



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Supérieure Agronomique

Département : Zoologie Agricole et Forestière

Spécialité : Zoologie Agricole et Forestière

Phytopharmacie

المدرسة الوطنية العليا للفلاحة

القسم : علم الحيوان الزراعي و الغابي

التخصص : علم الحيوان الزراعي و الغابي

تطبيق الحماية الكيميائية للنبات

**Mémoire De Fin D'études**

Pour L'obtention Du Diplôme De Master

***THEME***

**Analyse des résidus de quelques familles chimiques de pesticides dans les  
fruits et légumes**

Présenté par Melle **BOUNESRAG AMEL**

Soutenu publiquement le 07/12/2021

**Devant le jury composé de :**

Présidente	Mme. DOUMANDJI – MITICHE B.	Professeur (ENSA El-Harrach)
Promotrice	Mme. MOUHOUCHE F.	Professeur (ENSA El-Harrach)
Co-promoteur	Mr. MOKHTARI M.	MCA (CRAPC)
Examineur s	Mme. HALOUANE F.	Professeur (UMBB)
	Mr. BOUKRAA S.	MCB (ENSA El-Harrach)

**Promotion 2016-2021**

# Tables des matières

---

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

## Première partie : synthèse bibliographique

Chapitre 1 : les produits phytosanitaires ..... 3

I. Généralité sur les pesticides ..... 3

1. Définitions..... 3

2. Historique ..... 3

3. Classification des pesticides..... 4

3.1. Premier système de classification..... 4

3.2. Deuxième système de classification ..... 4

II. Impact des produits phytosanitaires..... 5

1. Impact sur la santé humaine ..... 6

1.1. Intoxication aiguë et toxicovigilance..... 6

1.2. Intoxication chronique ..... 6

1.2.1. Pathologies découlant d'une intoxication chronique ..... 6

1.2.1.1. Les effets cancérigènes..... 6

1.2.1.2. Les effets endocriniens..... 7

1.2.1.3. Les effets sur la production et le développement..... 7

2. Impact sur l'environnement..... 8

2.1. Impact sur l'atmosphère ..... 8

2.2. Impact sur le sol..... 8

2.3. Impact sur les eaux ..... 9

III. La situation économique des produits phytosanitaires ..... 9

1. L'utilisation mondiale des pesticides ..... 9

2.	L'utilisation des pesticides en Algérie .....	10
<b>Chapitre 2 : les résidus de pesticides .....</b>		<b>11</b>
I.	Quelques définitions.....	11
1.	Les résidus de pesticides .....	11
2.	Le délai d'application avant récolte (DAR) .....	11
3.	La limite maximale des résidus (LMR).....	11
4.	Valeurs toxicologiques de références.....	11
4.1.	Dose journalière admissible (DJA).....	11
4.2.	Dose de référence aiguë (ARfD) .....	12
4.3.	NOAEL (No-Observed Effect Level).....	12
4.4.	AOEL (Admissible Operator Effect Level).....	12
5.	Notions relatives à l'analyse des résidus de pesticides .....	12
5.1.	Limite de détection (LOD) .....	12
5.2.	Limite de quantification (LOQ).....	13
II.	Méthode d'évaluation du risque de l'exposition aux résidus de pesticides.....	13
1.	Evaluation de l'exposition aux résidus à long terme (risque chronique) .....	13
2.	Évaluation de l'exposition aux résidus à court terme (risque aigu) .....	14
III.	Les normes relatives aux résidus de pesticides dans les aliments selon le « codex alimentarius » .....	15
1.	Normes de codex alimentarius .....	15
IV.	Méthodes de recherche des résidus de pesticides dans les aliments.....	15
1.	L'échantillonnage.....	15
2.	L'extraction et la purification.....	15
2.1.	L'extraction liquide-liquide (LLE) .....	16
2.2.	L'extraction sur phase solide (SPE) .....	16
2.3.	L'extraction par la méthode QuEChERS .....	16
3.	Techniques d'analyses et de détection des pesticides .....	16

3.1.	La chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....	16
3.2.	La chromatographie en phase liquide (CLP) .....	17
3.3.	La spectrométrie de masse .....	17
<b>Chapitre 3 : Présentation des fruits et les légumes étudiés .....</b>		<b>18</b>
I.	Les effets des fruits et légumes sur la santé .....	18
II.	Production algérienne des fruits et légumes .....	18
III.	Les échantillons de fruits et légumes analysés .....	19
1.	Les agrumes.....	19
1.1.	Description botanique des agrumes .....	19
1.2.	Importance nutritionnel des agrumes.....	20
1.3.	La répartition variétale.....	20
1.4.	Les principaux ravageurs de agrumes.....	21
1.5	Les principaux pesticides homologués sur les agrumes .....	22
2.	La laitue.....	22
2.1.	Description botanique de la laitue .....	22
2.2.	Importance nutritionnel de la laitue.....	22
2.3.	Les principales maladies et ravageurs de la laitue.....	23
2.4.	Les principaux pesticides homologués sur laitue en Algérie.....	23
3.	Le poivron .....	23
3.1.	Description botanique du poivron .....	23
3.2.	Importance nutritionnel du poivron.....	24
3.3.	Les principales maladies er ravageurs du poivron.....	24
3.4.	Les pesticides homologués sur poivron en Algérie .....	25
4.	La pomme de terre.....	25
4.1.	Description botanique de la pomme de terre .....	25
4.2.	Importance économique de la pomme de terre.....	25
4.3.	Importance nutritionnel de la pomme de terre.....	26

4.4.	Les principales maladies et ravageurs de la pomme de terre.....	26
4.5.	Les pesticides homologués sur pomme de terre en Algérie .....	27
5.	La tomate.....	27
5.1.	Description botanique de la tomate .....	27
5.2.	Importance nutritionnelle de la tomate.....	27
5.3.	Importance économique de la tomate.....	28
5.4.	Principales maladies et ravageurs de la tomate .....	28
5.5.	Pesticides homologués sur tomate en Algérie .....	29

## Deuxième partie : matériel et méthodes

I.	Introduction.....	30
II.	Données générales sur la provenance des échantillons.....	31
III.	Techniques analytiques des résidus de pesticides dans les fruits et légumes .....	33
1.	Préparation des échantillons.....	33
1.1.	L'échantillonnage .....	33
1.2.	Conservation des échantillons .....	33
2.	Protocole expérimental d'extraction de résidus de pesticides dans les fruits et légumes .....	32
2.1.	Décontamination de la verrerie et des réactifs utilisés .....	33
2.2.	Produits utilisés.....	34
2.2.1.	Etalons et standards analytiques de pesticides.....	34
2.2.2.	Solvants.....	35
2.2.3.	Réactifs en poudres .....	37
2.3.	Extraction et purification des résidus de pesticides.....	38
2.4.	Concentration des résidus de pesticides .....	39
3.	Analyse des échantillons par GC-MS .....	41
3.1.	Protocole analytique de la GC-MS effectuée .....	41

3.2. Optimisation des conditions chromatographiques (préparation des pesticides standards) .....	41
3.3. Conditions opératoires de l'analyse par GC-MS .....	41
3.3.1. Injecteur .....	41
3.3.2. Colonne .....	41
3.3.3. Détecteur de masse.....	42
3.4. Réalisation du blanc de procédure .....	42

### Troisième partie : résultats et discussion

I. <b>Résultats</b> .....	43
1. Les pesticides organochlorés .....	43
1.1. Analyse des étalons organochlorés par GC-MS .....	43
1.2. Analyse des extractums obtenus : blanc de procédure .....	45
1.3. Paramètres de validation.....	45
1.3.1. La linéarité .....	45
1.3.2. Limite de détection (LOD) et limite de quantification (LOQ).....	53
1.4. Quantification des résidus de pesticides organochlorés dans les fruits et légumes ...	54
1.3.1. 4,4'-DDT et 4,4'-DDD .....	54
1.3.2. Methoxychlor .....	54
1.3.3. Endosulfan sulfate.....	54
2. Les pesticides organophosphorés.....	55
2.1. Analyse des étalons organophosphorés par GC-MS .....	55
2.2. Analyse des extractums obtenus : blanc de procédure .....	56
2.3. Paramètres de validation.....	56
2.3.1. La linéarité .....	56
2.3.2. Limite de détection (LOD) et limite de quantification (LOQ).....	59
2.4. Quantification des résidus de pesticides organophosphorés dans les fruits et légumes .....	60

2.4.1. Chlorpyrifos .....	60
2.4.2. Azinphos-méthyl.....	60
<b>II. Discussion.....</b>	<b>61</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>65</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>66</b>

**Résumé :** le travail présent porte sur la recherche de résidus de 21 pesticides organochlorés (2,4,5,6-Tetrachloro-m-xylene,  $\alpha$ -BHC, Lindane,  $\beta$ -BHC,  $\delta$ -BHC, Heptachlor, Aldrin, Heptachlor exo-epoxide,  $\alpha$ -Chlordane,  $\gamma$ -Chlordane, Dieldrin, 4,4'-DDE, Endrin ketone,  $\alpha$ -Endosulfan, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, Endrin aldehyde,  $\beta$ -Endosulfan, Endosulfan sulfate, Endrin, Methoxychlor) et 8 pesticides organophosphorés (Dichlorvos, éthopropos, éthopropos, Pirimiphos-methyl, Fenchlorphos, Chlorpyrifos, Prophephos, Prophephos) dans 5 cultures : la pomme de terre, la tomate, le poivron, la laitue et la mandarine achetées dans 4 marchés de gros stratégiques situés dans la région de l'algérois. La méthode d'extraction utilisée est la QuEChERS, l'analyse des résidus est faite par GC-MS. Sur les 30 échantillons analysés, 18 échantillons étaient dans les normes et n'en contenaient aucun taux de résidus de pesticides supérieur aux LMR, 10 échantillons contenaient minimum un taux de résidu de pesticide hors normes, et 2 échantillons contenaient deux taux de résidus de pesticides hors normes au minimum. Parmi ces pesticides détectés on cite : le Chlorperiphos, l'Azinphos méthyl, le Methoxychlor, l'Endosulfan sulfate, 4,4'-DDD et 4,4'-DDT qui est interdit à la vente depuis les années 1970.

**Mots clés :** résidus de pesticides, fruits et légumes, GC-MS, région de l'algérois.

**Summary:** The present work deals with the research of residues of 21 organochlorine pesticides (2,4,5,6-Tetrachloro-m-xylene,  $\alpha$ -BHC, Lindane,  $\beta$ -BHC,  $\delta$ -BHC, Heptachlor, Aldrin, Heptachlor exo-epoxide,  $\alpha$ -Chlordane,  $\gamma$ -Chlordane, Dieldrin, 4,4'-DDE, Endrin ketone,  $\alpha$ -Endosulfan, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, Endrin aldehyde,  $\beta$ -Endosulfan, Endosulfan sulfate, Endrin, Methoxychlor) and 8 organophosphate pesticides (Dichlorvos, ethopropos, ethopropos, Pirimiphos-methyl, Fenchlorphos, Chlorpyrifos, Prophephos, Prophephos) in 5 crops: potato, tomato, bell pepper, lettuce and mandarin purchased in 4 strategic wholesale markets located in the Algerian region. The extraction method used is the QuEChERS; the analysis of residues is done by GC-MS. Of the 30 samples analyzed, 18 samples were within the standards and contained no pesticide residue rate higher than the MRLs, 10 samples contained at least one pesticide residue rate outside the standards, and 2 samples contained at least two pesticide residue rates outside the standards. Among these pesticides detected were: Chlorperiphos, Azinphos methyl, Methoxychlor, Endosulfan sulfate, 4,4'-DD and 4,4'-DDT which has been banned for sale since the 1970s.

**Key words:** pesticide residues, fruits and vegetables, GC-MS, Algerian region.

ملخص: يتناول هذا العمل بحث بقايا 21 مبيدا للكلور العضوي (2.4.5.6-تتراكلورو-م-زيلين،  $\alpha$ -BHC، الليندين،  $\beta$ -BHC،  $\delta$ -BHC، الهيبتاكلور، ألدرين، الهيبتاكلور إكسو-إيبوكسيد،  $\alpha$ -كلورديان،  $\gamma$ -كلورديان، ديلدرين، 4,4'-DDE، إندرين كيتون،  $\alpha$ -إندوسلفان، 4,4'-DDD، 4,4'-DDT، إندرين ألدهيد،  $\beta$ -إندوسلفان، إندوسلفان كبريتات، إندرين، ميثوكسيكلور) و 8 مبيدات الفوسفات العضوي (ديكلوروفوس، إيثوبروبوس، إيثوبروبوس، بيريمفوس ميثيل، الكلوربيريفوس، بروبيفوس، بروبيفوس، البروبهفوس) في 5 محاصيل: البطاطا والطماطم والفلفل والخس والماندرين تم شراؤها في 4 أسواق استراتيجية للبيع بالجملة تقع في المنطقة الجزائرية. طريقة الاستخراج المستخدمة هي QuEChERS، ويتم تحليل المخلفات بواسطة GC-MS. ومن بين العينات الثلاثين التي تم تحليلها، كانت 18 عينة ضمن المعايير ولم تتضمن أي معدل لبقايا مبيدات الآفات أعلى من المعدلات المعدلة للرواسب، و 10 عينات تحتوي على معدل واحد على الأقل لمخلفات مبيدات الآفات خارج المعايير، وعينتان تحتويان على معدلين على الأقل لمخلفات المبيدات خارج المعايير. ومن بين هذه المبيدات التي تم اكتشافها: الكلوربيريفوس، وميثيل أزينفوس، وميثوكسيكلور، وكبريتات الإندوسلفان، و 4,4'-DD و 4,4'-DDT المحظور بيعها منذ السبعينيات. الكلمات الرئيسية: بقايا المبيدات الحشرية، الفواكه والخضروات، GC-MS، الجزائر.