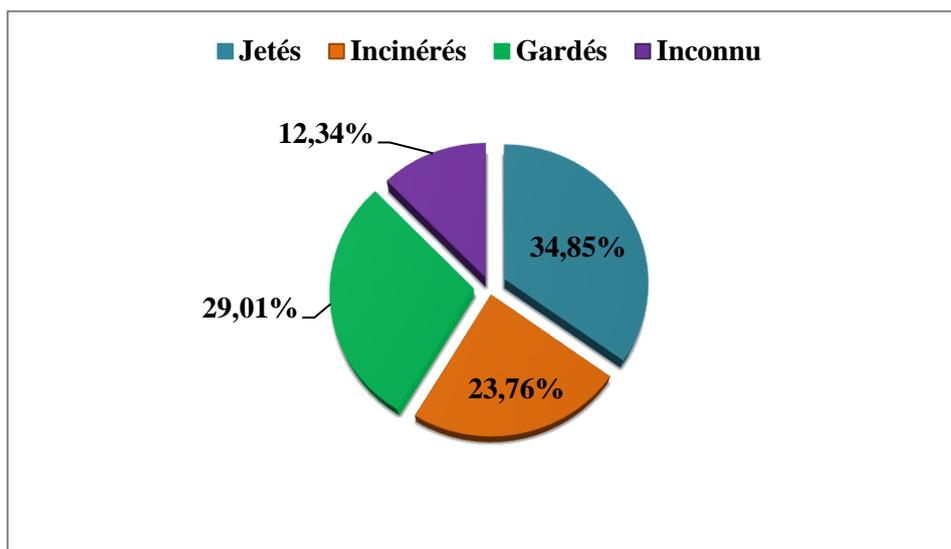


Figure 28: Devenir des emballages de produits phytosanitaires dans les exploitations enquêtées.

Cependant, le devenir de 12,34% des emballages vides reste inconnu, l'enquête n'a pas révélé d'informations par rapport au sort des emballages vides (**Figure 28**).

VI.1.6. Répétition des traitements phytosanitaires

Les traitements phytosanitaires (insecticides et fongicides) utilisés sur les cultures maraichères peuvent être appliqués une fois ou même plus selon le besoin et selon le calendrier des traitements.

La figure 30 renseigne sur la répétition des traitements insecticides et fongicides sur les cultures maraichères.

En ce qui concerne le traitement avec les insecticides, le traitement répété une fois est majoritaire (39%) contre la répétition deux fois qui vient en deuxième position (33%).

Dans quelques exploitations agricoles, les traitements peuvent être appliqués 3, 4 ou même plusieurs fois, ces trois cas groupés ont été trouvés dans les 28% des cas restant, la répétition des traitements pourrait être due à l'inefficacité du produit phytosanitaire, ou bien la mauvaise utilisation de ce dernier.

En ce qui concerne le traitement fongicide des cultures maraichères, les traitements des cultures sont appliqués une fois (**Figure 29**) dans la majorité des exploitations agricoles (51%), la répétition des traitements peut se faire deux fois (34%), et plus rarement au-delà de deux fois, à savoir 3 fois (11%) et 4 fois (4%).

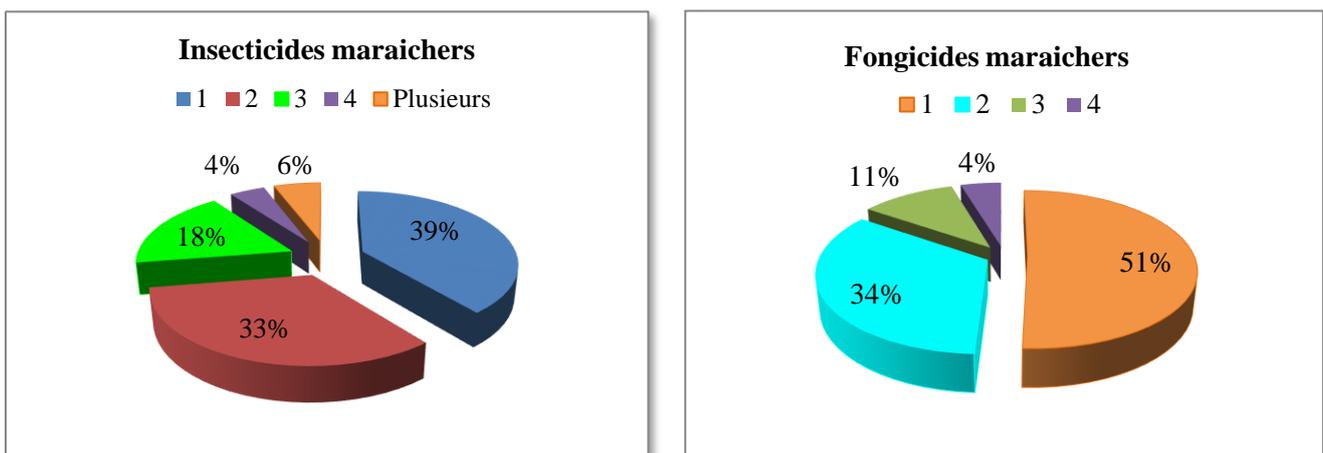


Figure 29: Nombre d'interventions (traitements insecticides et fongicides) sur les cultures maraichères.

VI.2. Discussion des résultats de l'enquête et conclusion

L'enquête phytosanitaire menée dans les sept régions d'étude choisies (Mostaganem, Batna, Alger, Boufarik, Chlef, Mascara et Bechar), nous a permis de mettre en évidence l'utilisation des produits phytosanitaires pour le traitement des cultures maraichères, cette enquête a permis également d'étudier plusieurs paramètres liés à l'utilisation des pesticides tels que : la fréquence de leur utilisation, le devenir des emballages, l'efficacité des traitements, la nature des matières actives utilisées et les familles chimiques les plus répandues, le critère de choix de pesticides.

Les informations recueillies sur le terrain ont révélé que l'utilisation des fongicides et des insecticides reste majoritaire au détriment d'autres types de pesticides comme les herbicides.

L'enquête réalisée à travers les différentes exploitations agricoles a permis la détermination de plusieurs notions relatives à l'utilisation des pesticides :

- **La nature des pesticides utilisés :** l'enquête a révélé que le traitement des cultures se fait en grande partie par l'utilisation de fongicides et d'insecticides.

Lors de l'enquête, il en est ressorti que les cultures maraichères à travers les régions investiguées subissent des traitements avec les fongicides et les insecticides, leur utilisation s'avère presque identique dans la majorité des régions enquêtées, ceci pourrait être expliqué par la sensibilité des cultures maraichères, notamment la tomate, vis-à-vis des ravageurs et champignons causant les maladies.

La culture de tomate pratiquée sous serre augmente le risque d'attaque fongique à cause des conditions favorables qui règnent comme la température et l'humidité, ceci accroît les traitements fongiques pour lutter contre les maladies qui sont nombreuses.

- **Le critère de choix des pesticides :** ce paramètre est l'un des éléments les plus importants de l'enquête, cette dernière a révélé une divergence dans la nature des pesticides utilisés mais aussi quelques similarités entre les régions. Le marché des pesticides en Algérie est en extension permanente, les résultats de l'enquête par rapport à ce paramètre étudié indiquent que l'orientation des agriculteurs pour un pesticide donné pour le traitement de leur culture se fait en comptant sur leurs expériences dans le domaine ceci pourrait expliquer leur fidélité par rapport aux produits, par conséquent, un pesticide qui réussit à prévenir ou à éliminer le risque de ravageurs ou de maladie est donc favorisé, même s'il existe d'autres qui sont plus innovants et plus performants.

L'enquête a donc révélé que le choix des pesticides se fait en fonction de plusieurs paramètres à savoir : la disponibilité, l'efficacité de par l'expérience acquise après l'utilisation, le prix, les recommandations...

Les recommandations par les grenetiers est un élément justifiant la préférence des agriculteurs pour un produit par rapport à un autre, ceci pourrait être expliqué par la relation de confiance mutuelle qui s'établie entre un agriculteur et un grenetier et ce dernier qui demeure le conseiller technique le plus proche et le plus accessible.

Les critères comme le prix et la disponibilité détiennent une place importante dans le classement des critères de choix laissant probablement l'agriculteur loin de connaître quel est le pesticide le plus préconisé pour prévenir ou combattre les ravageurs et les maladies. Ceci pourrait être expliqué par la cherté des produits phytosanitaires ou aussi par le manque du choix dans quelques régions, facteur qui oblige l'agriculteur à acquérir un produit précis et non pas un autre.

L'enquête a révélé également la défaillance de certains critères comme les campagnes de vulgarisation et les recommandations par les firmes, laissant ainsi les agriculteurs sans encadrement technique justifié et professionnel et seuls face à un marché en plein expansion avec de nouvelles générations de pesticides.

Ainsi le manque de la vulgarisation par rapport à ce critère pourrait engendrer des résultats négatifs sur l'utilisation des pesticides, et notamment concernant les modes d'application, les organismes cibles ou encore les doses recommandées.

Il s'avère donc qu'une bonne vulgarisation par les instituts techniques ou encore les firmes de distribution de pesticides pourraient offrir aux agriculteurs un accompagnement technique fiable pour une utilisation optimale des produits phytosanitaires.

Les pesticides utilisés sont homologués par le Ministère de l'Agriculture, du Développement Rural et de la Pêche, et de la DPVCT (Direction de la Protection des Végétaux et du Contrôle Technique), la liste des produits phytosanitaires approuvés sera par la suite diffusé sous forme d'un index phytosanitaire, un recueil divisé en plusieurs partie selon la nature chimique du pesticide (insecticide, fongicide, herbicide...), cet index fournit également d'autres informations très utiles concernant les produits homologués, comme la dose d'utilisation, le type de maladies ou de parasites à combattre, le DAR... .

Aussi, l'acquisition des quantités de pesticides se fait en fonction de la superficie cultivée, du stade de la culture, du degré d'attaque et d'infestation, de la matière active et de son mode d'action (systémique ou de contact).

- **Le devenir des emballages :** les pesticides sont conditionnés dans la plupart des cas dans des flacons en plastique, après épuisement du produit, le souci du devenir des emballages reste une question préoccupante.

Selon l'enquête, une grande partie des exploitations agricoles jette les emballages vides des pesticides, cette solution n'est pas l'idéale vu le risque d'être mélangé avec les déchets ménagés, les emballages vides des pesticides doivent être traités à part vu leur particularité.

Au niveau d'autres exploitations, les emballages vides sont gardés et même incinérés, cependant, dans le reste des exploitations, l'enquête n'a pas pu fournir de données concernant le sort des emballages vides.

- **Efficacité des pesticides utilisés :** l'objectif de l'utilisation des pesticides est qu'ils soient bons, et donc qu'ils s'avèrent efficaces contre les maladies et les ravageurs.

D'après l'enquête, les résultats de l'utilisation des pesticides sont jugés bons dans la majorité des exploitations agricoles enquêtées, ceci dit qu'ils sont satisfaisants par rapport aux objectifs du traitement.

Dans quelques exploitations, les résultats du traitement ont été jugé moyens et dans quelques cas faibles, ceci pourrait être dû à l'utilisation de pesticides inappropriés à l'organisme cible et cette cause pourrait renforcer le fait de l'absence de la vulgarisation et de l'encadrement technique concernant la bonne utilisation des produits phytosanitaires.

L'inefficacité d'un pesticide serait aussi le résultat du non respect des doses ou des consignes d'emploi.

- **Répétition des traitements :** Les traitements phytosanitaires peuvent être appliqués une ou plusieurs fois selon la nécessité et selon les recommandations, par ailleurs, les intervalles de traitements et délais avant répétition des traitements doivent être respectés et en accord avec les bonnes pratiques agricoles (BPA).

Concernant les cultures maraichères, l'enquête a révélé que la majorité des exploitations agricoles étudiées, les traitements par les insecticides et les fongicides sont appliqués une fois et peuvent être répété deux fois, cette fréquence d'application témoigne l'efficacité des traitements mais aussi le respect du calendrier de l'utilisation

des pesticides, l'application plus d'une fois n'est pas fréquente dans les exploitations étudiées.

- **Le traitement fongique des cultures maraichères :** Parmi les fongicides utilisés pour traiter la tomate dans les régions d'étude, le procymidone, le metalaxyl ainsi que le triadimenol, le thiophanate méthyl, l'azoxystrobine, en plus des associations, à savoir, le mancozèbe et le manèbe. Ces fongicides sont essentiellement utilisés pour lutter contre l'oïdium et le mildiou ; l'objectif d'utiliser l'association entre deux fongicide vient pour renforcer la lutte chimique contre une maladie ou plusieurs à la fois.
- **Le traitement insecticide des cultures maraichères :** il est effectué par l'utilisation de pyréthriinoïdes de synthèse, d'ivermectines et d'organophosphorés.
Les pyréthriinoïdes de synthèse sont les insecticides les plus employés par les agriculteurs des régions d'étude, ils représentent plus de 30% du total d'insecticides utilisés, les matières actives telles que la lambda-cyhalothrine, la cypermethrine et la deltaméthrine sont très prisées ; l'orientation des agriculteurs vers l'utilisation de cette catégorie d'insecticide est due à son large spectre de lutte, à son prix par rapport à de nouvelle formulation, à son efficacité et à sa disponibilité.
Les organophosphorés représentent aussi une catégorie de produits très répandus avec un pourcentage égal à 25% du total des matières actives utilisés.
Les matières actives d'origine biologiques (comme l'abamectine ou le spinosad,) commencent à prendre l'élan parmi les insecticides et sont très utilisés dans les exploitations enquêtées.
- **La lutte intégrée :** afin de mieux gérer les problèmes phytosanitaires des cultures maraichères, certains agriculteurs des régions d'étude intègrent un ensemble de méthodes de lutte concernant les pratiques culturales (élimination appropriée des déchets de la culture précédente, utilisation du paillage plastique, utilisation de la serre et du filet insect-proof, fertilisation et irrigation adéquates), la résistance génétique (utilisation des porte-greffes et variétés résistantes). Les auxiliaires utilisés en culture de tomate sous serre sont des prédateurs et des parasitoïdes. Deux auxiliaires (*Nesidiocoris tenius* et *Eretmocerus eremicus*) sont utilisés contre la mouche blanche (*Bemisia tabaci*), un autre (*Diglyphus isae*) contre la mineuse et enfin le *Phytoseilus persimilis* contre les acariens rouges.

VI.2.1. Les pratiques agricoles

- Les produits phytosanitaires sont fréquemment appliqués selon un calendrier de traitement arbitraire (disponibilité financière, influence de voisinage, horaires non adéquats, doses non respectées etc...). Cela peut entraîner une perte de pesticides en plus de la pollution environnementale ;
- Les traitements phytosanitaires ainsi que la préparation des formulations sont souvent effectués et appliqués dans des conditions le plus souvent non respectueuses de l'environnement et des mesures sécuritaires des manipulateurs ;
- Afin de mieux faire face aux différents problèmes d'ordre phytosanitaire, les agriculteurs des deux sites d'études ont recours à la lutte intégrée combinant ainsi la lutte chimique à quelques pratiques culturales ;
- L'usage des paillages plastiques dans quelques serres entrave le développement des adventices, ceci explique l'absence d'emploi des herbicides ;

L'échantillonnage de la tomate a été donc réalisé au niveau de deux zones (Douaouda et Boudouaou).

L'enquête a donc permis de recueillir des informations exhaustives mais très pertinentes. Celles-ci reflètent la perception des agriculteurs quant à la politique et à la gestion des produits phytosanitaires, de leurs résidus dans les récoltes, des restes de produits (pesticides ou légumes) et des déchets en général.

VI.3. Détermination des résidus de pesticides dans les échantillons de tomate des serres de Douaouda et Boudouaou

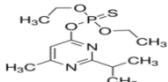
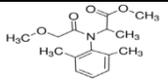
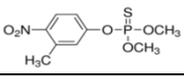
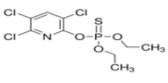
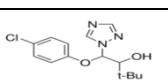
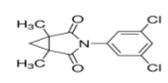
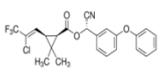
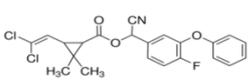
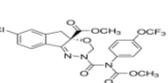
VI.3.1. Optimisation des paramètres chromatographiques

L'optimisation des paramètres chromatographiques est une étape essentielle et déterminante dans l'analyse des résidus de pesticides, sur laquelle se base la réussite des étapes à suivre, cette opération consiste à analyser les molécules choisies pour l'étude, à identifier les caractéristiques propres à chaque molécule (temps de rétention, ions quantificateurs, seuils de détection et de quantification ...).

Les résultats de l'optimisation conduite sur les 9 molécules à analyser sont résumés dans le tableau 13.

Les standards analytiques sont analysés selon le mode full scan (50-400 m/z) afin de déterminer les temps de rétention (**Tableau 13**) qui varient entre (10,38 min et 32,17min) et aussi les ions majoritaires propres à chaque pesticide et par la suite, le mode SIR ou SIM (selected ion monitoring) est utilisé pour toute l'analyse.

Tableau 13: Les matières actives étudiées, leurs temps de rétention (TR), leurs ions quantificateurs et leurs formules chimiques développées.

Matière active	Temps de rétention (TR)	Ions quantificateurs	Formule chimique développée
Diazinon	10,38	137, 179, 152	
Metalaxyl	12,33	132, 160, 249	
Fenitrothion	12,79	125, 109, 277	
Chlorpyrifos-éthyl	13,54	97, 199, 197	
Triadimenol	21,66	168, 128, 70	
Procymidone	21,96	283, 285, 67	
Lambda-cyhalothrine	27,13	181, 197, 208	
Cyfluthrine	32,17	206, 165, 227	
Indoxacarbe	14,28	253, 203, 122	

VI.3.2. Zone de linéarité

Les tests de linéarité des pesticides étudiés dans la gamme d'étalonnage (100ppb à 500ppb) sont indiqués dans le tableau 14.

Tableau 14: Coefficients de corrélation des pesticides.

Pesticide	Coefficients de corrélation (R ²)
Metalaxyl	0,995
Fenitrothion	0,95
Chlorpyrifos-ethyl	0,995
Triadimenol	0,98
Procymidone	0,993

D'après le tableau 14 nous constatons que dans les conditions analytiques fixées, les pesticides étudiés se caractérisent par une bonne linéarité dans la gamme de concentration choisie, dépassant la valeur significative de $R^2 = 0,99$ pour le metalaxyl, le chlorpyrifos-éthyl et le procymidone, témoignant ainsi une bonne linéarité entre les différents points de la gamme.

Les coefficients de corrélation (supérieurs à 0,9) enregistrés pour le fenitrothion et le triadimenol sont également bons et significatifs. Selon **MARTINEZ VIDAL et al., (2002)**, un coefficient de corrélation ($R^2 > 0,9$) pourrait servir de critère permettant la validation de la méthode de dosage des résidus de pesticides.

VI.3.3. Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ)

Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) sont des indices qui renseignent sur la sensibilité de l'appareil d'analyse dans la quantification des résidus de pesticides et l'estimation des LMRs (**KHAN et al., 2007**).

La limite de détection (LOD) correspond à la plus petite concentration de l'analyte dans un échantillon qui pourrait être détectée, mais non pas quantifiée, elle est estimée à trois fois le signal du bruit de fond (S/N 3 :1).

Par contre, la limite de quantification (LOQ) correspond à la quantité d'analyte la plus basse qui pourrait être quantifiée avec justesse et précision, elle est estimée à dix fois le signal du bruit de fond (S/N 10 :1) (**FALQUI-CAO et al., 2001 ; CHOWDHURY et al., 2013**).

Dans la présente étude (**Tableau 15**), les valeurs de la LOD varient entre 0,0002 mg/kg et 0,03 mg/kg, quant aux LOQs, elles oscillent entre 0,012 mg/kg et 0,05mg/kg.

Ces basses limites de détection LOD et de quantification LOQ démontrent la capacité de la GC-MS et la sensibilité élevée de l'appareil dans la détection et la quantification des éléments traces.

Tableau 15: Limites de détection, de quantification et les rendements d'extraction.

Matière active	Limites de détection (LOD) (mg/kg)	Limites de quantification (LOQ) (mg/kg)	Rendements d'extraction (%)
Metalaxyl	0,005	0,025	99
Fenitrothion	0,005	0,025	90,61
Chlorpyrifos-ethyl	0,002	0,012	103,36
Triadimenol	0,03	0,05	118,61
Procymidone	0,0002	0,015	94,96

VI.3.4. Les rendements d'extraction

Le rendement d'extraction est un critère élémentaire pour la réussite d'un procédé d'extraction, il a été déterminé par dosage sur GC/MS avec des échantillons blancs dopés avec une solution de pesticides à une concentration connue, la solution de fortification est une mixture composée de molécules recherchées, les résultats obtenus apparaissent dans le tableau 15.

Les valeurs de rendements d'extraction obtenues varient entre 90,61% et 118,61%, elles sont comprises dans l'intervalle des rendements de récupération des méthodes validées en matière d'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes et qui oscillent entre [70%-120%] et sont considérés comme acceptables dans cette catégorie d'analyse (SANCO, 2011).

Cet intervalle de valeurs a été également recommandée par plusieurs auteurs (MARTINEZ VIDAL et al., 2002 et FENOLL et al., 2007 ; DOMINGUEZ et al., 2014) travaillant dans le domaine d'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes.

Les rendements d'extraction sont donc satisfaisants et renseignent sur l'efficacité du protocole d'extraction et de purification (CHOWDHURY et al., 2013).

VI.3.5. Détermination des résidus de pesticides dans la tomate

Considérant les deux régions d'étude, les résidus de pesticides ont été détectés dans les échantillons tomate, cinq pesticides parmi ceux étudiés ont été déterminés dans la région de Douaouda contre trois dans la région de Boudouaou.

Les pesticides détectés et quantifiés sont essentiellement les fongicides et insecticides (organophosphorés).

VI.3.5.1. Détermination des résidus de pesticides dans la région de Douaouda

La présence des résidus de trois fongicides a été détectée dans les échantillons de tomates prélevés à Douaouda, et sont le procymidone, le triadimenol et le metalaxyl (**Tableau 16**).

Cinq échantillons sont contaminés avec les résidus du procymidone, les niveaux de contamination sont entre 0,042 mg/kg et 0,05mg/kg, huit échantillons contiennent les résidus du metalaxyl avec des valeurs comprises entre 0,47 mg/kg et 0,52mg/kg avec une seule teneur supérieure à la LMR, pour le triadimenol, les teneurs en résidus sont entre 0,029mg/kg et 0,038mg/kg.

La contamination des échantillons de tomate avec les résidus de fongicides pourrait être expliquée par la sensibilité de ce type de culture aux attaques des champignons qui trouvent les conditions favorables sous serre. Pour y faire face aux maladies fongiques, les agriculteurs les contrôlent en multipliant les traitements avec les fongicides afin de protéger leurs cultures et éviter les pertes sévères en rendement (**LOZOWICKA et al., 2015**).

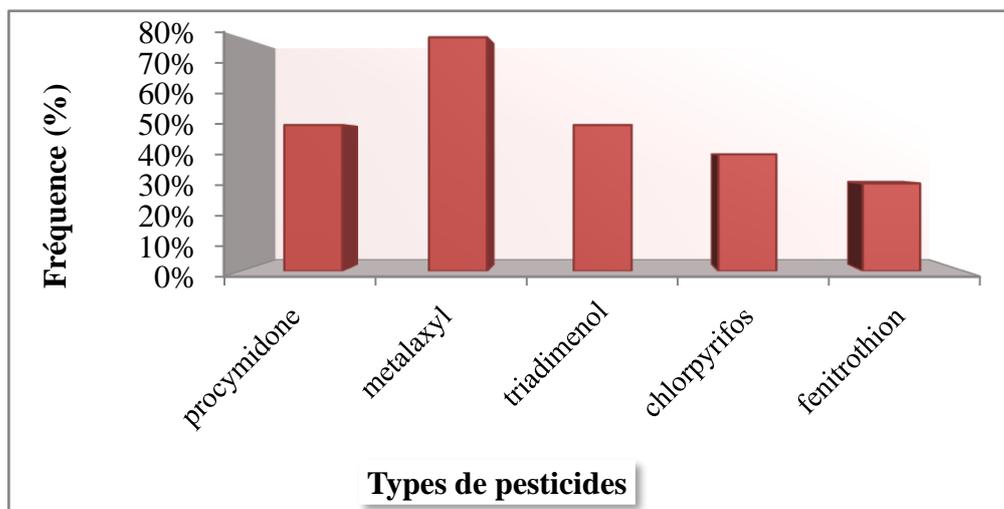


Figure 30: Fréquence de contamination des échantillons de tomate par les pesticides détectés dans la région de Douaouda.

Tableau 16: Teneurs en résidus dans les échantillons de tomates de Douaouda.

Matières actives détectées	Teneurs en résidus (mg/kg) n=3	Nombre d'échantillons contaminés	Nombre d'échantillons contaminés excédant LMR	LMRs (mg/kg) (Codex Alimentarius)
Metalaxyl	0.470-0.520	8	1	0.5
Fenitrothion	0.640-0.720	3	-	1
Chlorpyrifos-éthyl	0.028-0.032	4	-	1
Triadimenol	0.029-0.038	5	-	1
Procymidone	0.042-0.050	5	-	NI

Parmi les échantillons analysés issus de cette région d'étude, un seul présente une teneur en résidus de pesticides supérieure à la LMR préconisée, ceci pourrait être le résultat de la manipulation non-professionnelles des produits phytosanitaires (BAI et *al.*, 2006) causée par l'application de doses excessives, la répétition des traitements qui s'accumulent dans les cultures sous forme de résidus rendant ainsi difficile la dégradation du pesticide, et le non respect des intervalles entre les traitements, cette interprétation nécessite plus d'investigation.

Les résidus d'insecticides organophosphorés ont été les seuls à être détectés en analysant les échantillons de tomates prélevés de la région de Douaouda (Figure 30), ils sont représentés par les matières actives, le fenitrothion et le chlorpyrifos-éthyl, les teneurs enregistrées sont respectivement 0,64mg/kg à 0,72mg/kg et 0,028mg/kg et 0,032mg/kg, toutes les valeurs obtenues sont en dessous des LMRs recommandées.

En analysant les pourcentages de contamination par les résidus de pesticides, on note que tous les échantillons prélevés sont contaminés par les résidus de fongicides et d'insecticides énumérés dans le tableau 16.

Concernant la contamination par les fongicides, et d'après la figure 30, les résidus du metalaxyl sont détectés dans la quasi-totalité des échantillons de tomate analysés (80%).

Le groupe chimique des fongicides azoles est représenté par le triadimenol, ses résidus ont été déterminés dans 50% des échantillons, la présence marquée de ce fongicide est due à son large spectre anti-fongique le rendant ainsi un composé très utilisé pour lutter contre les champignons et maladies de la tomate.

Le mécanisme antifongique des azoles réside dans l'inhibition de CYP51 (Lanosterol 14 α -demethylase) et donc l'inhibition de la croissance des cellules fongiques (**AKOTO et al., 2013**).

Concernant les insecticides organophosphorés détectés, le chlorpyrifos-éthyl a été trouvé dans 40% des échantillons de tomate, contre 30% des échantillons pour le fenitrothion.

Le pourcentage remarquable de la détection du chlorpyrifos-éthyl dans les échantillons de tomate issus de la région de Douaouda est dû à son large spectre d'activité (**LOZOWICKA et al., 2015**), le rendant ainsi largement utilisé.

En outre, les insecticides organophosphorés communément utilisés pour le traitement des fruits et légumes contre les ravageurs, sont connus pour leur capacité à procurer un meilleur rendement et une bonne qualité du produit.

Selon **DONKOR et al., 2016**, certains d'entre eux sont appliqués pendant la période de croissance des fruits et légumes et d'autres sont utilisés pour protéger le produit après la récolte, par conséquent, le résidu absorbé par le produit en phase post-récolte pourrait conduire à leur ingestion par les consommateurs et donc représenter un risque pour la santé publique, notamment si les doses d'utilisation ne sont pas respectées.

VI.3.5.2. Détermination des résidus de pesticides dans la région de Boudouaou

Le nombre de pesticides détectés dans la région de Boudouaou est inférieur à celui trouvé dans la région de Douaouda (**Figure 31**), les échantillons de tomate collectés dans cette deuxième zone d'étude sont caractérisés par la présence d'un seul insecticide organophosphoré (chlorpyrifos-éthyl), les niveaux de résidus décelés sont compris entre 0,042 mg/kg et 0,047 mg/kg, cet insecticide est largement utilisé par les agriculteurs pour le contrôle des ravageurs, l'ample utilisation du chlorpyrifos est également due à son pouvoir dans la préservation et l'amélioration de la qualité du produit agricole (**YANG et al., 2005 ; PENG et al., 2016**).

Tableau 17: Teneurs en résidus dans les échantillons de tomates de Boudouaou.

Matières actives détectées	Teneurs en résidus (mg/kg) n=3	Nombre d'échantillons contaminés	LMRs (mg/kg) (Codex Alimentarius)
Chlorpyrifos-éthyl	0.042–0.047	6	1
Triadimenol	0.19–0.23	2	1
Procymidon	0.03–0.044	4	NI

Par ailleurs, les métabolites issus de la dégradation du chlorpyrifos sont plus mobiles que la molécule mère, ils possèdent une solubilité élevée dans l'eau et peuvent se disséminer largement dans les différents compartiments de l'environnement causant ainsi la contamination du sol et du milieu aquatique (BASKARAN *et al.*, 2003).

En plus du chlorpyrifos-éthyl, les résidus de deux fongicides ont été également déterminés et quantifiés, il s'agit du triadimenol et du procymidone, leurs teneurs sont respectivement de 0,19mg/kg à 0,23mg/kg et de 0,03mg/kg à 0,044mg/kg.

Cependant, les teneurs des résidus détectés dans cette région restent bien inférieures aux LMRs préconisées par le Codex Alimentarius (Tableau17).

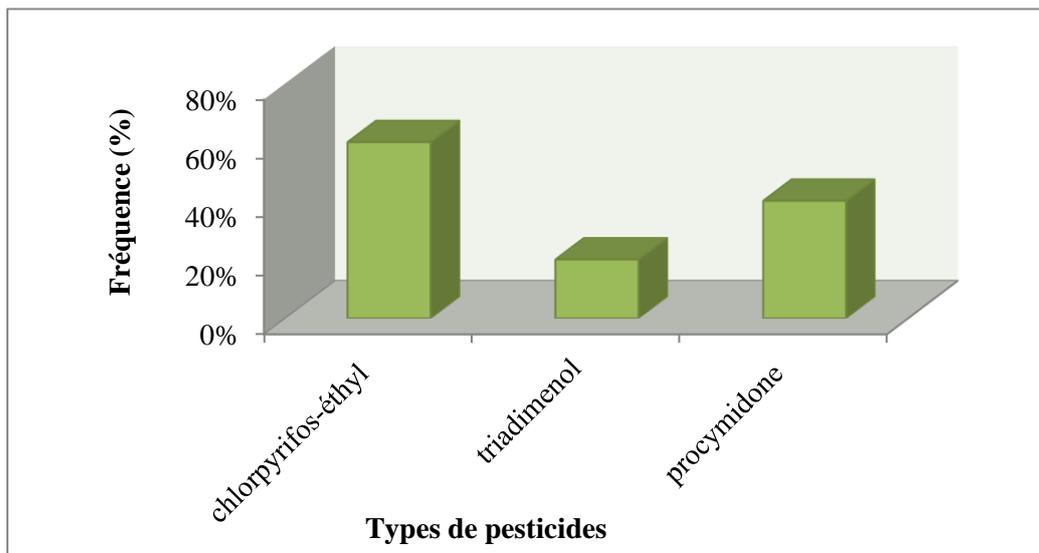


Figure 31: Fréquence de contamination de la tomate par les pesticides détectés dans la région de Boudouaou.

Malgré le nombre réduit de pesticides qui contaminent les échantillons de tomate issus de la région de Boudouaou et qui égale à trois matières actives, nous constatons que le chlorpyrifos-éthyl est présent dans 60% des échantillons, suivi du procymidone qui est présent dans 40 % des échantillons, et le triadimenol dans 20% des échantillons.

BAKIRCI et *al.*, (2014), ont recherché les résidus de pesticides dans les fruits et légumes récoltés de la région d'Aegeon en Turquie durant la période de 2010 à 2012, l'analyse multi-résidus a été réalisée par la méthode QuEChERS, et la détermination des teneurs en résidus de pesticides à été faite à l'aide de UPLC/MS/MS et ECD puis la confirmation par GC/MS, l'analyse a révélé une contamination au dessus des LMR établies par la réglementation turque de 8,4% des échantillons de fruits et de 9,8% des échantillons de légumes. Les résidus de l'acétamipride, ledu chlorpyrifos et du carbendazime sont les plus détectés.

HJORTH et *al.*, (2011), ont étudié les résidus de pesticides des fruits et légumes issus de huit pays de l'Amérique latine, ils ont rapporté l'absence de résidus de pesticides dans 19% des échantillons contrairement aux 72% qui en contenaient mais en dessous des LMR, les échantillons contaminés à des niveau en dessus des LMR représentaient 8,4%, le chlorpyrifos été parmi les composé les plus détectés, cette étude met en évidence la nécessité de la surveillance et du contrôle des résidus de pesticides, spécialement pour les fruits et légumes importés.

ARIAS et *al.*, (2014), ont réalisé le suivi et le contrôle des tomates commercialisées à Bogota (Colombie), l'étude a porté sur la recherche de 24 pesticides dans les échantillons de tomate provenant des marchés ouverts, supermarchés, petits commerces, les résultats ont démontré la présence des pesticides tels que le carbendazime, l'acephate, le dimethomorphe et le pyrimethanil, cependant la consommation de la tomate à Bogota ne présente pas de risque pour la santé humaine à raison des teneurs inférieures aux normes du Codex Alimentarius.

CHOWDHURY et *al.*, (2013), ont développé une méthode multi-résidus à l'aide GC/MS pour l'investigation de 19 pesticides dans les légumes issus de plusieurs régions agricoles au Bangladesh. Cette étude a démontré que les pesticides les plus détectés sont le chlorpyrifos (dans 34 échantillons), le diazinon (dans 16 échantillons), le malathion (dans 11 échantillons) et le dimethoate (dans 6 échantillons). Ce travail a été conclu par la nécessité de continuer le suivi des résidus de pesticides dans les fruits et légumes en se référant à la stricte réglementation.

YANG et *al.*, (2011), ont utilisé la purification par extraction en phase solide (SPE) suivi par une analyse à l'aide de la GC/MS pour la détermination de 88 pesticides dans fruits rouges (fraise, framboises, mures). Les coefficients de corrélation, R^2 , étaient supérieurs à

0,99 et les rendements d'extraction inclus dans l'intervalle [63%-137%], les basses LOD (0,006-0,05 mg/kg) et les LOQ (0,02-0,15 mg/kg) ont été obtenues en utilisant cette méthode d'analyse pour les pesticides testés.

VI.3.6.Conclusion

Le prétraitement des échantillons est souvent l'étape la plus critique dans l'analyse des résidus de pesticides ceci est dû à la diversité des substances entrant dans la composition des aliments notamment les légumes (**CHOWDHURY et al., 2013**).

Le protocole d'extraction utilisé dans cette étude est facilement applicable, simple, rapide et efficace. Les volumes en solvants que requièrent le protocole d'analyse sont faibles ce qui rend la méthode économique, aussi, les mixtures de solvants utilisées de plusieurs polarités permettent l'extraction d'un nombre maximum de résidus de divers pesticides (polaires et apolaires) permettant ainsi un dosage fiable des substances recherchées.

Le souci majeur rencontré lors de l'analyse des résidus de pesticides dans les légumes frais par GC est la contamination et l'interférence d'autres substances (pigments, composants de la matrice...) autres que les résidus de pesticides recherchés ; à cet effet, pour limiter l'influence des interférents, l'étape de purification s'impose, ce qui a été réalisé avec la technique SPE.

La méthode d'analyse optimisée dans cette étude convient à la détection et à la détermination de plusieurs pesticides (insecticides et fongicides) dont leur utilisation est approuvée sur la culture de la tomate en Algérie et plus particulièrement dans les régions d'étude, à savoir Douaouda et Boudouaou.

Les rendements d'extraction sont satisfaisants, la linéarité est bonne et les coefficients de corrélation sont élevés (supérieurs à 0,99 dans la majorité des valeurs comme pour le procymidone, chlorpyrifos-ethyl and metalaxyl).

Les basses limites de détection et de quantification (LOD et LOQ) démontrent la justesse et la précision de l'outil chromatographique de pointe utilisé (GC-MS). Par ailleurs, l'étape de la purification (SPE) est essentielle pour la prise en compte de l'effet matrice qui pourrait fausser les teneurs en résidus de pesticides.

Dans notre étude, cinq pesticides ont été détectés et quantifiés indiquant ainsi une contamination qui reste cependant en dessous des LMR fixées par la FAO et Codex Alimentarius, à l'exception du metalaxyl.

En outre, les niveaux de contamination par les résidus de pesticides procurent d'importantes informations sur l'utilisation des produits phytosanitaires dans la lutte chimique et notamment dans deux importantes régions agricoles (Dououda et Boudouaou). Ces niveaux de contamination mettent l'accent aussi sur la nécessité du suivi et du contrôle des résidus de pesticides dans les fruits et légumes consommés.

VI.4. Détermination des résidus de la lambda-cyhalothrine dans les échantillons de tomate et de courgette

VI.4.1. Optimisation des paramètres chromatographiques

La lambda-cyhalothrine est une molécule qui est principalement détectée et analysée par GC (chromatographie phase gaz) grâce à sa volatilité (BOULDIN et al., 2006; HEM et al., 2010 ; MALHAT et al., 2016), l'étape d'analyse par GC est toujours précédée par l'étape d'extraction à partir des végétaux contaminés (VAZQUEZ et al., 2008).

L'optimisation et l'analyse a été faite par GC-NPD grâce à sa grande sélectivité (FENOLL et al., 2007) et aussi grâce au phosphore contenu dans la molécule de la lambda-cyhalothrin d'où résulte l'affinité.

Sous les conditions chromatographiques déjà énumérées, la lambda-cyhalothrine, et les molécules utilisées comme standards internes dans l'analyse (la fenpropathrine et le fenthion) apparaissent dans l'intervalle de temps [12,92 min, 15,42 min] (Tableau 18).

Tableau 18: Les temps de rétention (min) des standards analytiques.

Matière active	Famille chimique	TR (min)
Lambda-cyhalothrine	Pyréthroïdes de synthèse	15,42
Fenthion	Organophosphorés	12,92
Fenpropathrine	Pyréthroïdes de synthèse	14,99

VI.4.2. Dosage des résidus de la lambda-cyhalothrine

Le dosage des résidus de la lambda-cyhalothrine ainsi que l'élaboration des courbes matrices et étalons ont été effectués par la GC-NPD.

Au cours de la préparation des gammes étalons ainsi que l'analyse des échantillons, nous avons utilisé deux étalons internes de nature chimique différente, le fenthion utilisé appartient à la famille des organophosphorés, nous l'avons introduit pour l'élaboration de la première gamme étalon ainsi que pour l'analyse des résidus dans la courgette.

Concernant le deuxième étalon interne qui est la fenpropathrine, elle appartient à la famille des pyréthrinoïdes de synthèse donc de nature chimique identique à celle des composés utilisés pour le traitement des échantillons, à savoir la lambda-cyhalothrine, nous l'avons utilisé pour élaborer la deuxième gamme étalon et aussi pour l'analyse des résidus dans la tomate.

Pour l'élaboration des courbes d'étalonnage de la lambda-cyhalothrine, nous avons utilisé les surfaces des pics de l'étalon (E) (lambda-cyhalothrine) par rapport à celles de l'étalon interne (EI) (fenthion ou fenpropathrine) en fonction des différentes concentrations des solutions de la gamme étalon.

VI.4.2.1. Utilisation du fenthion

Sous les mêmes conditions chromatographiques de la GC-NPD, nous avons obtenu une bonne linéarité entre les concentrations choisies dans l'intervalle [100-500 ppb]. L'utilisation du fenthion comme étalon interne nous a permis d'avoir un coefficient de corrélation dérivant de la régression linéaire supérieur à 0,9, il est égale à 0,984, avec une bonne corrélation entre les concentrations et les surfaces des pics.

Le coefficient de corrélation (R^2), obtenu suite à la correction à l'aide de l'étalon interne fenthion, est satisfaisant et implique que cette courbe peut être utilisée pour évaluer correctement la suite du travail.

VI.4.2.2. Utilisation de la fenpropathrine

Sous les mêmes conditions chromatographiques de la GC-NPD, nous avons obtenu une très bonne linéarité entre les concentrations choisies dans l'intervalle [100-500 ppb], le coefficient de corrélation dérivant de la régression linéaire est supérieur à 0,99 et est égale à

0,991, avec une forte corrélation entre les concentrations et les surfaces des pics (**Tableau 19**).

Tableau 19: Equations et coefficients de corrélation des courbes étalons en utilisant les standards internes le fenthion et la fenproprathrine.

Composé	Equation	R ²
Lambda-cyhalothrine (étalon interne le fenthion)	$y = 3E^{-05}x + 0,002$	0,984
Lambda-cyhalothrine (étalon interne la fenproprathrine)	$y = 1,07E^{-03}x + 2,53E^{-02}$	0,991

L'utilisation d'un étalon interne aide à corriger les lectures des molécules à doser, et par conséquent, avoir une meilleure corrélation, l'ajout du fenthion en tant qu'étalon interne nous a permis d'avoir un coefficient de corrélation ($R^2 = 0,984$), par contre l'utilisation de la fenproprathrine nous a permis d'améliorer la corrélation entre les différentes concentrations choisies dans l'intervalle, augmentant ainsi le coefficient de corrélation à ($R^2 = 0,991$) (**Tableau 19**).

Selon **MARTINEZ VIDAL et al., (2002)**, un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,9 pourrait servir de critère permettant la validation de la méthode utilisée pour le dosage des résidus de pesticides.

La différence observée entre les deux coefficients de corrélation obtenus serait due à la différence de familles auxquelles appartiennent les deux standards analytiques internes, donc l'utilisation d'un étalon interne de même famille chimique que les molécules à doser, améliore considérablement la corrélation et la linéarité entre les différents points de la courbe étalon.

VI.4.3. Détermination de l'effet matrice

L'un des principaux problèmes rencontrés lors de la détection et la quantification des résidus de pesticides dans les fruits et légumes est le phénomène de l'effet matrice, les composants co-extraits avec les résidus tels que : les pigments, les acides gras, les glucides, et autres composés interfèrent dans la détection des résidus de pesticides dans les produits à analyser, rendant ainsi l'analyse difficile à réaliser (**FIALKOV et al., 2007 ; DOMINGUEZ et al., 2014**).

L'étude du phénomène de l'effet matrice a été reporté par plusieurs auteurs travaillant dans la détermination des différentes classes de pesticides par GC-NPD, GC-ECD, HPLC/MS, GC/MS (**LEHOTAY et al., 2010; KWON et al., 2012**).

Quand la matrice exerce un effet dans la quantification des résidus de pesticides et qui n'est pas pris en considération au cours de l'analyse, ceci cause la déviation des résultats (**LOPEZ-LOPEZ et al., 2001**), l'effet matrice pourrait diminuer ou accroître la réponse des standards analytiques comparant à celle des gammes étalons (**ZROSTLIKOVA et al., 2003**).

L'interférence de la matrice affecte également la pente de la courbe d'étalonnage, ce qui peut être détecté par le biais de la comparaison de la pente de la courbe d'étalonnage avec celle de la courbe matrice (**LOPEZ-LOPEZ et al., 2001**).

Afin de déterminer l'influence de l'effet matrice dans l'analyse des résidus de pesticides, l'utilisation de l'outil statistique est indispensable, la détermination s'effectue en analysant la variance, en comparant les pentes des courbes étalons et courbes matrice (établies en injectant le pesticide dans la matrice pour étudier sa réponse), ces deux courbes peuvent être réalisées avec ou sans l'utilisation d'un étalon interne (**GUERRERO, 2003; FERRER et al., 2011; MOURA et al., 2011**).

Aussi, d'autres auteurs utilisent la procédure statistique ANOVA (**AHUMADA et al., 2011**) pour l'évaluation de l'effet matrice.

D'autres études évaluent ce phénomène en reportant la réponse de l'effet matrice (diminution ou accroissement de la réponse de l'analyte) (**KRUVE et al., 2009**), quant à d'autres, l'effet matrice est déterminé avec un pourcentage (**ECONOMOU et al., 2009; AHUMADA et al., 2010**).

Dans notre étude, nous avons étudié l'effet matrice en comparant les gammes étalons avec les gammes matrices (**XIN-GANG et al., 2009**), ceci a été fait par une analyse statistique effectuée à l'aide du logiciel AVA V 3.1, elle comprend la comparaison des pentes et autres critères pris en considération tels que les coefficients de corrélation et les ordonnées à l'origine.

VI.4.3.1. Cas de la tomate

Le tableau 20 comprend les critères étudiés pour l'évaluation de l'effet matrice pour le cas de la tomate, la gamme étalon utilisée est celle de la lambda-cyhalothrine avec l'étalon interne qui est la fenpropathrine.

Tableau 20: Etude de l'effet matrice pour le cas de la tomate.

Gammes	Ordonnée à l'origine	Pente	Coefficient de corrélation	Comparaison des ordonnées à l'origine	Comparaison des pentes
Gamme étalon Lambda-cyhalothrine	0,022416	0,0013	0,9646	0,295 (NS)	0,598 (NS)
Gamme matrice tomate	0,03054	0,000981	0,994934		

(NS) : non significatif

Les valeurs des deux coefficients de corrélation obtenus sont satisfaisantes (supérieures à 0,9) et rapprochées, il s'agit de 0,9646 pour la courbe étalon et de 0,994934 pour la courbe matrice tomate.

De plus, la comparaison entre les ordonnées à l'origine et entre les pentes a donné un résultat non significatif pour le risque considéré qui est la présence d'un effet matrice, par conséquent, et en considérant ces paramètres, nous constatons que la matrice tomate n'exerce pas d'effet pour la détermination des résidus de la lambda-cyhalothrine, de ce fait, la courbe étalon et la courbe matrice tomate pourront être utilisées pour le dosage des résidus de pesticides dans les échantillons de la tomate.

VI.4.3.2. Cas de la courgette

Le tableau 21 indique les paramètres pris en compte pour l'évaluation de l'effet matrice, la gamme étalon utilisée est celle de la lambda-cyhalothrine avec l'étalon interne qui est le fenthion.

Tableau 21: Etude de l'effet matrice pour le cas de la courgette.

Gammes	Ordonnée à l'origine	Pente	Coefficient de corrélation	Comparaison des ordonnées à l'origine	Comparaison des pentes
Gamme étalon Lambda-cyhalothrine	0,002052	0,002052	0,740499	0,374 (NS)	2,895 (S)
Gamme matrice courgette	0,001228	0,000042	0,95597		

(NS) : non significatif

(S) : significatif

Nous constatons après l'analyse du tableau 18 que les deux coefficients de corrélation sont divergents, il s'agit de 0,95597 pour la courbe matrice et 0,740499 pour la courbe étalon.

La comparaison effectuée entre les ordonnées à l'origine a donné un résultat non significatif contrairement à la comparaison entre les deux pentes où nous constatons que la

différence est significative (S), ceci pourrait être expliqué par l'existence d'un effet matrice, d'où la nécessité d'utiliser une courbe matrice courgette pour la quantification des résidus de pesticides dans la même matrice.

VI.4.4. Les gammes matrices

Afin d'éviter d'éventuelles interférences et les erreurs possibles dues à la présence d'un probable effet matrice, nous avons préparé des gammes matrices de la courgette (étalon interne le fenthion) ainsi que celle de la tomate (étalon interne la fenpropathrine) et cela pour le dosage des résidus de la lambda-cyhalothrine.

Tableau 22: Equations et coefficients de corrélation (R^2) des courbes matrices courgette et tomate.

Gamme matrice	Equation	R^2
Courgette	$y = 4,84E^{-05}x + 2,98E^{-04}$	0,991
Tomate	$y = 9,93E^{-04}x + 2,76E^{-02}$	0,996

VI.4.5. Etude de la linéarité

La linéarité est présentée par le coefficient de corrélation (R^2) qui résulte de la liaison entre cinq points de concentration utilisés dans l'établissement de la courbe étalon (MALHA et al., 2016).

Les coefficients de corrélation (R^2) qui apparaissent dans le tableau 22 et qui dérivent de la régression linéaire sont supérieurs à 0,99 pour le cas de la courgette et de la tomate, ceci indique la forte corrélation existante entre les concentrations et les surfaces des chromatogrammes.

Par conséquent, les courbes matrices peuvent être utilisées pour la quantification des résidus de pesticides dans la courgette et la tomate.

VI.4.6. Le rendement d'extraction

Le rendement d'extraction a été déterminé par le dosage sur GC-NPD des extractum des blancs d'échantillons dopés avant l'extraction avec la lambda-cyhalothrine et les étalons internes qui sont le fenthion pour la courgette et la fenpropathrine pour la tomate, les rendements d'extraction obtenus apparaissent dans le tableau 23.

Tableau 23: Les rendements d'extraction pour la courgette et la tomate.

Echantillons	Rendements d'extraction (%)
Courgette	118,07
Tomate	110,70

D'après le tableau 23, nous remarquons que les rendements d'extraction pour la courgette et la tomate, qui sont respectivement 118,07% et 110,70% n'excèdent pas 120%, ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par **MARTINEZ VIDAL et al., 2002** et **FENOLL et al., 2007**, l'intervalle de valeurs [70%-120%] est recommandé par **SANCO, 2013**.

VI.4.7. Les limites de détection et de quantification

Les limites de détection (LOD) démontrent la sensibilité de l'appareil d'analyse dans la quantification des résidus de pesticides et l'estimation des LMRs (**KHAN et al., 2007**).

Tableau 24: Les LMRs, la LOD et la LOQ (mg/kg) de la lambda-cyhalothrine.

Type de culture	LMRs selon ACTA, 2010 (mg/kg)	LMRs selon Codex Alimentarius (mg/kg)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Courgette	0,02	0,05		
Tomate	0,1	0,3	0,007	0,02

En examinant le tableau 24 nous constatons que les LOD et LOQ de la lambda-cyhalothrine sont inférieures aux LMRs fixées par l'**ACTA, 2014** et le **Codex Alimentarius 2014** pour la courgette et la tomate.

Afin de réussir l'analyse et avoir une bonne interprétation, les LOQs doivent être inférieures aux LMRs ($LOQ \leq LMR$) (SANCO, 2013) de la lambda-cyhalothrine fixée par le Codex Alimentarius pour la courgette et la tomate.

Dans notre cas, les LOQs sont bien inférieures aux LMRs égales à 0,05 mg/kg pour la courgette et la tomate.

Les basses LODs et LOQs sont jugées acceptables selon SANCO/12571/2013 (SANCO, 2013) et indiquent que la méthode choisie pour la détection et la quantification des résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette et la tomate est sensible et aussi elle possède un pouvoir de détection et de quantification des éléments de faibles teneurs.

Aussi les valeurs de LODs et LOQs témoignent sur l'efficacité et la technicité de la GC-NPD dans l'analyse des résidus de lambda-cyhalothrine dans la courgette et la tomate.

VI.4.8. Quantification des résidus de la lambda-cyhalothrine dans les échantillons

Pour une meilleure compréhension du comportement des résidus de pesticides, une étude de la cinétique et de la dissipation s'avère nécessaire pour examiner la pertinence de l'application des pesticides (LU et *al.*, 2014).

La cinétique de dégradation de la lambda-cyhalothrine a été étudiée en projetant la concentration des résidus extraits des échantillons dans un intervalle de temps déterminé correspondant aux jours de prélèvement.

L'intervalle de temps choisi pour l'application des traitements ainsi que pour le prélèvement des échantillons correspond au DAR qui est égale à trois jours pour la courgette et à sept jours pour la tomate.

VI.4.8.1. Quantification des résidus de lambda-cyhalothrine dans la courgette

Les échantillons de courgette prélevés à J3, J6 et J11 sont respectivement échantillon J3, échantillon J6 et échantillon J11. Les résultats concernant la teneur en résidus de la lambda-cyhalothrine dans les échantillons de courgette apparaissent dans le tableau 25.

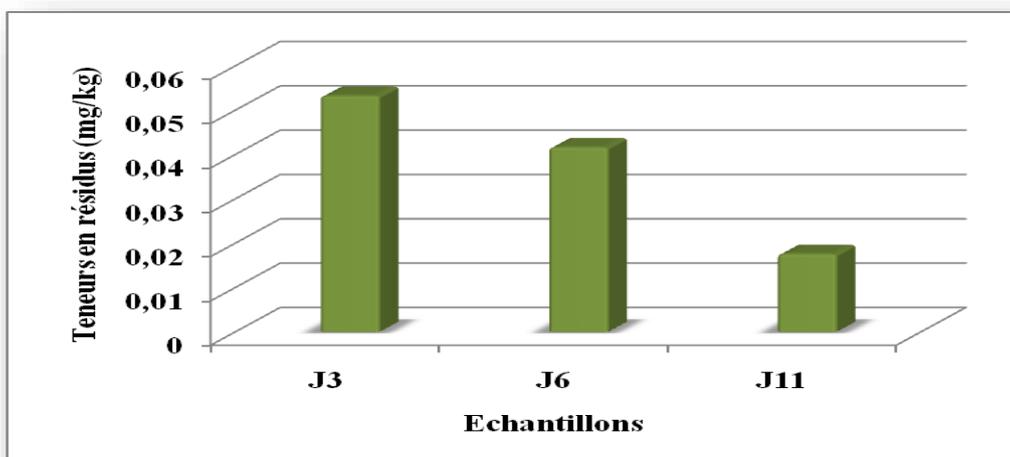
Tableau 25: Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette.

Echantillons	Teneurs en résidus (mg/kg)
Echantillon J3	0,053
Echantillon J6	0,041
Echantillon J11	0,017

D'après le tableau ci dessus, nous remarquons une diminution de la teneur en résidus qui est passée de 0,053 mg/kg dans l'échantillon J3, donc après 3 jours du premier traitement à 0,041 mg/kg dans l'échantillon J6, la teneur en résidu à donc baissé de 22,64% en trois jours, puis elle a continué à baisser pour atteindre 0,017 mg/kg dans l'échantillon J11, ce qui correspond à une baisse de 67,92% par rapport à la teneur initiale mesurée à J3.

Par ailleurs, on constate qu'en plus de la baisse qui a caractérisé les résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette, ces teneurs en résidus à J6 et J11 restent inférieures à la LMR fixée par le Codex Alimentarius et qui est égale à 0,05 mg/kg .

Cette cinétique des résidus (**Figure 32**) caractérisée par la baisse de leurs teneurs a été enregistrée malgré l'apport d'autres traitements avec la lambda-cyhalothrine au troisième et au sixième jours, ceci pourrait être expliqué par le respect du DAR préconisé pour la courgette et qui est égale à 3 jours, aussi, la diminution de la teneur en résidus observée durant les différents jours de prélèvement (après 3 jours de traitement) pourrait être due à la croissance du produit maraicher qui est responsable de la dilution du pesticide dans le fruit et donc la diminution de sa teneur.

**Figure 32:** Teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette.

Il existe également plusieurs facteurs responsables du déclin de la teneur en résidus de pesticides tels que : les caractéristiques de la matière active elle-même, la stabilité du pesticide ou sa volatilité, sa transformation en métabolites, tous paramètres pourront expliquer le déclin de la teneur en lambda-cyhalothrine dans la courgette (ISENRING et al., 2006 ; BRADY et al., 2006 ; MALHAT et al., 2013).

Par ailleurs, la dynamique des résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette a été caractérisé par un déclin durant toute la période de prélèvement (Figure 32) et ce malgré l'apport d'autres traitements, cette dissipation pourrait être expliqué par le respect du nombre de jours préconisés avant multiplication des traitements et avant la récolte, qui est égale à trois jours, ce résultat pourrait nous mener à conclure que la durée de 3 jours est suffisante pour la dissipation de la lambda-cyhalothrine pour le cas de courgette, cependant, ces résultats nécessitent plus d'investigation.

En outre, la teneur en résidus de la lambda-cyhalothrine quantifiée pour l'échantillon J3 est légèrement supérieure à la LMR fixée par le Codex Alimentarius.

VI.4.8.2. Quantification des résidus de lambda-cyhalothrine dans la tomate

Les échantillons de tomate prélevés à J7, J14 et J21 correspondent respectivement à échantillon J7, échantillon J14 et échantillon J21, les résultats obtenus concernant les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate apparaissent dans le tableau 26.

Tableau 26: Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate.

Echantillons	Teneurs en résidus (mg/kg)
Echantillon J7	0,038
Echantillon J14	0,128
Echantillon J21	0,115

Les résultats du tableau 26 montrent une évolution de la teneur en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate, elle est passée de 0,038 mg/kg dans l'échantillon J7 à 0,128 mg/kg dans l'échantillon J14 donc 7 jours après le deuxième traitement, ceci a été observé malgré le respect du DAR qui est égale à 7 jours.

Cette augmentation de la teneur (**Figure 33**) pourrait être expliquée par l'insuffisance de l'intervalle de temps fixé à 7 jours, donc ce nombre de jours n'a pas permis la dissémination des deux premiers traitements apportés (J0 et J7) la raison qui a permis l'accumulation des résidus de la lambda-cyhalothrine par la tomate au lieu de leur diminution.

Malgré un intervalle de temps (DAR) égale à 7 jours et supérieur à celui de la courgette (égale à 3 jours), nous constatons que la tomate s'est comportée différemment par rapport à la courgette et sous les mêmes conditions, il existe donc d'autres facteurs intervenant dans la dissipation des résidus de pesticides dans les produits maraichers.

Cette constatation pourrait être expliquée d'abord par la nature du produit maraichers, il est à noter que l'espèce étudiée joue un rôle important dans le comportement vis-à-vis des résidus de pesticides, dans le cas de la tomate, le facteur de la croissance du produit n'a pas influencé la teneur en résidus de pesticide, ceci nous a conduit à expliquer ce comportement par d'autres raisons notamment la nature de l'espèce qui joue un rôle très important, la structure de la cuticule et les conditions qui règnent autour du plant (**KHAY et al., 2008 ; MALHAT et al., 2016**).

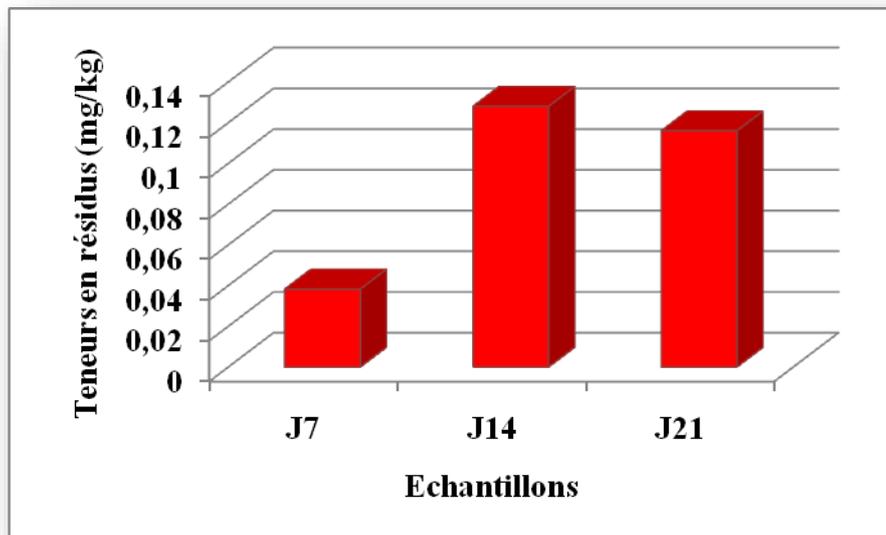


Figure 33: Teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate.

Malgré l'effet cumulatif constaté à J14, la teneur en résidus dans l'échantillon J14 reste inférieure à la LMR fixée par le Codex Alimentarius pour la tomate.

Nous constatons également que l'évolution de la teneur en résidus a été suivie d'une diminution (**Figure 33**), pour atteindre 0,115 mg/kg dans l'échantillon J21 et qui correspond

au dernier jour du prélèvement et cela malgré l'ajout d'un autre traitement au quatorzième jour, donc l'effet cumulatif n'a pas été observé durant cette période, par contre la LMR fixée par l'ACTA a été légèrement dépassée au vingt et unième jour.

VI.4.9. Conclusion

Dans cette partie de la thèse, nous avons cherché à doser les résidus du pyréthrianoïde de synthèse (lambda-cyhalothrine) par GC-NPD, qui a été appliqué de façon répétitive, sur les produits maraîchers qui sont la courgette et tomate, au niveau d'une station où les bonnes pratiques agricoles sont respectées, nous avons également cherché à élaborer la cinétique de cette matière active au cours d'une période déterminée.

Concernant l'optimisation de la méthode de dosage, l'effet matrice observé pour la courgette nous permet de supposer qu'il est dû à l'utilisation d'un étalon interne d'une famille chimique différente que la molécule à doser, ce qui pourrait mettre en évidence cette interprétation, est l'absence de cet effet matrice dans la tomate où un standard analytique interne appartenant aux pyréthrianoïdes de synthèse a été utilisé. Or cette interprétation s'ajoute la différence de comportement de la courgette et de la tomate étudiés vis-à-vis les résidus de la lambda-cyhalothrine.

L'élaboration des gammes matrices et l'utilisation de leurs courbes au lieu de celles des gammes étalons nous a permis d'avoir des coefficients de corrélation (R^2) satisfaisants et par la suite, de doser les résidus de la lambda-cyhalothrine dans les matrices de courgette et de tomate.

Les basses limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) trouvées et qui sont inférieures aux LMRs, renseignent sur la sélectivité et la sensibilité de la GC-NPD pour le dosage des résidus de la lambda-cyhalothrine. Quant aux rendements d'extraction, ils sont aussi satisfaisants et témoignent sur l'efficacité de la méthode choisie pour le dosage des résidus de la lambda-cyhalothrine par GC-NPD.

Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dosées à différents temps d'échantillonnage, restent tout de même inférieurs aux LMRs préconisées par le **Codex Alimentarius** et l'ACTA, prouvant ainsi la dégradation de cette matière active dans les échantillons de courgette et de tomate.

L'application répétitive des traitements par la lambda-cyhalothrine, nous a permis de constater que les échantillons de courgette n'enregistrent pas de cumul de cette molécule, contrairement aux échantillons de tomate qui présentent un effet cumulatif apparent durant les

deux premiers jours de prélèvement et cela malgré le prolongement du DAR préconisé à 7 jours, cette augmentation de la teneur en résidus a été suivie d'une diminution de celle-ci ce qui a été constaté au dernier jour d'échantillonnage.

**CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES**

Les pesticides sont largement utilisés dans le monde entier pour lutter contre les insectes, les maladies et les adventices dans les cultures destinées à la consommation humaine. Ces pesticides laissent inévitablement des résidus, et il faut respecter constamment des normes strictes pour garantir la sécurité du consommateur.

Au terme de cette étude expérimentale, nous avons traité les parties suivantes :

- La première partie a été consacrée à l'enquête expérimentale qui a été menée dans plusieurs régions du pays afin de récolter le maximum d'informations concernant les produits phytosanitaires utilisés et les différentes pratiques et comportements des agriculteurs, ceci a été dans le but d'identifier les pesticides sur lesquels l'étude sera menée ;
- Après identification des molécules, nous les avons déterminé et dosé par le biais de la GC/MS afin de les quantifier ;
- La méthode d'analyse a permis d'obtenir de bon coefficients de corrélation et aussi de faibles limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) témoignant ainsi la précision de la GC/MS dans la détection et le dosage des éléments traces ;
- Sur les 9 pesticides fixés, 5 ont été détectés au niveau de la région de Douaouda contre 3 au niveau de la région de Boudouaou ;
- Les teneurs en pesticides sur la tomate restent bien inférieurs au LMR fixées par les normes internationales (FAO, Codex Alimentarius) ;
- La deuxième partie de la thèse a été consacrée à l'étude de l'évolution des teneurs de la lambda-cyhalothrine à travers le temps et après plusieurs traitements apportés à la courgette et à la tomate au niveau d'une station de bonnes pratiques agricoles (BPA);
- L'effet matrice a été compensé par l'utilisation de courbes matrice afin de doser la molécule avec justesse et précision ;
- L'application répétitive des traitements par la lambda-cyhalothrine, nous a permis de constater que les échantillons de courgette n'enregistrent pas de cumul de cette molécule, contrairement aux échantillons de tomate qui présentent un effet cumulatif apparent durant les deux premiers jours de prélèvement et cela malgré le prolongement du DAR préconisé à 7 jours, cette augmentation de la teneur en résidus a été suivie d'une diminution de celle-ci ce qui a été constaté au dernier jour d'échantillonnage

Si une étude plus approfondie doit être reprise, nous suggérons d'augmenter le nombre de pesticides à analyser et de diversifier les familles chimiques pour cibler un plus grand nombre de molécules, afin de mieux refléter la réalité d'utilisation des produits phytosanitaires en Algérie, et aussi pour pouvoir fixer les DARs et les LMRs qui nous sont

adaptés, au lieu d'avoir recours à ceux fixés par l'ACTA et le **Codex Alimentarius** qui ont été mis en place sous des conditions différentes par rapport aux nôtres.

Il serait également intéressant de diversifier voir d'étendre la gamme de fruits et légumes utilisée pour mieux ressortir les différents comportements des cultures traitées avec les matières actives à étudier.

Notre travail est une contribution à l'étude des résidus de pesticides dans les cultures maraichères, notamment la tomate, il serait aussi une première étape pour la fixation de nos propres normes.

Il est nécessaire d'accorder une importante priorité pour le développement de stratégies en vue de réduire l'utilisation des pesticides sur les fruits et légumes, à travers la vulgarisation, la formation des agriculteurs sur les techniques innovantes en vue de réduire l'apport de traitements, et aussi promouvoir les alternatives de la lutte chimique (la lutte biologique, la lutte intégrée...).

Il est également important de mettre en place des structures de réglementation et de veille par rapport à l'utilisation de produits phytosanitaires à travers le renforcement des textes légaux et des lois pour mettre fin aux dépassements et encourager les agriculteurs à utiliser et respecter les BPA notamment les doses d'utilisation ainsi que les délais avant récolte (DAR), ces pratiques seront importantes pour la préservation de la santé publique des risques de pesticides.

Les consommateurs jouent aussi un rôle majeur, à travers leur prise de conscience vis-à-vis la contamination par les résidus de pesticides à travers des gestes simples qui relèvent du quotidien mais qui possèdent une grande importance dans la préservation de la santé des dangers de ces produits chimiques, la contamination par les pesticides pourrait être réduite par plusieurs pratiques courantes telles que : le lavage et l'épluchage surtout pour les produits agricoles qui se consomment frais, et la cuisson.

Plusieurs auteurs ont démontré que ces gestes simples réduisent le risque d'ingestion des résidus de pesticides contenus dans les fruits et légumes (**KEIKOTLHAILE et al., 2010 ; SHABEER et al., 2015**).

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

1. **AARDEMA H., MEERTENS J.H., LIGTENBERG J.J., PETERS-POLMAN O.M., TULLEKEN J.E., ZIJLSTRA J.G.,** 2008. Organophosphorus pesticide poisoning: cases and developments. *Neth J Med*, n. 66, pp.149-153.
2. **ABHAUER J.,** 1990. Pesticide residues-Determination and evaluation in food and environment. In: **JAWICH D.** Etude de la toxicité de pesticides vis-à-vis de deux genres de levures: Approche cinétique et moléculaire. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse ,134p.
3. **ACTA,** 2010. Index Phytosanitaire ACTA 2005. France, Association de Coordination, 820p.
4. **AFSSE,** 2005. Evaluation des risques pour la santé humaine liés à une exposition au fipronil, dépôt légal, 152p.
5. **AKOTO O., ANDOH H., DARKO G., ESHUN K., OSEI-FOSU P.,** 2013. Health risk assessment of pesticides residue in maize and cowpea from Ejura, Ghana. *Chemosphere*, n. 92, vol. 1, pp. 67-73.
6. **APRIFEL,** 2004. Pesticides, risqué et sécurité alimentaire. TPLSA, 216p.
7. **ARIAS L.A., BOJACA C.R., AHUMADA D.A., SCHREVEENS E.,** 2014. Monitoring of pesticide residues in tomato marketed in Bogota, Colombia. *Food Control*, n. 35, pp. 213-217.
8. **ARMAND R.,** 1999. Guide pour le calcul prévisionnel des quantités des résidus des pesticides apportées par l'alimentation, dépôt légal, D/253715.
9. **BACI L.,** 1993. Les contraintes au développement du secteur des fruits et légumes en Algérie : Faiblesse des rendements et opacité des marchés. *CIHEAM-Options méditerranéennes, sér. B.*, n. 14, pp. 265-277.
10. **BAKIRCI G.T., ACAY D.B.Y., BAKIRCI F., OTLES S.,** 2014. Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey. *Food Chemistry*, n. 160, pp. 379-392.
11. **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*, n. 157, vol. 5, pp. 409-414.
12. **BALDI I., CORDIER S., COUMOUL X., ELBAZ A., GAMET-PAYRASTRE L., LEBAILLY P.,** 2013. Pesticides, effets sur la santé. Expertise collective. Synthèse et recommandations.

13. **BARBERA C.**, 1989. Pesticidas Agrícolas. In : **EL MRABET K.**, 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 par extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse de Doctorat, Université PIERRE ET MARIE Curie Paris, France, 292p.
14. **BASKARAN S., KOOKANA R.S., NAIDU R.**, 2003. Contrasting behaviour of chlorpyrifos and its primary metabolite, TCP (3,5,6-trichloro-2- pyridinol), with depth in soil profiles. *Aust J Soil Res* , n. 41, pp.749-760.
15. **BATSCH D.**, 2011. L'impact des pesticides sur la santé humaine. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy, 165p.
16. **BAZZI L, ERRAMI M, SALGHI R, HORMATALLAH A, ZARROUK A, ZARROUK H, BELKHEIR H**, 2013. Analyse des Residus de Pesticides sur Pêches et Nectarines de la Region de Souss (Analysis of Pesticide Residues in Peaches and Nectarines in Region de Souss). *J. Mater. Environ. Sci.*, n. 4, vol. 1, pp. 159-164.
17. **BENZINE M.**, 2006. Les pesticides, toxicité, résidus et analyse. *Les technologies de laboratoire*, pp. 18-23.
18. **BERRADA H., JUAN C., FONT G.**, 2010. Multiresidue analysis of pesticides in pollen by pressurized liquid extraction and gas chromatography mass spectrometry. *Toxicology Letters*, n. 196, pp. 343.
19. **BIDLEMAN F.F., MUIR D.G.C.**, 1993. In : **EL MRABET K.**, 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 par extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse de Doctorat, Université PIERRE ET MARIE Curie Paris, France, 292p.
20. **BLASCO C., FONT G., MANES J., PICO Y.**, 2005. Screening and evaluation of fruit samples for four pesticide residues. *Journal of AOAC International*, vol. 88, n. 3, pp. 847-853.
21. **BOLAND J., KOOMEN J., VAN LIDTH J., JEUDE D.E., OUDEJEAN J.**, 2004. Les pesticides, composition, utilisation et risques, edition Agrodock, 320p.
22. **BOUCHAIB B., FEKHAOUI M., EL ABIDI A., IDRISSE L., LECORRE P.**, 2007. Résidus de pesticides organochlorés chez les bivalves et les poissons de la lagune de Moulay Bouselham (Maroc). *Afrique SCIENCE*, vol. 1, n.3, pp. 146 – 168.

23. **BOULDIN J.L., FARRIS J.L., MOORE M.T., SMITH JR. S., COOPER C.M.**, 2006. Hydroponic uptake of atrazine and lambda-cyhalothrin in *Juncus effusus* and *Ludwigia peploides*. *Chemosphere*, n.65, pp.1049-1057.
24. **BRADY J.A., WALLENDER W.W., WERNER I., FARD B.M., ZALOM F.G., OLIVER M.N., WILSON B.W., MATA M.M., HENDERSON J.D., DEANOVIC L.A., UPADHAYA S.**, 2006. Pesticide runoff from orchard floors in Davis, California, USA: a comparative analysis of diazinon and esfenvalerate. In : **MALHAT F., LOUTFY N.M., AHMED M.T.**, 2016. Dissipation pattern and risk assessment of the synthetic pyrethroid Lambdacyhalothrin applied on tomatoes under dryland conditions, a case study. *International Journal of Food Contamination* , n.3, pp. 3-8.
25. **CALVET R., BARRIUSSO E., BEDOS C., BENOIT, CHARNAY M., P., COQUET P.**, 2005. Les pesticides dans le sol : Conséquences agronomiques et environnementales. In : **SAIBA A.** Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach.102p.
26. **CAPKIN E., ALTINOKI KARAHAN S.**, 2006. Water quality and Fish size affect toxicity of endosulfan, an organochlorine pesticide, to rainbow trout. *Chemosphere*, vol. 64, pp.1793-1800
27. **CHENG H.H.**, 1990. Pesticides in soil environment. An overview : Process, impacts and modelling. In : **EL MRABET K.**, 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 par extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse de Doctorat, Université PIERRE ET MARIE Curie Paris, France, 292p.
28. **CHERIN P., VORONSK E., FRAOUCENE N., DE JAEGER C.**, 2012. Toxicité aiguë des pesticides chez l'homme. *Médecine et Longévité*, n.4, pp. 68-74.
29. **CHIRON S., VALVERDE A., FERNANDEZ-ALBA A.R., BARCELO D.**, 1995. Automated sample preparation for monitoring ground water pollution by carbamate insecticides and their transformation products. *Journal. Assoc. Off. Anal. Chem*, n. 78, pp. 1346.
30. **CHOUGAR S.**, 2011. Bioécologie de la mineuse de la tomate *Tuta absoluta* (MEYRICK, 1917) (Lepidoptera : Gelechiidae) sur trois variétés de tomate sous serre (Zahra, Dawson et Tavira) dans la wilaya de Tizi Ouzou. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mameri, Tizi Ouzou, 98p.

31. **CHOWDHURY M.A.Z., FAKHRUDDIN A.N.M., NAZRUL ISLAM M., MONIRUZZAMAN M., GAN S. H., KHORSHEED ALAM M.,** 2013. Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography-mass spectrometry. *Food Control*, n. 34, pp. 457-465.
32. **CIRC,** 2003. World cancer report. In: **ERRAMI M.** Devenir atmosphérique de bupirimate et transfert de ses métabolites (les diazines) dans l'atmosphère, sa dissipation dans les fruits de tomate et sa dégradation électrochimique. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 212p.
33. **CLEMENTI M., TIBONI G.M., CAUSIN R., LA ROCCA C., MARANGHI F., RAFFAGNATO F., TENCONI R.,** 2008. Pesticides and fertility: an epidemiological study in Northeast Italy and review of the literature. *Reproductive Toxicology*, n. 26, pp. 13-18.
34. **CLUZEAU S., PATERNELLE C.,** 1999. Index phytosanitaire. France, Acta Association de Coordination Technique Agricole, 575p.
35. **CLUZEAU S., PATUNELLE M. C., LHOUTELLIER C.,** 2000. Index phytosanitaire, Association de coordination Technique Agricole, Paris, ACTA, 644 p.
36. **COSTA L.G., GIORDANO G., GUIZZETTI M., VITALONE A.,** 2008. Neurotoxicity of pesticides: a brief Review, *Frontiers in Bioscience*, n. 13, pp. 1240.
37. **DEBBAB M.,** 2014. Contribution à l'étude de résidus d'une formulation de cyperméthrine dans certains légumes et leur effet sur l'activité Antioxydante de ces denrées. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat, 154p.
38. **DE JAEGER C., VORONSKAA E., FRAUCENEA N., CHERIN P.,** 2012. Exposition chronique aux pesticides, santé et longévité. Rôle de notre alimentation. *Médecine et longévité*, n. 4, pp. 75-92.
39. **DERACHE R.,** 1986. Toxicologie et sécurité des aliments. Techniques et documentation, Paris, Lavoisier, pp. 105-126.
40. **DOMINGUEZ A.M., PLACENCIA F., CERECEDA F., FADIC X., QUIROZ W.,** 2014. Analysis of tomato matrix effect in pesticide residue quantification through QuEChERS and single quadrupole GC/MS. *Chilean Journal of Agricultural Research*, n.2, vol.74, pp.148-156.
41. **DONKOR A., OSEI-FOSU P., NYARKO S., KINGSFORD-ADABOH R., DUBEY B., ASANTE I.,** 2015. Validation of QuEChERS method for the determination of 36 pesticide residues in fruits and vegetables from Ghana, using gas chromatography with

- electron capture and pulsed flame photometric detectors. *J Environ Sci Heal B*. n. 50, pp.560-570.
42. **ECONOMOU A., H. BOTITSI S. A., TSIPI D.**, 2009. Determination of multi-class pesticides in wines by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.*, n. 1216, pp.5856-5867.
43. **EL AZZOUZI E.H.**, 2013. Processus Physico-chimiques d'Élimination des pesticides dans l'environnement : Cas de l'Imazéthapyr. Thèse de Doctorat, Université Mohamed V, Agdal, Maroc, 108p.
44. **EL MOUDEN I.O.**, 2010. Quantification des résidus de pesticide sur la tomate et le poivron et l'étude de la dégradation de difenoconazole sous l'effet de photo-oxydants atmosphériques à l'interface solide /gaz. Thèse de Doctorat, ENSA d'Agadir, Maroc, 143p.
45. **EL MRABET K.**, 2009. 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 par extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse de Doctorat, Université PIERRE ET MARIE CURIE, Paris, France, 292p.
46. **ERRAMI M.**, 2012. Devenir atmosphérique de bupirimate et transfert de ses métabolites (les diazines) dans l'atmosphère, sa dissipation dans les fruits de tomate et sa dégradation électrochimique. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 212p.
47. **FAO**, 2006. Comprendre le Codex Alimentarius. Programme mixte FAO/OMS sur les normes alimentaires. In : **ERRAMI M.** Devenir atmosphérique de bupirimate et transfert de ses métabolites (les diazines) dans l'atmosphère, sa dissipation dans les fruits de tomate et sa dégradation électrochimique. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 212p.
48. **FAOSTAT**, 2016. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP> , 03/09/2016
49. **FAO/OMS**, 1998. Codex Alimentarius, Residuos de Plaguicidas en Alimentos, Límites Máximos de Residuo ,Roma, 47p.
50. **FALQUI-CAO C., WANG Z., URRUTY L., POMMIER J.J., MONTURY M.**, 2001. Focused microwave assistance for extracting some pesticide residues from strawberries into water before their determination by SPME/HPLC/DAD. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, n. 49, vol.11, pp. 5092-5097.

51. **FENIK J., TANKIEWICZ M., BIZIUK M.,** 2011. Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 30, n. 6, pp.814-826.
52. **FENOLL J., HELLIN P., LOPEZ J., GONZALEZ A., FLORES P.,** 2007. Simplified multiresidue method for determination of pesticide residues in lettuce by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Anal. Bioanal. Chem.*, n. 389, pp. 643-651.
53. **FERRER C. A., LOZANO A., AGÜERA A. J., FERNANDEZ A.R.,**2011. Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables. *Journal of Chromatography A*, n. 1218, pp.7634-7639.
54. **FERNANDEZ M., PICO Y., MANES J.,** 2001. Comparison of gas and liquid chromatography coupled to mass spectrometry for the residue analysis of pesticides in oranges. *Chromatographia*, n.54, pp. 302-308.
55. **FIALKOV A.B., STEINER U, LEHOTAY S.J., AMIRAV A.,** 2007. Sensitivity and noise in GC-MS: Achieving low limits of detection for difficult analytes. *International Journal of Mass Spectrometry*, n. 260, pp.31-48.
56. **FLORENCE, C., PHILIPPE, L., MAGALIE, L.J.,** 2015. Organochlorine (chlordecone) uptake by rootvegetables. *Chemosphere*, n. 118, pp. 96–102.
57. **FOURNIER J.,** 1988, Chimie des pesticides, Cultures et Techniques, Nantes, 200p.
58. **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*, n. 50, pp. 441-448.
59. **GARCIA F. P., CORTES ASCENCIO S.Y., OYARZUN J.C.G., HERNANDEZ C.A., ALAVARADO P.V.,** 2012. Pesticides: classification, uses and toxicity. Measures of exposure and genotoxic risks. *Journal of Research in Environmental Science and Toxicology*, vol. 1, n.11, pp. 279-293.
60. **GUERRERO, J.A.,** 2003. Estudio de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas en áreas específicas de Colombia. In. **DOMINGUEZ A.M., PLACENCIA F., CERECEDA F., FADIC X., QUIROZ W.,** 2014. Analysis of tomato matrix effect in pesticide residue quantification through QuEChERS and single quadrupole GC/MS. *Chilean Journal of Agricultural Research*, n.2, vol.74, pp.148-156.
61. **GONZALEZ-RODRIGUEZ R.M., RIAL-OTERO R., CANCHO-GRANDE B., SIMAL-GANDARA J.,** 2008. Occurrence of fungicide and insecticide residues in trade samples of leafy vegetables. *Food Chemistry*, n. 107, pp.1342-1347.

62. **HEM L., PARK J., SHIM J.,** 2010. Residual Analysis of Insecticides (Lambdacyhalothrin, Lufenuron, Thiamethoxam and Clothianidin) in Pomegranate Using GC- μ -ECD or HPLC-UV. *Korean J Environ Agric.* n.29, vol.3, pp.257-265.
63. **HANSEN S.R.,** 2006. Pyrethrins and pyrethroid. In: **DELHAYE D.** Effets indésirables et intoxications dus à l'utilisation de médicaments à base de perméthrine chez le chat: Etude épidémiologique. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 151p.
64. **HERNANDEZ F., POZO O.J., SANCHO J.V., BIJLSLMA L., BARREDA M., PITARCH E.,** 2006. Multiresidue liquid chromatography tandem mass spectrometry determination of 52 non gas chromatography-amenable pesticides and metabolites in different food commodities. *J. Chrom. A.,* n. 1109, pp. 242-252.
65. **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,* n. 1154, vol. 3, pp.1-2.
66. **HJORTH K., JOHANSEN K., HOLEN B., ANDERSSON A., CHRISTENSEN H.B., SIIVINEN K., TOOME M.,** 2011. Pesticide residues in fruits and vegetables from South America : A Nordic project. *Food Control,* n.22, pp. 1701-1706.
67. **HOFFMANN E.D., CHARRETTE J., STROOBANT V.,** 1999. Spectrométrie de masse, cours et exercices corrigés, Paris, Dunod, pp. 159-149.
68. **HUMBERT L.,** 2010. Extraction en phase solide (SPE) : théorie et applications. *Ann. Toxicol. Anal.,* n. 22, vol. 2, pp.61-68
69. **INDEX ALGERIENS DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES,** 2015. Algérie, Direction de la Protection des Végétaux et des Contrôles Techniques.
70. **ISENRING R., MADELEY J. P.,** 2006. Unacceptable Health Risks for Users. In. **MALHAT F., LOUTFY N.M., AHMED M.T.,** 2016. Dissipation pattern and risk assessment of the synthetic pyrethroid Lambdacyhalothrin applied on tomatoes under dryland conditions, a case study. *International Journal of Food Contamination ,* n.3, pp. 3-8.
71. **JAWICH D.,** 2006. Etude de la toxicité de pesticides vis-à-vis de deux genres de levures: Approche cinétique et moléculaire. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse ,134p.
72. **JI J., DENG C.H., ZHANG H.Q., WU Y.Y., ZHANG X.M.,** 2007. In : **ZHANG L., LIU S., CUI X., PAN C., ZHANG A., CHEN F.** A review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in foods. *Cent. Eur. J. Chem.,* n. 10, vol. 3, pp. 900-925.

73. **JUC L.**, 2008. Etude des risques liés à l'utilisation des pesticides organochlores et impact sur l'environnement et la santé humaine. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 184p.
74. **KAUR R., KAUR S., LATA M.**, 2011. Evaluation of DNA damage in agricultural workers exposed to pesticides using single cell gel electrophoresis (comet) assay. *Indian J Hum Genet*, n.17, pp.179-87.
75. **KEIKOTLHAILE B.M., SPANOGHE P., STEURBAUT W.**, 2010. Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach. *Food Chem. Toxicol.*, n.48, pp.1-6.
76. **KELLEY J.R., DUGGAN J.M.**, 2003. Gastric cancer epidemiology and risk factors. *Journal of Clinical Epidemiology*, n. 56, pp.9.
77. **KERSANTE A.**, 2003. Rôle régulateur de la macrofaune lombricienne dans la dynamique de l'herbicide atrazine en sol cultivé tempéré. In : **SAIBA A.** Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach.102p.
78. **KHAN S.M., KOUR G.**, 2007. Subacute oral toxicity of chlorpyrifos and protective effect of green tea extract. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, n. 89, pp. 118-123.
79. **KHAY S., CHOI J., ABD E.A.M.**, 2008. Dissipation behavior of lufenuron, benzoyphenylurea insecticide, in/on Chinese cabbage applied by foliar spraying under greenhouse condition. *Bull Environ Contam Toxicol*, n. 81, pp.369-372.
80. **KIMM L., HOOK G.L., SMITH P.A.**, 2002. Application of headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for detection of the chemical warfare agent bis (2-chloroethyl) sulfide in soil. *J. Chromatogr. A.*, n. 971, pp. 185-191.
81. **KREMLIN R.**, 1982. Plaguicidas modernos y su acción bioquímica. In : **EL MRABET K.**, 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 par extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse de Doctorat, Université PIERRE ET MARIE Curie Paris, France, 292p.
82. **KRUVE A., LEITO I., HERODES K.**, 2008. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid. *Journal of Chromatography A*, n. 1187, pp.58-66.
83. **KUMARI B., MADAN V.K., KUMAR R., KATHPAL T.S.**, 2001. Monitoring of seasonal vegetables for pesticide residues. *Environmental Monitoring and Assessment*, n. 74, pp. 263-265.

84. **KWON H., LEHOTAY S.J., GEIS-ASTEGGIANTE L.**, 2012. Variability of matrix effects in liquid and gas chromatography–mass spectrometry analysis of pesticide residues after QuEChERS sample preparation of different food crops. *Journal of Chromatography A*, n.1270, pp.235- 245.
85. **LAMBROPOULOU D.A., ALBANIS T.A.**, 2007. Methods of sample preparation for determination of pesticide residues in food matrices by chromatography–mass spectrometry-based techniques: a review. *Anal. Bioanal. Chem.*, n.389, pp. 1663–1683.
86. **LEHOTAY S.J.**, 1997. Supercritical fluid extraction of pesticides in foods. *Journal of Chromatography A*, n. 785, pp. 900-925.
87. **LEHOTAY S.J.**, 2001. Determination of pesticide residues in nonfatty foods by supercritical fluid extraction and gas chromatography/mass spectrometry: collaborative study. *J. AOAC Int.*, n.83, pp. 680–697.
88. **LEHOTAY S.J., HASJLOVA J.**, 2002. Application of gas chromatography in food analysis. *Trends in Anal. Chem.*, n. 21, pp. 686-697.
89. **LEHOTAY S. J., HIEMSTRA M., VAN BODEGRAVEN P., DE KOK A.**, 2005. Validation of a fast and easy method for the determination of more than 200 pesticide residues in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *J. AOAC Int.*, n. 88, pp. 595-614.
90. **LEHOTAY S.J., HIEMSTR M., VAN BODEGRAVEN P., DE KOK A.**, 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.* n. 88, pp. 595–614.
91. **LEHOTAY J.S.**, 2009. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe Approach for Determining Pesticide Residues. *Methods in Biotechnology, Pesticide Protocols*, Humana Press Inc., Totowa, NJ., pp. 239-259.
92. **LEHOTAY S.J., AE SON K., KWON H., KOESUKWIWAT U., FU W., MASTOVSKA K.**, 2010. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *Journal of Chromatography A* , n. 1217, pp. 2548-2560.
93. **LEHOTAY S.J.**, 2011. QuEChERS sample preparation approach for mass spectrometric analysis of pesticide residues in foods. *Methods Mol. Biol.*, n.747, p.66.
94. **LOPEZ-FERIA S., CARDENAS S., VALCARCEL M.**, 2009. One step carbon nanotubes-based solid-phase extraction for the gas chromatographic-mass spectrometric multiclass pesticide control in virgin olive oils. *J. Chromatogr. A.*, n. 1216, p. 7346.

95. **LOZOWICKA B., ABZEITOVA E., SAGITOV A., KACZYNSKI P., TOLEUBAYEV K., LI A.,** 2015. Studies of pesticide residues in tomatoes and cucumbers from Kazakhstan and the associated health risks. *Environ Monit Assess*, n. 609, pp.1-19.
96. **LU M.X., JIANG W.W., WANG J.L., JIAN Q., SHEN Y.,** 2014. Persistence and Dissipation of Chlorpyrifos in Brassica Chinensis, Lettuce, Celery, Asparagus Lettuce, Eggplant, and Pepper in a Greenhouse. In: **MALHAT F., LOUTFY N.M., AHMED M.T.,** 2016. Dissipation pattern and risk assessment of the synthetic pyrethroid Lambdacyhalothrin applied on tomatoes under dryland conditions, a case study. *International Journal of Food Contamination* , n.3, pp. 3-8.
97. **LUQUE DE CASTRO M.D., JIMENEZ-CARMONA M.M.,** 2000. Where is supercritical fluid extraction going?. *Trend Anal. Chem.*, n. 19, p. 223.
98. **MALHAT F., FAYZ A.E.S., LOUTFY N.M., AHMED M.T.,** 2013. Residues and dissipation of the pesticide emamectin benzoate under Egyptian field conditions: A case study. In : **MALHAT F., LOUTFY N.M., AHMED M.T.,** 2016. Dissipation pattern and risk assessment of the synthetic pyrethroid Lambdacyhalothrin applied on tomatoes under dryland conditions, a case study. *International Journal of Food Contamination* , n.3, pp. 3-8.
99. **MALHAT F., LOUTFY N.M., AHMED M.T.,** 2016. Dissipation pattern and risk assessment of the synthetic pyrethroid Lambdacyhalothrin applied on tomatoes under dryland conditions, a case study. *International Journal of Food Contamination* , n.3, pp. 3-8.
100. **MANIRAKIZA P., AKINBAMIJO O., COVACI A., PITONZO R., SCHEPENS P.,** 2003. Assessment of organochlorine pesticide residues in West African city farms: Banjul and Dakar case study. *Arch. Environmental Contamination and Toxicology*, n. 44, pp. 171-179.
101. **MARGOUM C.G.B.,** 2003. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulement dans les fossés : Caractéristiques physico-chimiques et hydrodynamiques. In : **SAIBA A.** Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach.102p.
102. **MARTIN L., JULIO L.F., BURILLO J., SANZ J., MAINAR A.M., GONZALEZ-COLOMA A.,** 2011. Comparative chemistry and insect anti feedant action of traditional

- (Clevenger and Soxhlet) and supercritical extracts (CO₂) of two cultivated wormwood (*Artemisia absinthium* L.) populations. *Ind Crops Prod.*, n. 34, pp.1615-1621.
103. **MARTINEZ VIDAL J. L., GARRIDO FRENICH A.**, 2005. Methods in Biotechnology, Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe Approach for Determining Pesticide Residues. Vol. 19, Pesticide Protocols, Humana Press Inc., Totowa, NJ., pp.239-250.
104. **MARTINEZ VIDAL J.L., ARREBOLA F.J., MATEU-SANCHEZ M.**, 2002. Multi-residue method for determination of pesticides in vegetable samples by GC-MS-MS. *Chromatographia*, n.56, pp.475-481.
105. **MENDIOLA J.A., HERRERO M., CIFUENTES A., IBANEZ E.**, 2007. Use of compressed fluids for sample preparation: food applications. *J of Chrom. A.*, n. 1152, pp. 234-246.
106. **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, Institut National Polytechnique de Toulouse, 249p.
107. **MILLAN S., SAMPEDRO M.C., UNCETA N., GOICOLEA M.A., RODRIGUEZ E., BARRIO R.J.**, 2003. Coupling solid-phase microextraction and high-performance liquid chromatography for direct and sensitive determination of halogenated fungicides in wine. *Journal of Chromatography A*, n. 995, pp. 135-142.
108. **MILIN S.**, 2012. Comparaison de deux méthodes spectrophotométriques de dosage de l'acide phosphorique. Application à des sols et des végétaux. *Le Cahier des Techniques de l'INRA*, n. 3, vol. 77, p.12.
109. **MORISSETTE S., MARTEL S.**, 2014. Contamination de l'eau par les pesticides : problématique et solutions. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire, Québec, CRAAQ, p.3.
110. **MOURA G.C.R., FREGUGLIA R.M.O., FURLANI R.P.Z., TORRES N.H., TORNISIELO V.L.**, 2011. Determination of pesticide residues in tomato using dispersive solid-phase extraction and gas chromatography/ ion trap mass spectrometry. *Journal of Brazilian Chemical Society*, n. 22, pp.1701-1708.
111. **MWANJA M., JACOBS C., MBEWE A., R., MUNYINDA N., S.**, 2017. Assessment of pesticide residue levels among locally produced fruits and vegetables in Monze district, Zambia. *International Journal of Food Contamination* , n. 4, vol. 11, p.7

112. **NAIKA S., VAN LIDT DE JEUDE J., DE GOFFAU M., HILMI M., VAN DAM B.,** 2005. Cultivation of tomato. Wageningen, Agromisa Foundation and CTA, 92p.
113. **NARAHASHI T.,** 2000. Neuroreceptors and ion channels as the basis for drug action: past, present, and future. *J Pharmacol Exp Ther*, n. 294, pp.1-26.
114. **NEGREIRA N., RODRIGUEZ I., RAMIL M., RUBI E., CELA R.,** 2009. Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, n. 638, p. 38.
115. **OLIVA A., SPIRA A., MULTIGNER L.,** 2001. Contribution of environmental factors to the risk of male infertility, *Human Reproduction*, n. 16, vol. 8, pp.1768-1776.
116. **OMS,** 1990. Public health impact of pesticides used in agriculture. In : **ERRAMI M.** Devenir atmosphérique de bupirimate et transfert de ses métabolites (les diazines) dans l'atmosphère, sa dissipation dans les fruits de tomate et sa dégradation électrochimique. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 212p.
117. **OMS/FAO COMMISSION DU CODEX ALIMENTARIUS,** 1994. Résidus de pesticides dans les denrées alimentaires, n. 2, Rome, OMS/FAO, 477p.
118. **ORP,** 2008. Observatoire des Résidus de Pesticides. In : **ERRAMI M.** Devenir atmosphérique de bupirimate et transfert de ses métabolites (les diazines) dans l'atmosphère, sa dissipation dans les fruits de tomate et sa dégradation électrochimique. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 212p.
119. **ORSB,** 2001. Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances. In: **ERRAMI M.** Devenir atmosphérique de bupirimate et transfert de ses métabolites (les diazines) dans l'atmosphère, sa dissipation dans les fruits de tomate et sa dégradation électrochimique. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 212p.
120. **OULD KANKOU M.O.S.A.,** 2004. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie : Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides. In : **SAIBA A.** Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach.102p.
121. **SANCO,** 2011. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. In. **DOMINGUEZ A.M., PLACENCIA F., CERECEDA F., FADIC X., QUIROZ W.,** 2014. Analysis of tomato matrix effect in pesticide residue quantification through QuEChERS and single quadrupole GC/MS. *Chilean Journal of Agricultural Research*, n.2, vol.74, pp.148-156.

122. **SANCO**, 2013. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for residues analysis in food and feed. In: **MALHAT F., LOUTFY N.M., AHMED M.T.**, 2016. Dissipation pattern and risk assessment of the synthetic pyrethroid Lambdacyhalothrin applied on tomatoes under dryland conditions, a case study. *International Journal of Food Contamination*, n.3, p. 3-8.
123. **SHABEER A.T.P.; KAUSHIK B., MANJUSHA J., RUSHALI G., SAGAR U., SANDIP H., DASHARATH O.**, 2015. Residue dissipation and processing factor for dimethomorph, famoxadone and cymoxanil during raisin preparation. *Food Chem.* n.170, pp.180–185.
124. **SAPOZHNIKOVA Y., BAWARDI O., SCHLENK D.**, 2004. “Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Saton Sea, California, USA”. *Chemosphere*, n. 55, pp.797-809.
125. **PAULUHN J.**, 1999. Hazard identification and risk assessment of pyrethroids in the indoor environment. *Toxicol. Lett.*, n. 107, pp. 193-202.
126. **PEARCE K.L., TRENERRY V.C., WERE S.**, 1997. In : **ZHANG L., LIU S., CUI X., PAN C., ZHANG A., CHEN F.** A review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in foods. *Cent. Eur. J. Chem.*, n. 10, vol. 3, pp. 900-925.
127. **PAYAN-RENTERIA R., GARIBAY-CHAVEZ G., RANGEL-ASCENCIO R., PRECIADO-MARTINEZ V., MUNOZ-ISLAS L., BELTRAN-MIRANDA C.**, 2012. Effect of chronic pesticide exposure in farm workers of a Mexico community. *Arch Environ Occup Health*, n. 67, pp.22-30.
128. **PENG G., HE Q., LU Y., MMEREKI D., ZHONG Z.**, 2016. Determination of organophosphorus pesticides and their major degradation product residues in food samples by HPLC-UV. *Environ Sci Pollut Res*, DOI 10.1007/s11356-016-7071-9.
129. **PERRY A.S., YAMAMOTO I., ISHAAYA I., PERRY R.Y.**, 1998. Insecticides in agriculture and environment : Retrospects and Prospects. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 261p.
130. **PETRELLI G., MANTOVANI A.**, 2002. Environmental risk factors and male fertility and reproduction, *Contraception*, n.65, p.297.
131. **PIHLSTROM T., BLOMKVIST G., FRIMAN P., PAGARD U., OSTERDAHL B.G.**, 2007. Analysis of pesticide residues in fruit and vegetables with ethyl acetate extraction using gas and liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 389, pp. 1773-1789.

132. **PIKE M. C., SPICER D.V., DAHMOUSH L.**, 1993. Estrogens, progestogens, normal breast cell proliferation, and breast cancer risk. *Epidemiologic Reviews*, n. 15, pp.17-35.
133. **PIZZUTTI I.R., DE KOK A., HIEMSTRA M., WICKERT C., PRESTES O.D.**, 2009. Method validation and comparison of acetonitrile and acetone extraction for the analysis of 169 pesticides in soya grain by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, n. 1216, vol. 21, p. 4539.
134. **RAY D.E., FORSHAW P.J.**, 2000. Pyrethroid insecticides: Poisoning syndromes, synergies, and therapy. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, n. 38, pp. 95-101.
135. **REGNAULT-ROGER C.**, 2005. Enjeux phytosanitaires pour l'agriculture et l'environnement. Tek et Doc, 1013p.
136. **REYES-PEREZ E.**, 2009. Chimie multiphasique des pesticides dans l'air: Distribution et photoréactivité. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 123p.
137. **RIAL-OTERO R., GASPAR E.M., MOURA I., CAPELO J.L.**, 2007. In : **ZHANG L., LIU S., CUI X., PAN C., ZHANG A., CHEN F.** A review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in foods. *Cent. Eur. J. Chem.*, n. 10, vol. 3, pp. 900-925.
138. **RADWAN M. A., SALAMA A. K.**, 2006. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. *Food and Chemical Toxicology*, n. 44, vol. 8, pp. 1273-1278.
139. **RIAZUDDIN, FARHANULLAH KHAN M., IQBAL S., ABBAS M.**, 2011. Determination of Multi-residue Insecticides of Organochlorine Organophosphorus, and Pyrethroids in Wheat, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, n. 87, pp. 303-306.
140. **RISSATO S.R., GALHIANE M.S., KNOLL F.R.N., APON B.M.**, 2004. Supercritical fluid extraction for pesticide multiresidue analysis in honey: determination by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection. *J. Chromatogr. A.*, n. 1048, pp. 153
141. **SABIK H., JEANNOT R., RONDEAU B.**, 2000. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. *J. Chromatogr. A.*, n. 885, p. 217.
142. **SAIBA A.**, 2006. Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach, 102p.
143. **SALGHI R., LUIS G., RUBIO C., HORMATALLAH A., BAZZI L., GUTIERREZ A.J., HARDISSON A.**, 2012. Pesticide Residues in Tomatoes from Greenhouses in Souss Massa Valley, Morocco. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, n. 88, pp. 358-361.

144. **SANTOS F.J., GALCERAN M.T.**, 2002. The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in Anal. Chem.*, n. 21, pp. 672-685.
145. **SCHREINEMACHERS D.M.**, 2003. Birth malformations and other adverse perinatal outcomes in four U.S. Wheatproducing states. *Environ. Health Perspect*, n. 111, p. 1259.
146. **SOLTANINEJAD K., FARYADI M., SARDARI F.**, 2007. Acute pesticide poisoning related deaths in Tehran during the period 2003-2004. *Journal of Forensic and Legal Medicine*, n. 14, pp. 352-354.
147. **SONG S.L., MA X.D., LI C.J.**, 2007. In : **ZHANG L., LIU S., CUI X., PAN C., ZHANG A., CHEN F.** A review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in foods. *Cent. Eur. J. Chem.*, n. 10, vol. 3, pp. 900-925.
148. **ŠTAJNBAHER D, ZUPANCIC-KRALJ L.**, 2003. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, n. 1015, pp. 185–198.
149. **STEFANI R., BUZZI M., GRAZZI R.**, 1997. Supercritical fluid extraction of pesticide residues in fortified apple matrices. *J. Chromatogr. A*, n.782, p.123.
150. **STOPPELLI I.M., DE BRITO S.A., CRESTANA S.**, 2005. Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, Sao Paulo State, Brazil. *Environment International*, n. 31, p.731.
151. **TESTUD F., GRILLET J.P.**, 2007. Produits phytosanitaires : intoxications aiguës et risques professionnels. EDKA., 432p.
152. **THERIAULT, P.A.** 2013. Pesticides et environnement : comment gérer le risque? In : **MORISSETTE S., MARTEL S.**, 2014. Contamination de l'eau par les pesticides : problématique et solutions. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire, Québec, CRAAQ, p.3.
153. **TORRES C.M., PICO Y., MANES M.**, 1996. In: **MARTINEZ VIDAL J.L., ARREBOLA F.J., MATEU-SANCHEZ M.** Multi-residue method for determination of pesticides in vegetable samples by GC-MS-MS, *Chromatographia*, n.56, pp.475-481.
154. **TRON I., PIQUET O., COHUET S.**, 2001. Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances. Rennes, Observatoire Régional de Santé de Bretagne, 88p.
155. **VAZQUEZ P., MUGHARI A., GALERA M.**, 2008. Application of solid-phase microextraction for determination of pyrethroids in groundwater using liquid chromatography with post-column photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection. In. **DOMINGUEZ A.M., PLACENCIA F., CERECEDA**

- F., FADIC X., QUIROZ W.,** 2014. Analysis of tomato matrix effect in pesticide residue quantification through QuEChERS and single quadrupole GC/MS. *Chilean Journal of Agricultural Research*, n.2, vol.74, pp.148-156.
156. **VEERAMACHANENI D.N.,** 2000. Deteriorating trends in male reproduction: idiopathic or environmental? . *Anim Reprod Sci*, n. 60, pp.121-130.
157. **VELEZ DE LA CALLE J. F., RACHOU E., LE MARTELOT M.T., DUCOT B., MULTIGNER L., THONNEAU P.F.,** 2001. Male infertility risk factors in a French military population. *Human Reproduction*, n. 16, vol. 3, pp. 481-486.
158. **WIDIANARKO K.V., VAN STRAALEN N.M.,** 1994. Environmental toxicology in South East Asia. In : **EL MRABET K.,** 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 par extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse de Doctorat, Université PIERRE ET MARIE Curie Paris, France, 292p.
159. **WILLIS G. A.,** 1993. Résidus de produits phytosanitaires dans les denrées alimentaires. *Phytoma, La défense de culture*, n. 446, pp. 130-138.
160. **WOODS A.,** 1984. Pest Control. In: **ERRAMI M.** Devenir atmosphérique de bupirimate et transfert de ses métabolites (les diazines) dans l'atmosphère, sa dissipation dans les fruits de tomate et sa dégradation électrochimique. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 212p.
161. **XIN-GANG L., FENG-SHOU D., HAO H., YONG-QUAN Z.,** 2009. Residue analysis of propionylbrassinolide in fruit and vegetables by GC-MS. *Chromatographia*, vol. 69. pp. 1-4.
162. **YANG L., ZHAO Y.H., ZHANG B.X., YANG C.H., ZHANG X.,** 2005. Isolation and characterization of a chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol degrading bacterium. *FEMS Microbiol Lett*, n. 251, pp.67-73.
163. **YANG X, ZHANG H., LIU Y., WANG J., ZHANG Y.C., DONG A.J., ZHAO H.T., SUN C.H., CUI J.,** 2011. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC–MS. *Food Chemistry*, n. 127, pp.855-865.
164. **YANG X., XU D.C., QIU J.W., ZHANG H., ZHANG Y.C., DONG A.J., MA Y., WANG J.,** 2008. Simultaneous determination of 118 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry. *Chemical Papers*, vol. 63, n. 1, p.39.

165. YANG X., ZHANG H., LIU Y., WANG J., ZHANG Y.C., DONG A.J., ZHAO H.T., SUN C.H., CUI J., 2011. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC–MS. *Food Chemistry*, n.127, pp. 855-865.
166. YE F., XIE Z., WU X., LIN X., 2006. Determination of pyrethroid pesticides residues in vegetables by pressurized capillary electrochromatography. *Talanta*, n. 69, pp. 97-102.
167. ZHANG Z.Y., LIU X. J., YU X.Y., ZHANG C. Z., HONG X.Y., 2007. Pesticide residues in the spring cabbage (*Brassica oleracea* L. var. capitata) grown in open field. *Food Control*, n. 18, pp. 723–730.
168. 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. *Cent. Eur. J. Chem.*, n. 10, vol. 3, pp. 900-925.
169. 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. *Cent. Eur. J. Chem.*, n. 10, vol. 3, pp. 900-925.

ANNEXES

Annexe 1 : Description de la fiche d'enquête distribuée aux agriculteurs

Première partie (informations générales)

Présentation de l'exploitation :

Localisation de l'exploitation : région.....wilaya.....

Type d'exploitation : EAI (...) EAC (...)

Nom de l'exploitant :

Niveau d'instruction :

Superficie de l'exploitation (ha) :

Informations sur la culture

Type du maraichage pratiqué :

Existence de la culture de tomate : oui (...) Non (...)

Type de conduite de la culture :

Nature des pratiques agricoles :

Utilisation de la lutte chimique.....ou biologique (si existante).....ou
intégrée.....

Présence de la vulgarisation agricole : Oui (...) Non (...)

Utilisation du produit phytosanitaire

Type du pesticide utilisé :

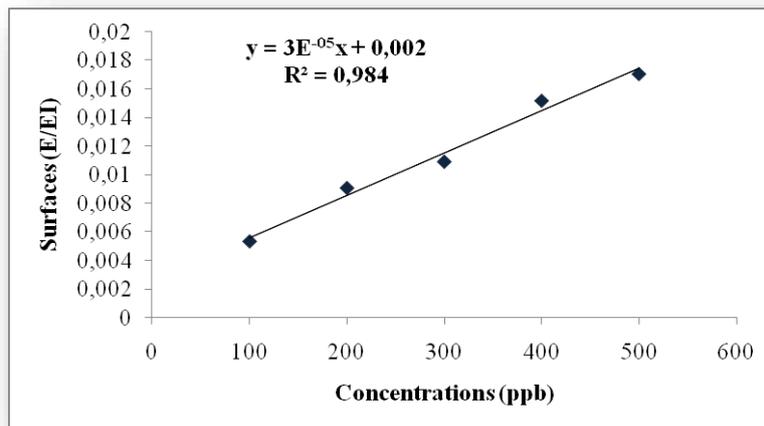
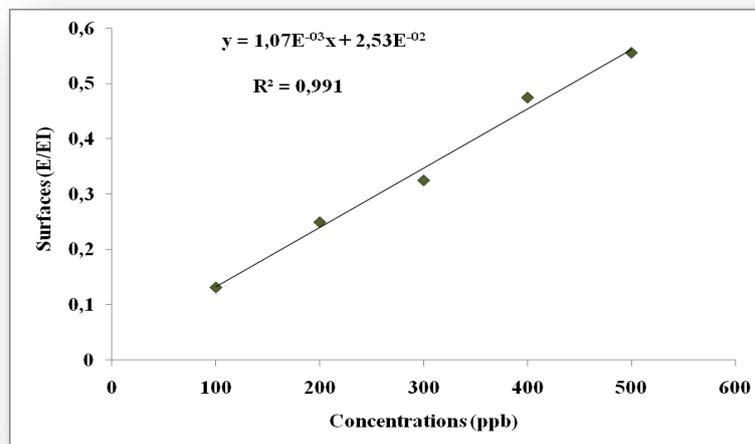
Insecticide (...) fongicide (...) herbicide (...) autre (...) préciser.....

Nature de la recommandation :

Dose d'utilisation du produit :

Moyens de protection lors du traitement, citer lesquels :

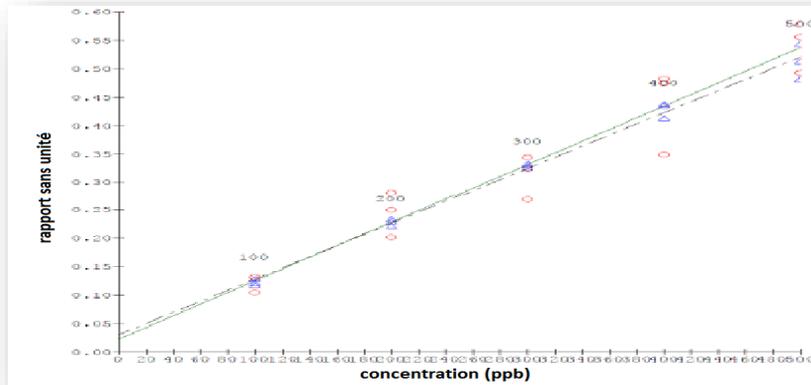
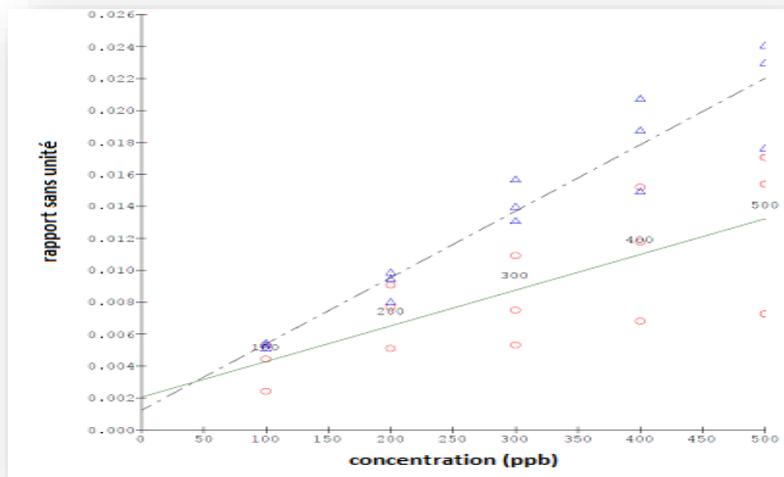
.....

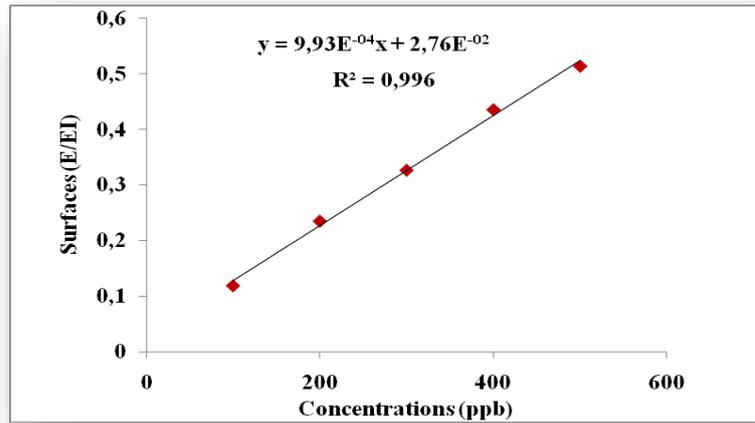
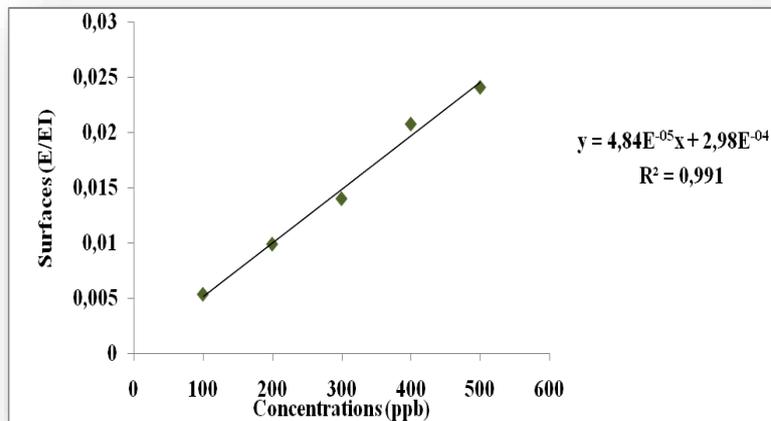
Annexe 2 : Courbes d'étalonnage de la lambda-cyhalothrine**(a) Etalon interne fenthion****(b) Etalon interne fenpropathrine****(a)****(b)**

Annexe 3 : Comparaison entre les courbes étalon et matrice

(a) Cas de la tomate

(b) Cas de la courgette

**Courbe étalon ○ Courbe matrice ▲****Courbe étalon ○ Courbe matrice ▲**

Annexe 4: Courbes matrices**(a) Courbe matrice tomate****(b) Courbe matrice courgette****(a)****(b)**

VALORISATION

Publication internationale

- ✓ Saidi, F. Mouhouche and H. Abri, 2017. Determination of pesticide residues on tomatoes from greenhouses in Boudouaou and Douaouda, Algeria. *Quality assurance and safety of crops and foods*, vol.2, n. 9, pp. 207-212.

Communications internationales

- ✓ 2^{ème} Congrès International de la Société Algérienne de Nutrition CI-SAN, 13-15 Octobre 2015, Sheraton, Alger. Résidus de quelques pesticides dans le fruit de tomate récolté dans la région de Douaouda située au sud ouest d'Alger.
- ✓ 1^{er} Symposium 'Santé-Environnement-Développement durable Impact de l'environnement sur la santé et la biodiversité, El Djadida, Maroc. Recherche et analyse des résidus d'un pyrethrianoïde de synthèse lambda-cyhalothrine dans trois fruits et légumes par GC/NPD.

Résumé

Le présent travail a pour objectif de rechercher et de quantifier les résidus de quelques pesticides (fongicides et insecticides) dans la tomate issus des serres des régions de Boudouaou et de Douaouda, le dosage des échantillons se fait par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et la purification par la technique SPE.

Afin de déterminer les pesticides les plus utilisés en maraichage et notamment sur la culture de la tomate, une enquête a été menée au niveau de sept régions distribuées au niveau national (Mostaganem, Batna, Alger, Boufarik, Chlef, Mascara et Bechar), et auprès d'une dizaine d'exploitations par zone investiguée.

Le but de cette enquête étant aussi de réunir les informations sur quelques pratiques culturales à savoir : le type de pesticide utilisé, le respect des doses, l'efficacité des produits, le devenir des emballages, la fréquence de traitements, critère de choix des produits phytosanitaires.

L'enquête a révélé que les fongicides et les insecticides sont ceux les plus utilisés en maraichage dans les régions étudiées, le respect des bonnes pratiques agricoles est variable d'une région à une autre.

Un nombre de 20 échantillons de tomate a été collecté des régions de Douaouda et de Boudouaou pour être analysés.

L'analyse a compris plusieurs paramètres liés à l'optimisation de la méthode chromatographique et à sa performance (LOD, LOQ, rendements d'extraction, linéarité...), les résultats obtenus sont en accord avec ceux préconisés dans l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes.

Les résultats obtenus en ce qui concerne le dosage des résidus de pesticides dans les échantillons de tomate démontrent que les niveaux de contamination enregistrés demeurent inférieurs aux LMRs fixées par la FAO et le Codex Alimentarius.

L'essai de traitement de la courgette et de la tomate par la lambda-cyhalothrine dans une station expérimentale de bonnes pratiques agricoles (BPA) démontre que leur respect procure des échantillons avec des teneurs en résidus au dessous des seuils alarmants ; cependant le contrôle et le monitoring des résidus de pesticides demeurent nécessaires pour préserver la santé publique.

Mots clés : résidus de pesticides, BPA, tomate, courgette, chromatographie, analyse multi-résidus.

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو البحث عن بقايا المبيدات المستعملة (مبيدات فطريات و حشرات) و كذا تحديد كمياتها في الطماطم المنتجة في منطقتي بوداوا و دواودة عن طريق تقنية الكروماتوغرافيا.

من أجل بحث أنجع عن هذه البقايا، قمنا بعملية تحقيق و استبيان حول المبيدات الأكثر استعمالا لاسيما فيما يخص الطماطم، هذه العملية شملت 10 من مستثمرات فلاحية موزعة عبر 7 مناطق من التراب الوطني و هي (مستغانم، باتنة، الجزائر العاصمة، بوفاريك، الشلف، معسكر و بشار).

الهدف من هذا التحري هو أيضا معرفة بعض السلوكيات المنتهجة من قبل الفلاحين مثل نوع المبيدات المستعملة، احترام جرعة المبيد، نجاعته، كيفية اختيار المبيد.

نتج عن هذا الاستبيان أن مبيدات الفطريات و الحشرات هي الأكثر استعمالا على غرار المبيدات الأخرى كما أن احترام القواعد الحسنة للزراعة متفاوتة من منطقة إلى أخرى.

التحليل شمل أيضا عدة معايير وجدت مطابقة للنتائج المنصوح بها في مجال دراسة بقايا المبيدات في الخضر و الفواكه.

بالرغم من وجود بقايا المبيدات في عينات الطماطم المأخوذة من منطقتي دواودة و بوداوا، إلا أنها لم تتعدى القيم المسموح بها حسب المعايير الدولية المتفق عليها.

معالجة عينات من الطماطم و الكوسى بواسطة لمبدا-سيالوترين في المحطة التجريبية لروبية نتج عند التحليل أن كمية بقايا المبيدات الناتجة دون المستوى... و هذا راجع إلى احترام قواعد السلامة الفلاحية، إلا أنه يجب متابعة بقايا المبيدات و مراقبة الخضر و الفواكه من أجل ضمان حسن الصحة العمومية.

الكلمات الأساسية: بقايا المبيدات، السلوكات الزراعية الحسنة، الطماطم، الكوسى، تقنية الكروماتوغرافيا، تحليل بقايا

المبيدات

Abstract

The aim of this study is to assess the use of pesticides (fungicides and insecticides) on tomatoes grown in greenhouses of important agricultural regions which are Douaouda and Boudouou, by the use of gas chromatography coupled with mass spectrometry technique.

In order to fix the most used pesticides on vegetable culture especially tomatoes, an investigation was conducted in seven regions distributed in the country which were : Mostaganem, Batna, Alger, Boufarik, Chlef, Mascara and Bechar), the information were gathered in ten farms distributed in these chosen regions.

The aim of the investigation is also to obtain some information about agricultural practices such as : nature of used pesticide, respect of used doses, the efficiency of the pesticide, the future of packaging, frequency of applied treatments, choice criteria of pesticides

The investigation reveal that fungicides and insecticides are the most used pesticides rather than other categories of pesticides, it was noticed also that the respect of good agricultural practices (GAP) is variable from investigated region to another.

A number of 20 samples were taken from Boudouaou and Douaouda in order to be analysed

The analysis included several parameters in relation to the optimization of the chromatographic method, and they are : (LOD, LOQ, recovery, linearity...), the obtained results fall within the recommended values for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables.

As concerns quantification of pesticide residues in tomatoe samples, the results indicated that they were contaminated by the studied pesticides, however, the levels of contamination were below the fixed MRLs by the FAO and the Codex Alimentarius.

The operation of treatment the samples of zucchini and tomatoes by the insecticide (lambda-cyhalothrin) which was realised in the experimental station in which the GAP were followed demonstrated that the the respect of good practices provides samples with acceptable values of pesticide residues, whereas, the monitoring of pesticide residues in vegetables is necessary to reduce the presence of these pollutants in order to reduce the health risk.

Key words : pesticide residues, GAP, tomatoes, zucchini, chromatography, multi-residue analysis.

