

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

**Département de Génie De l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement**

MEMOIRE DE MAGISTER

Option: Génie de l'Environnement

Thème

**Contribution à la mise au point d'une
méthode d'extraction liquide-liquide d'un
pesticide organochloré (DDT) dans l'eau**

Proposé par :

Pr. K. M. MOUSSAOUI

Dr. R. BOUSSAHEL

présenté par :

ZEBOUDJI Bahia

Epouse BALI

Soutenu devant le Jury :

Président	Mr R. KERBACHI	Professeur à l'ENP
Directeurs	Mme K. M. MOUSSAOUI	Professeur à l'ENP
	Mr R. BOUSSAHEL	Docteur à l'HCA
Examineurs	Mme N. ABDI	Chargée de cours à l'ENP
	Mme S. BOUCHTAOUI	Chargée de cours à l'ENP
	Mme D. HARIK	Maître de conférences à l'ENP
Invités	Mr M. MAMMAR	Professeur à l'HCA

ENP, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger

2004 - 2005

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Sciences et Techniques de l'Environnement du département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), dirigé par le Professeur R. KERBACHI, que je tiens à remercier pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de ce mémoire.

La partie analyse par HPLC a été réalisée au Service de Toxicologie de l'Hôpital Central de l'Armée (HCA). Que le Professeur M. MAMMAR reçoive ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Madame K. M. MOUSSAOUI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir bien voulu m'accepter dans son équipe de recherche, ainsi que pour son aide et ses encouragements.

Je remercie sincèrement et profondément Monsieur R. BOUSSAHEL, Chef d'Unité de Toxicologie de l'Environnement à l'HCA, d'avoir accepté de diriger ce mémoire. Il a été toujours disponible pour m'orienter, me conseiller, et surtout m'encourager dans les moments de doutes. Ses compétences et ses précieuses recommandations ont été pour moi un apport inestimable pour l'avancement de cette étude ; qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je remercie très chaleureusement Madame D. HARIK, Maître de Conférences à l'ENP, pour toute l'aide qu'elle m'a apportée sur le plan administratif et scientifique, ainsi que d'avoir accepté de participer au jury.

Je remercie vivement Mesdames N. ABDI et S. BOUCHTAOUI, Chargées de cours à l'ENP, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements au professeur N. MAMERI et à Monsieur H. LOUNICI ainsi qu'à tous les membres de l'équipe du Laboratoire de Biotechnologie.

Je tiens à remercier tout le personnel du département de Génie de l'Environnement ainsi que toutes mes amies pour leur aide et soutien.

LISTE DES TABLEAUX

	PAGE	
Tableau I.1	Différents groupes de pesticides selon la cible visée	6
Tableau I.2	Utilisation des pesticides et rendement des principales cultures dans certains pays et régions	7
Tableau I.3	Commercialisation des pesticides en Algérie	9
Tableau I.4	Persistance de certains pesticides dans les eaux de rivière	13
Tableau I.5	Classification OMS des pesticides par degré de risque pour l'homme	13
Tableau I.6	Les différents diagnostics cliniques liés à certaines familles de pesticides	14
Tableau I.7	Les effets des pesticides pour l'organisme	15
Tableau I.8	Les Valeurs guides des pesticides de l'OMS	17
Tableau I.9	Conditions utilisées pour l'extraction par solvant de quelques organophosphorés	21
Tableau I.10	Comparatif de limites de détection obtenues par différentes méthodes	25
Tableau I.11	Propriétés physico chimique du DDT	28
Tableau III.1	Facteurs de linéarité, coefficients de corrélation des deux pesticides	38
Tableau III.2	Test de répétabilité de l'appareil	39
Tableau III.3	Limites de détection et de quantification de l'appareil	40
Tableau III.4	Rendements d'extraction R avec agitation manuelle pour les deux solvants (n =5)	44
Tableau III.5	Optimisation du volume de solvant d'extraction	45
Tableau III.6	Optimisation du temps d'extraction	46
Tableau III.7	Influence du temps d'agitation sur le rendement d'extraction	48
Tableau III.8	influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction	49
Tableau III.9	Résultats d'analyses de quelques eaux réelles (n.d: non – détecté)	51

LISTE DES FIGURES

		PAGE
Figure 1	Répartition du marché mondial 2001 par catégorie de produits	9
Figure 2	Cheminement des produits phytosanitaires	10
Figure 3	Protocole expérimental de la méthode officielle d'extraction liquide-liquide	33
Figure 4	Spectres UV des deux isomères du DDT (a) 2,4- DDT, (b) 4,4- DDT	35
Figure 5	Chromatogramme d'une solution à 5 mg.L ⁻¹ de 2,4 et 4,4 –DDT	36
Figure 6	Domaines de linéarité obtenus pour (a) le 2,4-DDT et (b) le 4,4- DDT	37
Figure 7	Chromatogrammes d'extraction avec de l'hexane d'échantillons d'eau distillée pure (a) et dopée à 2 µg.L ⁻¹ de 4,4 – DDT et 2,4-DDT (b)	42
Figure 8	Chromatogrammes d'extraction avec du dichlorométhane d'échantillons d'eau distillée pure (a) et dopée à 2 µg.L ⁻¹ de 4,4 – DDT et 2,4-DDT (b)	43
Figure 9	Rendement d'extraction en fonction de volume du solvant d'extraction	45
Figure 10	Rendement d'extraction en fonction du temps d'extraction	46
Figure 11	Rendement en fonction du nombre d'extractions	47
Figure 12	Rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation	48
Figure 13	Rendements d'extraction en fonction de la vitesse d'agitation	50
Figure 14	Exemples de chromatogrammes d'analyse d'eaux réelles. (A) : solution étalon. (B) eau de forage de l'ITCMI de Staouali. (C) : eau de robinet. (D) : eau embouteillée	52

LISTE DES ABREVIATIONS

- A : Concentration de l'échantillon analysé après extraction
- C.V. : Coefficient de Variation
- CAG : Charbon Actif en Grain
- CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer
- CMA : Concentration Maximale Admissible
- CPG : Chromatographie en phase gazeuse
- DAD : Détecteur à barrettes de diode
- DDE : Dichlorodiphényldichloroéthane
- DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane
- DJA : Dose Journalière Admissible
- DL₅₀ : Dose Létale 50
- DSE : Dose Sans Effet
- ELL : Extraction liquide-liquide
- EPA : Environmental Protection Agency (USA)
- FAO : Food and Agriculture Organisation
- HPLC : Chromatographie liquide à haute performance
- IC : Intervalle de Confiance
- IFEN: Institut Français de l'Environnement
- INPV : Institut National de la Protection des Végétaux
- ISO : International Standard Organisation
- ITCMI : Institut Technique des Cultures Maraîchères et Industrielles
- K_{ow} : Coefficient de partage octanol-eau
- LD : limite de détection
- LMR : Limite Maximale de Résidus
- LR : limite de répétabilité
- MS : Spectroscopie de Masse (Mass Spectroscopy)

- OMS : Organisation Mondiale de la Santé
- POPs : Polluants Organiques Persistants
- R : Taux de recouvrement ou rendement d'extraction
- R' : Coefficient de corrélation
- SPE : Extraction en phase solide (Solid Phase Extraction)
- SPME : Microextraction en phase solide (Solid Phase Microextraction)
- t_{cal} : t calculé de la loi de Student
- t_{tab} : t tabulé de la loi de Student
- UV : Ultra Violet
- X : Moyenne de i mesures
- s : Ecart type expérimental

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I. GENERALITE SUR LES PESTICIDES	5
I. 1 Définitions et Classification	5
I. 2 Intérêt de l'utilisation des pesticides	7
I. 3 Mode d'emploi	8
I. 4 Marché des pesticides	8
I. 5 Mode de pollution des eaux par les résidus de pesticides.	10
I.5.1 Pollution ponctuelle	11
I.5.2 Pollution diffuse	11
I. 6 Persistance des pesticides	12
I. 7 Toxicité des pesticides	13
I. 8 Niveaux de pollution rencontrés dans les eaux	15
I. 9 Réglementation et normes concernant les pesticides	16
I.9.1 Réglementation	16
I. 9. 2 Normes concernant les pesticides	17
I.10 Analyse : Coût et difficultés	18
II. METHODES D'EXTRACTION DES PESTICIDES PRESENTS DANS L'EAU	19
II.1 L'échantillonnage	19
II.2 L'extraction	20
II.2.1 Extraction liquide-liquide (ELL)	20
II.2.2 Extraction en phase solide (SPE)	23
II.2.3 Microextraction en phase solide (SPME)	24
III. METHODE DE QUALIFICATION ET DE QUANTIFICATION DES PESTICIDES DANS L'EAU	26
III.1 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	26
III.2 Résultats des principaux travaux antérieurs effectués par HPLC pour l'analyse des résidus de pesticides	27
VI. LE DICHLORODIPHENYLTRICHLOROETHANE (DDT)	28
VI.1 Propriétés physico-chimiques du DDT	28
VI.2 Effet du DDT sur la santé	28
VI.3 Comportement du DDT dans l'environnement	29
CHAPITRE II - MATERIELS, PRODUITS ET METHODES	30
I. MATERIELS ET PRODUITS	31
II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	31
II.1 Préparation des solutions étalon de DDT	31
II.2 Méthode d'extraction	32

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	34
I. MISE AU POINT DE LA METHODE ANALYTIQUE	35
I.1 Détermination des Spectres UV du 2,4 et 4,4 DDT	35
I.2 Optimisation de la composition de la phase mobile	36
II. VALIDATION DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE	37
II. 1 Résultats de l'étalonnage	37
II. 2 La répétabilité de l'appareil	38
II. 3 Les limites de détection et de quantification de l'appareil	39
II. 4 Discussion	40
III. EVALUATION DES METHODES D'EXTRACTION PAR L'ANALYSE HPLC	41
III. 1 Extraction liquide-liquide avec agitation manuelle	41
III. 1. 1 Choix du solvant	41
III. 1. 2 Optimisation du volume d'extraction	44
III. 1. 3 Optimisation du temps d'extraction	46
III. 1. 4 Optimisation du nombre d'extractions	47
III. 2 Extraction liquide-liquide avec agitation magnétique, solvant hexane	47
III.2.1 Influence du temps d'agitation	47
III.2.2 Influence de la vitesse d'agitation	49
IV. APPLICATION A DES EAUX REELLES	50
IV. 1 Echantillonnage	50
IV.2 Mode de prélèvement	51
IV.3 Résultats et discussion	51
CONCLUSION GENERALE	54
BIBLIOGRAPHIE	57
ANNEXE	61

Introduction Générale

Les pesticides sont utilisés à grande échelle dans le monde entier, notamment à des fins agricoles, et dans certaines industries. Actuellement, plus de 480 pesticides sont enregistrés en Algérie. Des résidus nocifs de pesticides peuvent contaminer l'environnement, et particulièrement les eaux, et ainsi entrer dans la chaîne alimentaire humaine [1].

D'une façon générale, les pesticides sont caractérisés à la fois par une toxicité aiguë et par une toxicité chronique. Les principaux dangers présentés par ces produits sont, outre leur manque de sélectivité, la contamination des aliments qui engendre une accumulation le long de la chaîne alimentaire et celle des nappes phréatiques. En plus de leur caractère toxique, dû à la présence d'éléments traces, certains d'entre eux, notamment les organochlorés, possèdent des propriétés tératogènes et cancérogènes et leurs produits de dégradation peuvent être aussi toxiques ou même plus toxiques que la molécule d'origine [2].

Compte tenu de tous ces dangers, les instances sanitaires internationales ont limité sévèrement leur présence dans les eaux potables. Les principales normes appliquées dans ce domaine sont les valeurs guides de l'OMS qui sont suivies par un grand nombre de pays (dont l'Algérie) et la directive européenne n° 98/83 du 3 novembre 1998 qui prévoit une valeur maximale de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ par substance individualisée avec un maximum de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le total des pesticides et métabolites détectés [3, 4].

Face à la multiplication et à la complexité du problème, il est important que les laboratoires de contrôle disposent de méthodes analytiques simples et fiables qui permettent de doser à l'état de traces les résidus susceptibles d'être retrouvés dans l'environnement. L'analyse n'est cependant possible et fiable qu'après sa validation et après extraction des pesticides à partir de leur matrice.

Dans ce dernier domaine, des progrès énormes ont été réalisés avec la mise au point de nouvelles techniques telles que l'extraction en phase solide (SPE) et la microextraction en phase solide (SPME). Leur vulgarisation reste tributaire de leur prix de revient. C'est pour cela que la méthode classique d'extraction liquide-liquide, malgré tous ses inconvénients, reste une méthode de choix pour les laboratoires des pays en voie de développement.

Le but de ce travail est l'optimisation de certains paramètres de la méthode d'extraction liquide-liquide en vigueur dans l'Union Européenne pour en réduire certains inconvénients [5]. Le choix des pesticides à étudier s'est porté sur des molécules déjà détectées dans certaines eaux Algériennes et nuisibles à la santé, à savoir le 2,4- DDT et le 4,4- DDT [6].

L'indisponibilité de la chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à capture d'électron, couramment utilisé pour le dosage de tels pesticides, nous a poussé à mettre au point une méthode par chromatographie de haute performance (HPLC) avec détecteur UV/Visible.

Nous présentons dans le premier chapitre :

- Des données générales sur les pesticides, leur classification, leur mode d'emploi ainsi que leur mode d'action ;
- Les différentes voies de contamination des eaux et les conséquences pour l'homme et l'environnement ;
- Une synthèse bibliographique sur les méthodes d'extraction et de concentration des pesticides dans les eaux ;
- Les méthodes d'analyse des résidus de pesticides y sont aussi présentées.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons le matériel, la méthode d'extraction liquide-liquide et la méthode d'analyse par HPLC utilisées.

Enfin le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion :

- La mise au point de la méthode analytique, et sa validation ;

- L'optimisation des différents paramètres de l'extraction liquide-liquide, à savoir : type de solvant, volume de solvant, temps d'extraction, vitesse d'agitation, nombre d'extractions et type d'agitation.
- Une application de la méthode optimisée sur des échantillons d'eaux réelles : eaux embouteillées, eaux de robinet et eaux de puits.

I. GENERALITES SUR LES PESTICIDES

Les plus anciens moyens de lutte contre les insectes sont des pesticides minéraux : soufre (1843), bouillie bordelaise (1885), et dérivés arsenicaux (1872) [5].

C'est dans les années 40 que les premiers pesticides de synthèse sont apparus sur le marché, avec des résultats très positifs quant à l'augmentation des rendements agricoles. Vingt ans plus tard, les premières accusations d'atteinte à la santé de l'homme et à l'environnement se firent entendre [7].

Bien que bénéfique pour les cultures, l'emploi de pesticides peut provoquer de nombreux désagréments [8] :

- Une toxicité vis à vis de l'homme et des espèces non nuisibles ;
- Des résidus et leur persistance dans la chaîne alimentaire ;
- Une pollution de l'écosystème : sol, eau et air (pour les pesticides volatiles).

I.1. Définitions et Classification

Le terme « pesticide » provient du mot anglais 'pest' qui signifie tout animal ou plante (virus, bactérie, champignon, insecte et rongeurs), nuisible pour l'homme et l'environnement. Ce terme est employé pour désigner un ensemble de substances chimiques (naturelles ou synthétiques) utilisées vis-à-vis de diverses espèces animales ou végétales considérées comme indésirables ou nuisibles [9].

Selon the Food and Agriculture Organisation (FAO), « un pesticide est une substance ou un mélange de substances, utilisées pour empêcher d'agir, détruire ou neutraliser un ravageur, un vecteur de maladie humaine ou animale, une espèce végétale ou animale nocive ou gênante, au cours de la production, de la transformation, de l'entreposage, du transport ou de la commercialisation de dérivés alimentaires, de produits agricoles, de bois et de dérivés du bois ou d'aliments pour animaux, ou encore susceptible d'être administrée à des animaux pour détruire les insectes, arachnides ou autres parasites à la surface de leur corps et à l'intérieur de leur organisme » [10].

Mais le terme « pesticide » a pris par la suite une signification plus stricte et ne s'étend plus qu'aux produits à usage agricole. Ainsi l'AFNOR définit les pesticides comme étant les substances ou préparations permettant de lutter contre les ennemis des cultures et des produits récoltés [9]. Les pesticides sont aussi appelés produits phytosanitaires, ou encore produits agropharmaceutiques [11].

Actuellement, un grand nombre de produits sont commercialisés ; on compte plus de 3000 formulations (matière active et adjuvant) [8, 9]. Le tableau I.1 présente les différents groupes de pesticides selon la cible visée.

Tableau I. 1 : Différents groupes de pesticides selon la cible visée [8, 9]

GROUPE	CIBLE VISEE
Insecticides	Insectes nuisibles
Herbicides	Mauvaises herbes
Fongicides	Champignons pathogènes
Rodenticides	Rongeurs (rats, souris)
Nematicides	Nématodes (groupe de vers parasites)
Molluscicides	Limaçons, escargots, limaces
Acaricides	Acariens
Avicides	Oiseaux nuisibles

Il existe une autre classification qui à l'intérêt d'identifier un pesticide par la famille chimique à laquelle il appartient :

- Pesticides inorganiques ou minéraux : composés de différents éléments toxiques tels que l'arsenic, le cuivre et le mercure.
- Pesticides organiques de synthèse :
 - Les pesticides organométalliques synthétiques : ce sont des fongicides (organomercuriels).
 - Les phénols : ce sont des fongicides utilisés pour la conservation du bois et d'autres substrats organiques.
 - Les organochlorés : le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) et ses dérivés, le HCH (hexachlorocyclohexane), l'Aldrine et le Toxaphène....
 - Les organophosphorés : ce sont des produits utilisés comme insecticides, acaricides ou nématocides. Ils ont une faible persistance dans le sol. On peut citer le Parathion, le Methylparathion, le Malathion, le Fénitrothion et le Diazinon.

- Les Carbamates : ce sont des insecticides et quelques herbicides. La plupart sont des esters de l'acide N-méthylcarbonique. Il en existe une quarantaine de nos jours parmi lesquels on peut citer : le Carbaryl, l'Aldicarbe et le Zirane.
- Les Pyréthrinoïdes de synthèse : la Perméthrine, la Deltaméthrine et la Cyperméthrine.
- Les Triazines : le Simazine et l'Atrazine.
- Les Amides : Diphénamide.

I.2. Intérêt de l'utilisation des pesticides

- En agriculture, les pesticides sont utilisés : vis-à-vis d'insectes, parasites, champignons, et herbes estimés nuisibles à la production et la conservation de cultures et produits agricoles ainsi que pour le traitement des locaux.
- Dans certaines industries, en vue de la conservation de produits en cours de fabrication (textiles, papiers), vis-à-vis des moisissures, dans des circuits de refroidissement vis-à-vis des algues et pour la désinfection des locaux.
- Dans les constructions, pour protéger le bois et des matériaux dans le bâtiment et les travaux publics, et pour le désherbage des voies ferrées et routes.
- Dans les pays en voie de développement, certains pesticides sont également employés à des fins sanitaires, vis-à-vis de vecteurs de maladies : paludisme, malaria, typhus, et autres épidémies.

Les statistiques montrent qu'il existe une corrélation entre les rendements agricoles et les quantités de pesticides utilisés. Ces chiffres sont représentés dans le tableau I. 2 [8].

Tableau I. 2 : Utilisation des pesticides et rendement des principales cultures dans certains pays et régions [8]

Pays ou région	Dose d'emploi kg/ha	Rang mondial (utilisation)	Rendement (tonne/ha)	Rang mondial (production)
Japon	10,80	1	5,5	1
Europe	1,90	2	3,4	2
Etats-Unis d'Amérique	1,50	3	2,6	3
Amérique latine	0,22	4	2	4
Océanie	0,20	5	1,6	5
Afrique	0,13	6	1,2	6

I.3. Mode d'emploi

La matière active n'est généralement pas utilisée seule ; c'est pour cela qu'on parle de préparations commerciales [12]. Elle est mélangée à des diluants et adjuvants, le mélange global comprenant 10 à 50 % de matière active. Le diluant peut être solide (talc, dolomie) ou liquide (huiles végétales, huiles de pétrole, eau) et ces adjuvants très divers, servent principalement à stabiliser la préparation, à favoriser la dispersion et le contact avec la matière sur laquelle elle est répandue. En pratique, pour l'utilisation en agriculture, la pulvérisation de liquide est la technique la plus souvent mise en œuvre avec une proportion égale de poudres mouillables et de solution [13].

Les insecticides sont appliqués soit sur les parties aériennes des plantes par pulvérisation, soit à la surface des sols par pulvérisation ou épandage de granulés ; ils peuvent également être incorporés dans les sols.

I.4. Marché des pesticides

La production mondiale de produits phytosanitaires a connu une croissance considérable depuis la fin de la dernière guerre mondiale. Une tendance au ralentissement s'est observée depuis les années 1990 dans les pays développés ; elle est liée en partie à la découverte de substances plus efficaces nécessitant donc des quantités épandues plus faibles, à la mise en œuvre, à l'évolution de la réglementation et à l'interdiction de certaines substances (cas du DDT dans la plupart des pays développés) [14].

La figure 1 présente, au niveau mondial, la répartition des différentes familles de produits. En France, les fongicides représentent 41% du marché, les herbicides 38% et les insecticides 8 %.

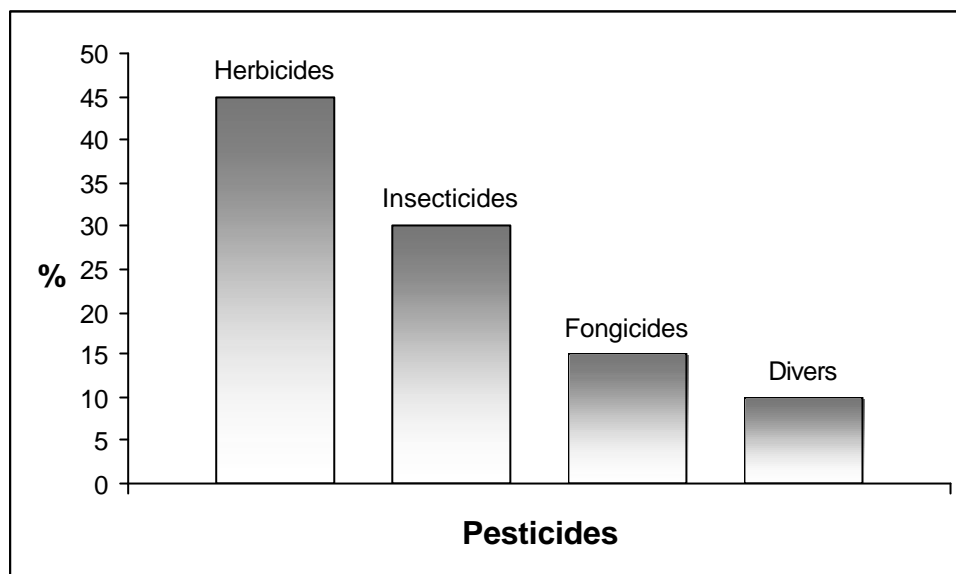


Figure 1 : Répartition du marché mondial 2001 par catégorie de produits [14]

Tableau I. 3 : Commercialisation des pesticides en Algérie [15]

Année	1975-1979	1980-1984	1985-1989	1990-1993	1994-1997
Valeurs (tonne)	28270,2	22188,6	18064,6	8635,5	8328,5

En Algérie, la consommation des pesticides est exprimée à travers les quantités de produits commercialisés. Elle est représentée dans le tableau I. 3 [15].

De ce tableau, il ressort :

- Que la consommation quadriannuelle moyenne estimée a varié au cours des trente dernières années entre 30000 et 8000 tonnes.
- Que la commercialisation des produits phytosanitaires en Algérie a connu une chute vertigineuse.
- Cette chute est vraisemblablement due à :
 - L'introduction sur le marché algérien des pyréthriinoïdes de synthèse qui présentent l'avantage d'être utilisés à des doses infimes de l'ordre de quelques grammes de principe actif par hectare [15].
 - Les prix des pesticides ne sont plus subventionnés par l'état, donc élevés.
 - L'utilisation de stocks anciens de pesticides même s'ils sont périmés.

I.5. Modes de pollution des eaux par les résidus de pesticides

La contamination des eaux résulte des systèmes de culture et des pratiques agricoles, de leur contexte pédo-climatique et de mécanismes complexes, physiques, chimiques et biologiques. Les pollutions résultantes peuvent présenter un caractère ponctuel, souvent même accidentel ou, au contraire diffus [16]. La figure 2 illustre le devenir des pesticides. Les phénomènes ne sont pas simples : une partie est volatilisée et se retrouve, entre autre, dans l'atmosphère, dans les eaux de pluies ; une autre est absorbée par les végétaux ; le sol en retient également et une biodégradation y transforme la substance active initiale en divers métabolites : la partie de ces produits non retenue dans le sol atteint enfin, par lixiviation, la nappe souterraine [7].

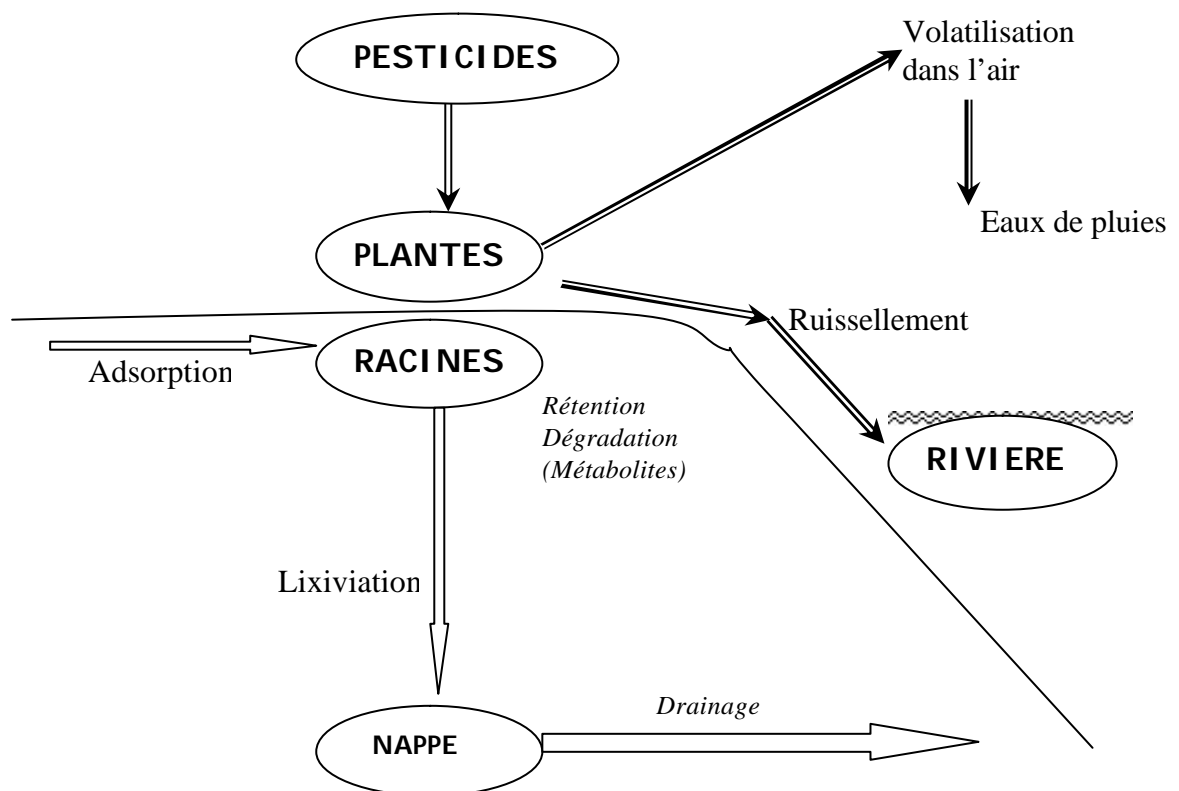


Figure 2 : Cheminement des produits phytosanitaires [7]

I.5.1. Pollution ponctuelle

L'introduction des pesticides dans les eaux superficielles et souterraines se fait par deux modes essentiels.

➤ La Pollution accidentelle

On considère que la majorité des pollutions accidentelles d'origine agricole est liée à des erreurs, des difficultés de manipulation des produits et des matériels, avant et après le traitement, ou encore à une maîtrise insuffisante de gestion des emballages, souvent liée à une méconnaissance des risques [17].

➤ La Pollution chronique

Certaines pratiques répétées sont à l'origine de contaminations chroniques, comme la vidange des fonds des fûts dans la cour des fermes, l'enfouissement et l'incinération répétés des emballages en un même lieu, l'utilisation de doses supérieures à celles prescrites. Des traitements préparés ou effectués dans les bâtiments d'exploitation (traitements des semences, des produits une fois récoltés) sont aussi source de pollution chronique [7,16].

I.5.2. Pollution diffuse

Ce type de pollution est lié aux traitements en plein champs et conduit à trois modes de pollutions de l'eau : par voie atmosphérique, par ruissellement ou encore par infiltration.

➤ Pollution par voie atmosphérique

En règle générale, le traitement est effectué en plein air. Une fraction des quantités épandues peut alors manquer sa cible et être entraînée hors du champ par voie aérienne. Cette pollution atteint ensuite tout particulièrement les eaux superficielles et les eaux souterraines en relation rapide avec elles [16]. Dans ce phénomène de volatilisation, le plus important du point de vue environnemental est la capacité à se répandre dans l'atmosphère d'une grande partie du produit phytosanitaire appliqué sur le champ. Le fait que les molécules de pesticides puissent être véhiculées très loin par les courants aériens est compensé par la dilution très rapide dans l'atmosphère. Pour certains auteurs [18], le transport aérien de molécules de pesticides consécutif à leur volatilisation est la voie principale de transfert vers les plantes et donc vers les animaux et les hommes.

➤ **Pollution par ruissellement**

Ce mode de transfert semble fréquent dans de nombreuses situations pédo-climatiques et culturales. Il affecte essentiellement les eaux superficielles au moment où les traitements sont les plus pratiqués (printemps, été) [16]. Cette pollution dépend d'un certain nombre de facteurs [16, 19] :

- propriétés du pesticide appliqué ;
- texture du sol ;
- micro – relief et sa concentration dans les lignes d'écoulements.

La contamination due au ruissellement se traduit le plus souvent par des pics de teneurs dans les eaux superficielles s'il se produit des épisodes pluvieux intenses durant la période qui suit les traitements de printemps ou d'été. En automne et en hiver, alors que le ruissellement est intense, les teneurs des cours d'eaux en produits phytosanitaires sont très faibles ou nulles (inférieures au seuil de détection) du fait d'un effet de dilution et de l'éloignement de la date d'application du produit [20].

➤ **Pollution par infiltration**

Le mécanisme élémentaire mis en jeu dans ce type de pollution est celui de la pénétration, dans le sol et le sous-sol, de substances entraînées par l'eau. En profondeur, les phénomènes de dégradation, notamment biologique, deviennent souvent faibles et le délai de transfert au travers de la zone non saturée est alors le facteur principal de retard de contamination de l'eau souterraine. L'absence de certains produits dans des nappes relativement profondes ne signifie par forcément l'absence de contamination du sous-sol mais peut être due à ce que les produits infiltrés ne les ont pas encore atteintes [16].

I.6. Persistance des pesticides

La persistance est la durée nécessaire à la dégradation de 50% du produit. Elle est estimée dans les eaux, à une dizaine d'années pour le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) et plus de vingt ans pour la dieldrine [13]. Les pesticides organochlorés sont connus pour être très persistants. Cette persistance est liée à plusieurs facteurs :

- la nature du milieu : sol, eau, atmosphère.
- les conditions physiques : température, pH.
- les conditions biologiques et microbiologiques.

Le tableau I. 4 présente les durées de persistance de certains pesticides dans les eaux [13].

Tableau I. 4 : Persistance de certains pesticides dans les eaux de rivière [13]

Composé	Semaine 1 (%)	Semaine 2 (%)	Semaine 3 (%)	Semaine 4 (%)	Semaine 5 (%)
LINDANE	100	100	100	100	100
HEPTACHLOR	100	25	0	0	0
ALDRINE	100	100	80	40	20
ENDOSULFAN	100	30	5	0	0
DIELDRINE	100	100	100	100	100
DDE	100	100	100	100	100
DDT	100	100	100	100	100
CHLORDANE	100	86	86	86	86

1.7 Toxicité des pesticides

Compte tenu de leur diversité (plus de 900 matières actives entrent dans près de 3000 formulations commerciales), l'évaluation du risque toxique induit par ces composés est particulièrement difficile [9]. On utilise habituellement, pour estimer la toxicité d'un pesticide, les paramètres normatifs suivants [12, 20] :

- **Dose Létale 50 (DL50)**

C'est la dose d'une substance provoquant cinquante pour cent de décès chez une population déterminée après un temps d'application et une durée d'observation déterminée. Elle s'exprime en milligramme ou en gramme par kilogramme (mg.Kg^{-1} ou g.Mg^{-1}) de poids vif de l'animal expérimental. Le tableau I. 5 donne la classification OMS des pesticides par degré de risque pour l'homme [9]

Tableau I. 5 : Classification OMS des pesticides par degré de risque pour l'homme [9]

Classe des risques	DL50 pour le rat (mg.Kg^{-1} de poids corporel)			
	Par voie orale		Par voie cutanée	
	Solide	Liquide	Solide	Liquide
Extrêmement dangereux	< 5	< 20	< 10	< 40
Très dangereux	5 à 50	20 à 200	10 à 100	40 à 400
Modérément dangereux	50 à 500	200 à 2000	100 à 1000	400 à 4000
Peu dangereux	> 500	> 2000	> 1000	> 4000

▪ **Dose Sans Effet (DSE)**

C'est la dose la plus élevée qui ne provoque encore aucun effet décelable chez les animaux soumis à un essai donné. Elle s'exprime en mg.Kg^{-1} .

▪ **Dose Journalière Admissible (DJA)**

C'est la quantité de produit pouvant être quotidiennement absorbée au cours d'une vie d'homme sans manifestation d'effets secondaires (en mg.Kg^{-1} du poids corporel).

▪ **Limite Maximale de Résidu (LMR)**

Elle se rapporte aux denrées alimentaires. Elle représente la concentration en résidus la plus élevée légalement acceptable pour que les denrées restent commercialisables (en mg.Kg^{-1}).

▪ **Concentration Maximale Admissible (CMA)**

Elle indique la concentration maximale admissible dans l'atmosphère des lieux de travail.

On peut distinguer deux formes de toxicité :

▪ **Toxicité aiguë** : la toxicité aiguë d'une substance est définie par l'apparition d'effets divers survenant dans un court laps de temps après administration d'une dose répartie sur 24 heures. Le tableau I.6 résume les différentes constatations cliniques d'intoxications aiguës observées chez l'homme, classées suivant la famille de pesticides.

Tableau I. 6 : Les différents diagnostics cliniques liés à certaines familles de pesticides

[22]

Famille de pesticides	Diagnostics cliniques
Organochlorés	Troubles digestifs (diarrhées), neurologiques.
Organophosphorés	Troubles digestifs (crampes abdominales, nausées, vomissements, diarrhées). Troubles respiratoires (œdèmes pulmonaires) Troubles cardio-vasculaires. Troubles neuro-musculaires.
Pesticides divers	Troubles de la vision, salivation, coma, convulsion, anxiété, et vertiges. Dermite de contact et irritations. Lésions cutanées.

▪ **Toxicité chronique** : C'est la mise en évidence d'effets toxiques, après l'administration ou l'application répétée, quotidienne ou fréquente, d'une ou plusieurs quantités de la substance à tester pendant une période de temps longue, supérieure à 90 jours. L'utilisation de pesticides se manifeste par des effets très divers, résumés dans le tableau I. 7.

Tableau I. 7 : Les effets des pesticides pour l'organisme [8]

Les effets à court terme	Les effets à long terme
- atteintes dermatologiques avec congestion	- Mutagénicité
- atteintes digestives	- Cancérogénicité
- atteintes respiratoires	- Tératogénicité
- atteintes cardio-vasculaires	- Les effets sur l'immunité
- atteintes génitales et infertilité	- Les effets de bioaccumulations
- manifestations allergiques	

I.8 Niveaux de pollution rencontrés dans les eaux

Les pesticides sont présents à grande échelle dans les cours d'eau et les lacs. Telle est la conclusion du rapport annuel de l'Institut Français de l'Environnement (IFEN) sur les pesticides dans les eaux [23]. Cette étude, qui synthétise des informations recueillies en 2002, montre que les eaux de surface sont les plus polluées; des pesticides ont été trouvés dans 80 % des points étudiés, contre 57 % dans les eaux souterraines [23]. La situation est particulièrement sérieuse en Martinique et en Guadeloupe. D'autres substances, bien qu'interdites, comme le lindane, le dinoterbe ou le dinosébe, sont encore présentes, notamment dans les eaux souterraines, illustrant ainsi les délais parfois très longs de renouvellement de ces milieux. Les concentrations en DDT, en lindane et leurs métabolites tendent à baisser dans les eaux du littoral, mais les triazines sont présentes dans de nombreux cours d'eaux, avec des concentrations supérieures à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ d'atrazine et pouvant atteindre $21\mu\text{g.L}^{-1}$ de simazine dans une rivière d'un bassin versant viticole après un orage [4].

Une étude américaine récente montre aussi la présence d'une nouvelle génération d'herbicides dans les cours d'eau et l'eau souterraine dans différents états d'Amérique [24].

Une autre étude récente effectuée sur des eaux prélevées dans des puits du domaine agricole de la région de Staoueli a montré que dans plus de 30 % des échantillons, les normes OMS sont dépassées. Les principaux pesticides détectés sont le DDT, le DDE, l'Endosulfan, le lindane, le malathion et le méthyl-parathion [6].

I.9. Réglementation et normes pour les pesticides

I.9.1 Réglementation

Il existe pour les pesticides des normes internationales, régionales et nationales. La réglementation algérienne concernant l'utilisation et le contrôle de produits phytosanitaires est d'introduction récente (environ 10 ans). Le contrôle des pesticides est régi par [25] :

- La loi numéro 87-17 du premier août 1987 relative à la protection phytosanitaire.
- Le décret exécutif numéro 95-405 du 02-décembre 1995 relatif au contrôle des produits phytosanitaires à usage agricole. A ce titre, il couvre les activités de commercialisation et d'homologation.

En amont, il s'agit de l'activité d'homologation : aucun pesticide à usage agricole ne peut être importé ou mis en vente en Algérie s'il ne dispose pas d'un numéro d'homologation délivré par la Commission Nationale des Pesticides. Cette Commission est régie par les dispositions de l'arrêté ministériel du 06 octobre 1996. Pour son travail, elle s'appuie sur deux comités spécialisés :

- Le Comité d'évaluation de la toxicité qui est composé de spécialistes de différents secteurs : santé, commerce, environnement, travail et industrie. Il rejette les dossiers de produits trop dangereux, sinon il impose des restrictions dans leur utilisation.
- Le Comité d'évaluation biologique qui est composé de spécialistes de la protection des végétaux. Il se prononce sur l'efficacité et le comportement des pesticides proposés à l'homologation.

En aval, l'Institut National de la Protection des Végétaux (INPV) a les prérogatives de contrôle des pesticides mis sur le marché. Ce contrôle concerne aussi bien l'importation que la commercialisation des pesticides. Il commence déjà au niveau des postes frontaliers où les pesticides importés ne sont admis que s'ils répondent aux caractéristiques suivantes :

- produit disposant d'un numéro d'homologation.
- péremption supérieure ou égale à 80 % de la durée de validité.
- emballage et étiquetage conforme aux normes en vigueur.
- caractéristiques physico-chimiques conformes aux normes homologuées.

Le contrôle s'étend aux distributeurs et revendeurs de pesticides en gros et au détail. Ce travail est effectué en brigades mixtes regroupant les inspecteurs phytosanitaires de Wilaya et les inspecteurs de la Direction de la Concurrence et des Prix du Ministère du Commerce.

I.9.2 Normes concernant les pesticides

Le responsable de la distribution de l'eau a une obligation concernant la qualité du produit fourni : elle consiste à respecter les valeurs limites fixées par les normes concernant les eaux destinées à la consommation humaine. Les normes les plus utilisées dans ce domaine sont :

- Les valeurs guides de l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) qui a fixé des seuils de recommandation par substance individualisée. Pour l'atrazine et le DDT par exemple, la recommandation est fixée à $2 \mu\text{g.L}^{-1}$
- la directive européenne n° 98/83 du 3 novembre 1998 prévoit pour les pesticides et produits apparentés (métabolites) une valeur maximale de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ par substance individualisée avec un maximum de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le total des produits détectés à l'exception de l'aldrine, diéldrine, heptachlore et époxyde d'heptachlore qui font l'objet d'une valeur limite réglementaire fixée à $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ [26].

Les coûts générés par la recherche de pesticides dans les échantillons d'eau font que celle-ci est effectuée en prenant en compte les spécificités régionales de leur utilisation et ne concerne en général qu'une dizaine de produits. Ceux qui sont recherchés le plus fréquemment, sont cités dans la liste diffusée par l'OMS (1994), qui donne des valeurs guides (tableau I. 8) [26].

Tableau I. 8 : Les Valeurs guides des pesticides de l'OMS [26]

PESTICIDES	VALEURS GUIDES ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	PESTICIDES	VALEUR GUIDE ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Alachlore	20	Lindane	2
Aldrine/Dieldrine	0,03	MCPA	2
Atrazine	2	Méthoxychlore	20
Dichloropropène	20	Propanil	20
Heptachlore	0,03	Simazine	2
Heptachlorobenzène	1	Trifluralin	20
DDT	2	2.4 DB	90

I.10. Analyse : Coût et difficultés [27]

Avant de traiter la pollution dans les eaux, il faut analyser qualitativement et quantitativement les pesticides présents dans ces eaux. Le coût élevé des techniques d'analyse entrave le suivi optimal de ces pollutions. En effet, il faut extraire, concentrer les échantillons puis les analyser.

Les laboratoires sont confrontés aux problèmes suivants pour la détection des pesticides dans les eaux :

- les laboratoires d'analyses ne disposent pas actuellement de techniques d'analyses permettant de détecter, en routine et à des coûts raisonnables, tous les composés mis sur le marché ;
- les concentrations peuvent varier largement dans le temps et dans l'espace selon les conditions et périodes d'emploi, leur solubilité dans l'eau, leur vitesse de dégradation, la nature des terrains, les situations météorologiques.

II METHODES D'EXTRACTION DES PESTICIDES PRESENTS DANS L'EAU

Avant de mettre en œuvre les techniques d'analyse des pesticides présents dans les eaux, il est nécessaire de tenir compte des éléments suivants :

- les molécules doivent être extraites de leur matrice ;
- les pesticides sont à l'état de traces : il faut donc les concentrer ;
- un grand nombre de pesticides ont un caractère hydrophobe et sont capables de s'accumuler sur des supports organiques, ou sur des oxydes minéraux métalliques, ce qui soustrait une partie des produits à analyser ;
- les produits de dégradation des pesticides sont innombrables ; il est donc extrêmement difficile de les évaluer ;

Les différentes étapes préalables à l'analyse sont donc : l'échantillonnage, l'extraction, la purification et la concentration.

II.1 L'échantillonnage

Les expériences menées dans le domaine de l'analyse des pesticides font apparaître une série de problèmes qui nécessitent de prendre certaines précautions pour garantir une interprétation indiscutable des résultats [28].

Plus de 80% des erreurs sont attribuables à l'échantillonnage de l'eau et à la conservation des échantillons, les sources d'erreurs pouvant être dûes :

- Aux lieux et aux moments de l'échantillonnage : fluctuation de la présence de pesticides en fonction de la profondeur et de la saison de l'échantillonnage ;
- Au matériel de l'échantillonnage : le choix du matériau influence l'évolution des molécules dûe à la sensibilité de la lumière, la volatilisation, etc. Le choix du flaconnage et le lavage des flacons pour limiter les risques de contamination ;
- Au traitement sur les terrains : les interférences possibles sont l'adsorption sur les matières en suspension, l'action des oxydants résiduels, la précipitation, la dégradation physique, chimique et biologique ;
- A la durée et aux conditions de stockage et de conservation.

II.2 L'extraction

Cette étape de traitement de l'échantillon avant son analyse apparaît comme étant déterminante pour la fiabilité des résultats d'analyse. L'extraction doit conduire à des taux de recouvrement R ou rendement de l'extraction maximum, R étant défini par le rapport de la quantité de pesticide extraite par le procédé sur la quantité initialement présente dans l'échantillon prélevé [29].

De nombreuses méthodes d'extraction des résidus de pesticides de leur substrat ont été mises au point et permettent la séparation et la concentration des produits à analyser. Actuellement, toutes les méthodes présentent des avantages et des inconvénients. Le choix d'une méthode pour des analyses de routine dépend :

- de la matrice (eau, sol, air, aliments).
- du ou des pesticides à analyser
- du matériel et des solvants disponibles.
- du matériel envisagé pour l'analyse.
- de la facilité de mise en œuvre, de sa rapidité et de considérations économiques.
- de la pureté des solvants.

Dans ce qui suit, les principales méthodes d'extraction des résidus de pesticides utilisées sont présentées.

II.2.1 L'extraction liquide-liquide (ELL)

L'ELL est une méthode classique qui reste actuellement, malgré l'existence de méthodes plus élaborées, encore utilisée. Elle est par ailleurs normalisée par l'US Environmental Protection Agency [30]. Son principe est basé sur l'utilisation d'un solvant ou d'un mélange de solvants organiques pour extraire les résidus de la phase liquide, généralement aqueuse, de l'échantillon à analyser ; les deux liquides ne devant pas être miscibles entre eux. L'extrait est ensuite concentré dans un évaporateur rotatif et / ou par un léger courant d'azote [30]. Cette extraction peut être effectuée en ampoule à décanter, par agitation du solvant avec l'eau ; elle doit être répétée à plusieurs reprises si l'on veut obtenir une extraction maximale ou totale.

Dans certaines publications [13], l'extraction se fait en continu par barbotage du solvant au sein de l'eau continuellement renouvelée ; le solvant et l'eau circulent dans le même sens. Le temps de contact du solvant avec l'eau étant trop faible, il est nécessaire d'effectuer au moins deux extractions. Cette extraction est recommandée pour les échantillons

qui risquent de former des émulsions ou qui posent tout autre problème lors de l'extraction en ampoule à décanter.

Faust [31] suggère une méthodologie qui a pour but de déterminer le solvant ayant le meilleur rendement d'extraction vis-à-vis d'un produit donné, les proportions respectives de solvant et de solution à mettre en œuvre et le nombre d'extractions à effectuer pour des exemples d'organophosphorés. Le tableau I. 9 résume ces conditions d'extraction [31].

Tableau I. 9 : Conditions utilisées pour l'extraction par solvant de quelques organophosphorés [31]

Pesticides	Solvants	Volume de l'échant. (ml)	Volume du solvant (ml)	Rendement d'extraction (%)
Parathion Diazinon	1:1 ether : ether de pétrole ou dichlorométhane	1000	100 -50-50-50-50	90
Dipterex, DDVP	Acétate-d'éthyl	50	50 - 25	94,5
Malathion Diazinon	Dichlorométhane ou benzène	100	30-30-30 100	100 -
Abate	Chloroforme	1000	50 - 25 - 25	70
Parathion, Methylparathion Diazinon Malathion Azinphos	Benzène	1000	500	99-100
Methylparathion Baytex	n-héxane	1000	100	> 90
Dursban	Dichlorométhane	50	100 - 50	92

Deleu et Copin [32] ont utilisé l'extraction manuelle par ampoule à décanter qui comprend une agitation d'une minute d'un échantillon de 750 ml d'eau à analyser avec 50 ml de chloroforme. Après décantation, le chloroforme est soutiré et filtré à travers un filtre hydrofuge. Cette opération est répétée deux fois, les trois extraits chloroformiques sont réunis et évaporés à pression réduite. Le résidu d'évaporation est solubilisé dans un volume connu de benzène. Une étude des rendements d'extraction a été entreprise sur des concentrations de 4 à 0,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Nitofène et de 40 à 0,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Neburon. Ils ont montré que cette méthode

était plus rapide, et plus reproductible. Les taux d'extraction étaient supérieurs à 97 % pour les deux molécules.

Une extraction liquide - liquide des résidus de pesticides (Atrazine, Metribuzine et Simazine) pour les eaux de surface a été décrite par Jeannot et Sauvard [33]. Ils ont utilisé trois extractions successives avec 60 ml de Dichlorométhane d'un échantillon de 1000 ml d'eau. Les rendements d'extraction varient entre 70 et 95%.

Par contre Chevreuil *et al* [34] ont utilisé un mélange de 85% d'hexane et 15% de dichlorométhane pour l'extraction liquide-liquide d'un échantillon de 500 ml d'eau contaminée par des organochlorés dans une rivière de la région de Paris.

Selon Bruchet *et al* [35], les composés HCH, Atrazine, EPTC, Thiométon, l' α et le β Endosulfon, ont été extraits au dichlorométhane à pH acide avec trois extractions successives de 100, 50 et 50 ml avec une agitation de 20 mn à chaque fois. Les dérivés de l'acide phénoxy acétique comme le 2,4-D et MCPA, les dérivés phénoliques comme le Dinosébe ainsi que le Pichlorame ont été extraits au toluène à pH acide. L'extraction doit se faire à pH acide avec un solvant de structure relativement voisine comme le toluène. Les acides phénoxyacétiques ne sont pas chromatographiables directement et doivent faire l'objet d'une méthylation préalable.

Subra *et al* [36] étudient l'extraction des herbicides chlorés d'un échantillon d'eau dopé de 0,3 à 1g.L⁻¹ par 10 ml d'hexane. Les rendements d'extraction varient de 89 à 100%.

Renaud [37] a étudié plusieurs extractions liquide-liquide des organophosphorés (malathion, Diclorvos et Fenitrothion) à différentes dates. La gamme de concentrations est de 1, 0,5, 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Les échantillons sont préparés avec de l'eau de robinet potable. Cette technique est réalisée avec trois extractions successives de 20, 25 et 25 ml de dichlorométhane. Il a obtenu des rendements d'extraction corrects mais non reproductibles d'une concentration à une autre et certains pesticides n'étaient plus détectés par l'appareil. Il a recommencé l'extraction avec une eau désionisée et une eau non chlorée qui a subi une étape d'affinage sur charbon actif en grains (CAG). Après extraction il a observé que les rendements sont meilleurs pour l'eau provenant du CAG que pour l'eau désionisée. Afin de mettre au point la technique d'extraction des pesticides, l'eau du robinet, chlorée, est à

proscrire. L'eau passée sur les CAG est préférable à l'eau déminéralisée. Les différents rendements d'extraction obtenus avec cette dernière sont compris entre 60 et 100 %.

II.2.2 Extraction en phase solide (SPE)

L'extraction en phase solide, ou SPE, utilise le principe de séparation des composés entre une phase liquide et une phase solide. La phase solide, qui se présente sous forme de poudre, est contenue dans une cartouche, entre deux frittés. Cette phase est spécialement étudiée pour retenir les composés organiques. La SPE consiste donc à faire passer un volume d'eau à analyser sur cette phase solide. Les composés organiques seront adsorbés alors que le solvant et les autres composés ne seront pas retenus. Les composés organiques intéressants seront ensuite élués par un solvant adéquat, présentant plus d'affinité pour eux que la phase solide. La SPE offre ainsi l'avantage d'utiliser peu de solvant. Suivant le choix de la phase solide, des interactions extrêmement sélectives peuvent être réalisées pour ne retenir que les composés désirés et éviter les interférences [38,39]. La figure 3 schématise une cartouche de SPE.

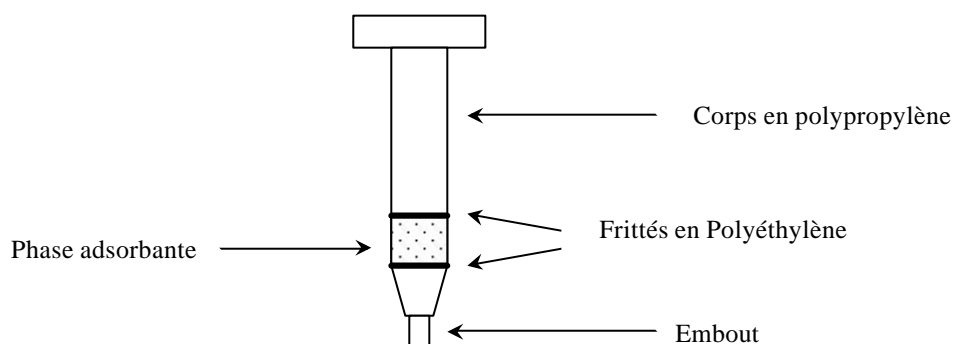


Figure 3 : Schéma d'une cartouche SPE

L'extraction en phase solide est considérée comme une nouvelle approche pour le prétraitement des échantillons aqueux car elle offre de nombreux avantages parmi lesquels on peut citer [37, 39, 40] :

- économie de temps et de solvant
- élimination des émulsions
- automatisation
- coûts réduits
- méthode écologique
- piégeage sélectif de plusieurs polluants

L'octadécyl non polaire C₁₈ est l'adsorbant le plus utilisé pour l'analyse des pesticides ; il est utilisé pour l'extraction de composés de différentes classes chimiques et couvrant une large gamme de polarités [41].

Pour la détermination d'un herbicide, le Phénoxyacide dans l'eau, René [42] a utilisé un matériau polymère. Les résultats obtenus indiquent que la capacité de sorption pour une précolonne est excellente et le taux de recouvrement à un pH égal à 3 est de 80%.

Renaud [37] a utilisé une cartouche dont la phase est une résine polymérique styrène-Divinyl-Benzène (cartouche SDB). Sur les sept molécules prises en compte, il a obtenu des rendements proche de 100% pour un volume d'eau de 750 ml.

Boussahel [38] a utilisé dans une cartouche de type Oasis HLB, à base de copolymères macroporeux, de l'eau minérale bicarbonatée pour évaluer les rendements de l'extraction de pesticides organochlorés par SPE fortifiés à niveau de 0,1 µg.L⁻¹. Il a obtenu des rendements compris entre 92 et 107 % pour la majorité des pesticides étudiés (organochlorés, organophosphorés et triazine).

II.2.3 Microextraction en phase solide

L'une des dernières-nées des méthodes d'extraction des résidus de pesticides à partir des échantillons liquides est la Microextraction en Phase Solide (SPME). C'est une technique qui consiste en l'immersion d'une fibre de silice fondue imprégnée de la phase solide dans l'échantillon liquide. Les analytes sont adsorbés sur la fibre, puis se désorbent dans l'injecteur par voie thermique pour la chromatographie en phase gazeuse ou par entraînement liquide pour la chromatographie liquide [43]. Elle apparaît comme une méthode efficace grâce à certaines de ses caractéristiques telles que [43,44] :

- ne nécessite aucun solvant organique ;
- compatible avec l'ensemble des systèmes GC et HPLC ;
- performante en ce qui concerne les limites de sensibilité ;
- rapide, souple et même économique en consommation de solvant.

Boussahel [38] a mis au point une méthode d'analyse des résidus de pesticides dans l'eau par SPME/GC. Il a fait une comparaison entre différentes méthodes d'extraction : SPME, extraction liquide - liquide, extraction en phase solide. Il a constaté que les limites de détection obtenues pour une série de pesticides par SPME étaient supérieures à celles obtenues par la méthode conventionnelle d'extraction liquide-liquide (ELL) avec de l'hexane et par extraction en phase solide (SPE) (tableau I. 10). Les limites de détection de ces deux dernières méthodes permettent d'atteindre les limites maximales prévues pour les analyses des pesticides dans les eaux potables, mais elle exigent un volume d'échantillon assez important (500 ml) et consomment des solvants (plus de 100 ml d'hexane pour l'ELL) et des cartouches non réutilisables (pour le SPE). D'autre part, elles demandent toutes les deux plus d'une heure de manipulation.

Tableau I. 10 : Comparatif de limites de détection obtenues par différentes méthodes [38]

Limites de détection (ppb)	SPME	ELL	SPE
Lindane	0,025	0,0005	0,0005
Heptachlore	0,005	0,0010	0,0010
2,4 DDE	0,005	0,0050	0,0050
a Endosulfan	0,005	0,0010	0,0010
b Endosulfan	0,005	0,0050	0,0050
2,4 DDT	0,005	0,0010	0,0010
4,4 DDT	0,005	0,0010	0,0050
4,4 DDE	0,005	0,0050	0,0050

Hernandez *et al* [44] ont utilisé la SPME avec quatre fibres différentes (diméthylsiloxane 100µm, polyacrylate 85µm, Carboxen/ PDMS 75µm, Carbowax/divinyl benzène 65µm) pour l'analyse de sept pesticides. Le rendement d'extraction dépend du type de fibre et est amélioré quand la solution est saturée avec du chlorure de sodium à 10%.

III METHODES DE QUALIFICATION ET QUANTIFICATION DES PESTICIDES DANS L'EAU

La chromatographie, procédé de séparation des constituants d'un mélange, est une méthode analytique de tout premier plan pour identifier et quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène. Pour l'analyse de routine des résidus de pesticides, les méthodes Chromatographiques sont les plus utilisées.

Des méthodes multirésidus sont en général choisies pour inclure le maximum de pesticides possibles en une seule analyse. Ceci fait que l'analyse d'un grand nombre de pesticides, bien que coûteuse, reste d'un rapport coût/efficacité très intéressant. Ces dernières décennies, l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) a été prédominante en raison de la puissance de séparation des colonnes capillaires et du choix possible de différents détecteurs de grande sensibilité. L'introduction de la détection par spectrométrie de masse (MS) dans l'analyse de routine, suivie d'identification automatique (comparaison complète des résultats avec ceux d'une banque de données) et de quantification, a beaucoup amélioré les performances de ces méthodes [45].

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), quant à elle, est de plus en plus utilisée depuis la mise sur le marché de nouveaux pesticides polaires et/ou thermolabiles, qui ne peuvent pas être analysés par CPG [29].

III.1 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Les principes de séparation par HPLC sont les mêmes que pour toute autre méthode chromatographique. Sa particularité se situe dans la phase mobile, qui est constituée d'un solvant liquide pur ou le plus souvent d'un mélange de solvants liquides de grande pureté (solvant de grade HPLC) ainsi que dans l'échantillon à analyser qui est sous forme liquide [45].

La HPLC est une méthode chromatographique sur colonne. C'est cette dernière qui contient la phase stationnaire solide (silice vierge ou greffée, polymère moléculaire ou échangeur d'ions). Chaque soluté injecté dans la colonne est soumis à deux effets antagonistes : un effet d'entraînement par la phase mobile dans laquelle il doit être très soluble et un effet de rétention par la phase stationnaire avec laquelle il interagit [46, 47, 48]. Les détecteurs couplés à la HPLC couramment utilisés pour l'analyse des résidus de pesticides sont [49] :

- la spectrophotométrie UV ;
- la barrette de diode ;
- la fluorescence (pour les pesticides fluorescents, les carbamates par exemple) ;
- les détecteurs électrochimiques ;
- la spectrométrie de masse (LC – MS) ;
- la LC-MS/MS [50].

III.2 Résultats des principaux travaux antérieurs effectués par HPLC pour l'analyse des résidus de pesticides.

Vessella et al [50] ont utilisé la HPLC pour la détermination de 21 pesticides à l'état de traces. L'analyse est faite sur une cartouche SPE suivie d'une séparation et d'une identification par HPLC couplée à un détecteur à barrette de diodes (LC-DAD) et à un spectromètre de masse en temps de vol (TOV). L'étude montre que la sensibilité des deux détections est comparable sur des eaux réelles.

Michelle *et al* [51] ont fait l'analyse de quatre pesticides dans les eaux (le chloropyriphos, le fenoxycarb, par SPME/CG/MS et l'ivermectin, l'hydramethylnon par SPME/HPLC/MS). Les résultats obtenus ont montré que la SPME/CG était plus reproductible que la SPME/HPLC. En outre, ils recommandent l'utilisation d'un étalon interne pour plus de précision.

Le Fur *et al* [52] ont mis au point une méthode pour la détermination de l'herbicide glyphosate et de ses métabolites dans les eaux naturelles par HPLC. Ils ont obtenu une bonne linéarité entre 0,1 et 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et des coefficients de variation inférieurs à 20%.

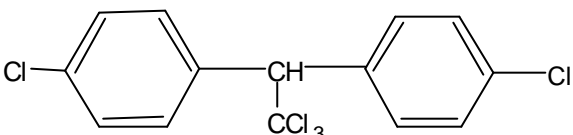
Rauzy, et Danjou [53] ont étudié l'extraction en phase solide de 30 pesticides à l'état de trace dans les eaux. Ils analysent ces résidus par HPLC/UV et obtiennent des rendements qui varient entre 50 et 105 %, les limites de détection allant de 0,02 à 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

VI. LE DICHLORODIPHENYLTRICHLOROETHANE (DDT)

V.I.1 Propriétés physico-chimiques du DDT

Le DDT est un pesticide organochloré [Trichloro- 1, 1, 1 bio-(p-chlorophényl)- 2,2 ethane] qui a été synthétisé pour la première fois en 1847. La découverte de son activité insecticide puissante en 1935 a conduit à son utilisation généralisée en agriculture. Il a été le principal produit utilisé pendant les années 50 et 60 dans le cadre de la campagne mondiale d'éradication du paludisme soutenue par l'OMS [54]. Le DDT est un insecticide de contact neurotoxique. Il se présente sous la forme de deux isomères : 2,4-DDT et 4,4-DDT. Son principal produit de dégradation est le DDE (2,4-DDE et 4,4-DDE) ; ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau I. 11 [55].

Tableau I. 11 : Propriétés physico chimique du DDT [37]

Formule brute	Formule développée	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau à 20°C (mg.L ⁻¹)	Log K _{ow}
C ₁₄ H ₉ Cl ₅		354,49	0,08	5,63

V.2 Effets du DDT sur la santé [54,55]

Le DDT est un composé organique persistant. Cela signifie qu'il peut rester dans l'environnement longtemps (jusqu'à 15 ans) après son application. Pendant ce temps, le DDT et ses produits de dégradation peuvent contaminer la chaîne alimentaire et s'accumuler dans les tissus adipeux. En 1992, lors de la conférence de Rio, apparaît la notion de polluants organiques persistants (POPs), parmi lesquels le DDT. Ils ont été tous interdits, mais on autorise les pays qui en font la demande à utiliser le DDT contre les insectes vecteurs de maladies. Le DDT est dispersif ; il a été retrouvé dans les neiges de l'Arctique. Il est aussi bioaccumulatif ; les animaux qui l'absorbent n'en meurent pas mais ne parviennent pas à l'éliminer. Ils le stockent dans leurs graisses et il est retrouvé à concentration élevée chez les animaux au sommet de la chaîne alimentaire.

Le DDT est très toxique vis-à-vis des insectes, mais relativement peu vis-à-vis des mammifères. Chez l'homme, après une ingestion de 300 à 500 mg, on constate les premiers symptômes tels qu'une transpiration abondante, des perturbations de sensibilité aux lèvres et à la langue ainsi que des maux de tête et des malaises. Les personnes ayant avalé des quantités importantes de DDT sont devenues excitables et ont souffert de crises d'épilepsie. Cet impact du DDT sur le système nerveux a été confirmé par des expérimentations sur l'animal. Il a également été mis en évidence qu'une exposition au DDT chez l'animal par voie orale est susceptible d'entraîner des cancers du foie. Le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) estime que ce pesticide est un cancérogène possible, l'EPA le considère, ainsi que ses métabolites, comme des cancérogènes probables [56]. La quantité de DDT accumulée dans les sols jusqu'à aujourd'hui, est estimée en tout à environ 300 000 tonnes [57].

V.3 Comportement du DDT dans l'environnement [56]

Le DDT s'est répandu dans l'air, l'eau et les sols à l'occasion de sa synthèse industrielle et de son utilisation comme insecticide. Le DDT et ses métabolites peuvent gagner l'atmosphère par évaporation à partir des sols ou des eaux contaminés. Dans l'air, ces substances finissent par se déposer sur les sols ou les eaux de surfaces. Dans les eaux, le DDT s'associe à des particules en suspension, se dépose et s'intègre aux sédiments. Il est alors consommé par les poissons et les petits organismes aquatiques. Le DDT présent dans le sol est susceptible d'être absorbé par certains végétaux et, par la suite, par les animaux et les êtres humains qui s'en nourrissent.

Notre travail consistera en une mise au point d'une méthode d'analyse d'un pesticide organochloré (DDT) dans l'eau, suivie d'une évaluation d'une méthode d'extraction liquide-liquide. Pour cela les caractéristiques des matériels et des produits utilisés tout au long de nos manipulations sont décrits ci-dessous.

I. MATERIELS ET PRODUITS

- Chromatographe liquide de Haute Performance de marque Gilson composé de :
 - 1- Une pompe monopiston (modèle 302)
 - 2- Un module manométrique (modèle 802)
 - 3- Un injecteur Rheodyne 7125 muni d'une boucle d'injection de 20 μL
 - 4- Un détecteur spectrophotométrique UV/Visible type Holochrome (Gilson)
 - 5- Une colonne Spherisorb 5 ODS 2, de 25 cm de long et 4,6 mm de diamètre interne (OSI)
 - 6- Un intégrateur-calculateur LCI 100 (Perkin Elmer)
- Micro seringues en verre de 25 μL et de 500 μL (Hamilton)
- Spectrophotomètre UV/ Visible Uvikon 860
- Agitateurs magnétiques (Fisherbrand)
- Compresseur d'air de marque MonteCarlo 220
- Standards purs de 2,4- DDT et 4,4- DDT (Cluseau)
- Hexane grade pesticide (Merck)
- Dichlorométhane grade pesticide (Merck)
- Méthanol de qualité HPLC (Prolabo)
- Sulfate de sodium anhydre (Merck)
- Verreries courantes de laboratoire
- Papier filtre grade 289 à 150mm (Sartorius)
- Eau distillée produite au laboratoire sur un appareil de marque Monodest 300.

II PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II.1 Préparation des solutions étalons de DDT

Les solutions mères du pesticide à 1g.L^{-1} sont obtenues par dissolution directe du standard pur dans du méthanol de qualité HPLC. Les solutions peuvent être utilisées pendant six mois si elles sont conservées à 4 °C. A partir de ces solutions, nous avons préparé des solutions de travail à 10mg.L^{-1} . Ces dernières doivent être préparées chaque semaine.

II.2 Méthode d'extraction

Nous nous sommes proposés, en partant de la méthode officielle d'extraction liquide-liquide utilisée dans l'Union Européenne [58], d'optimiser certains paramètres tels que le type de solvant et le volume de solvant. Un volume de 500 ml d'eau distillée est dopé à niveau de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ de chaque pesticide à partir des solutions étalons à 10 mg L^{-1} . Après une heure de repos, nous avons appliqué le protocole expérimental décrit sur la figure 3 :

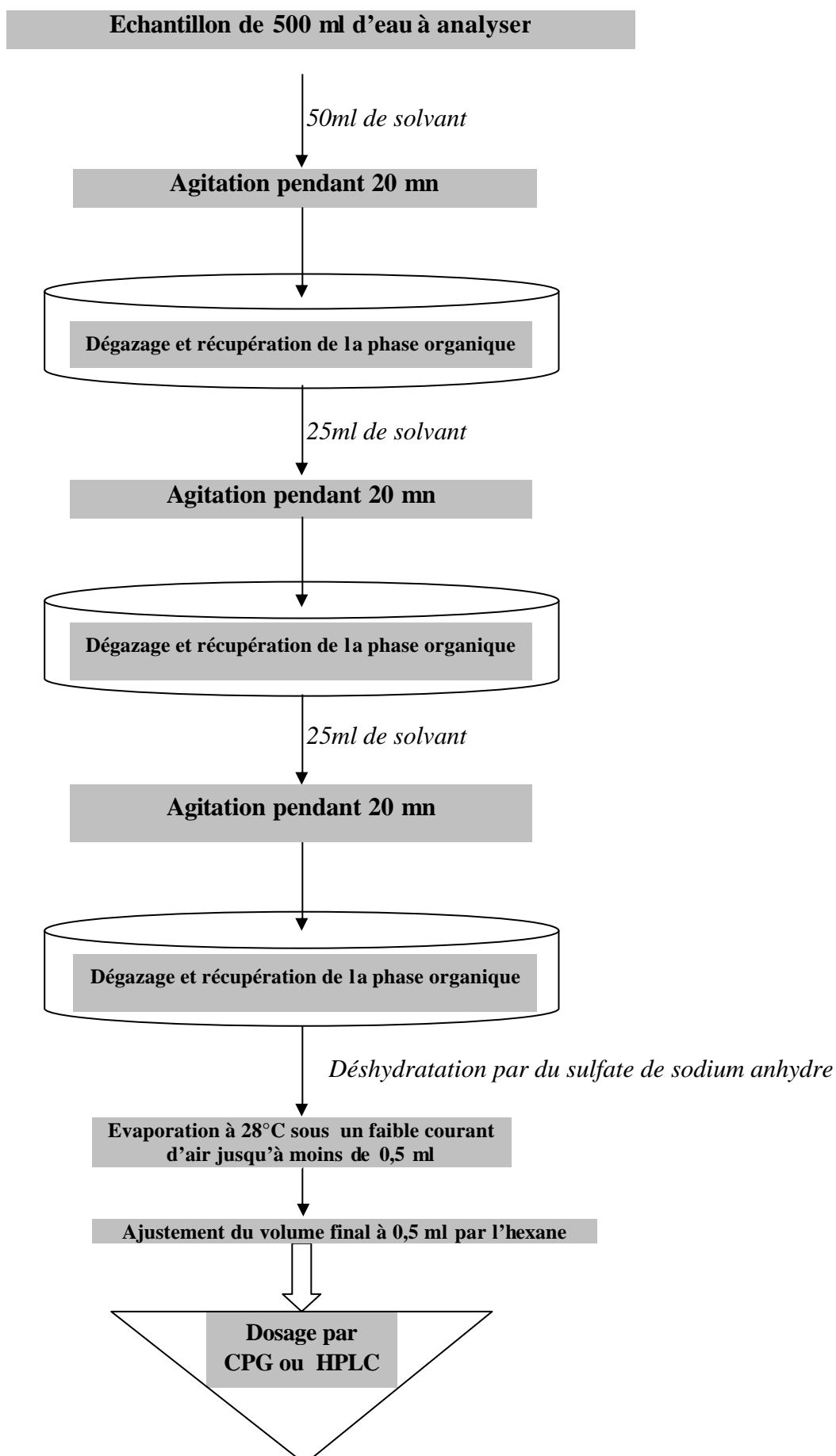


Figure 3 : Protocole expérimental de la méthode officielle d'extraction liquide-liquide

I. MISE AU POINT DE LA METHODE ANALYTIQUE

En tant que pesticide organochloré, le DDT est plutôt dosé par CPG avec détecteur à capture d'électron. La non disponibilité de ce type de détecteur dans notre laboratoire, nous a poussé à mettre au point une méthode par HPLC, avec détecteur UV/Visible.

I.1 Détermination des Spectres UV du 2,4 et 4,4 DDT

Pour pouvoir déterminer la longueur d'onde à laquelle il faut placer le détecteur UV/visible, nous avons d'abord déterminé les spectres UV des deux produits. Ils sont présentés sur la figure 4 et ont été obtenus par l'analyse d'une solution de 5 mg.L⁻¹ de chaque produit dans du méthanol par un spectrophotomètre UVICON 860. Nous pouvons constater que les deux produits présentent une large bande absorbante entre 200 et 220 nm avec un maximum d'absorbance à 204,0 nm pour le 2,4 et le 4,4 -DDT.

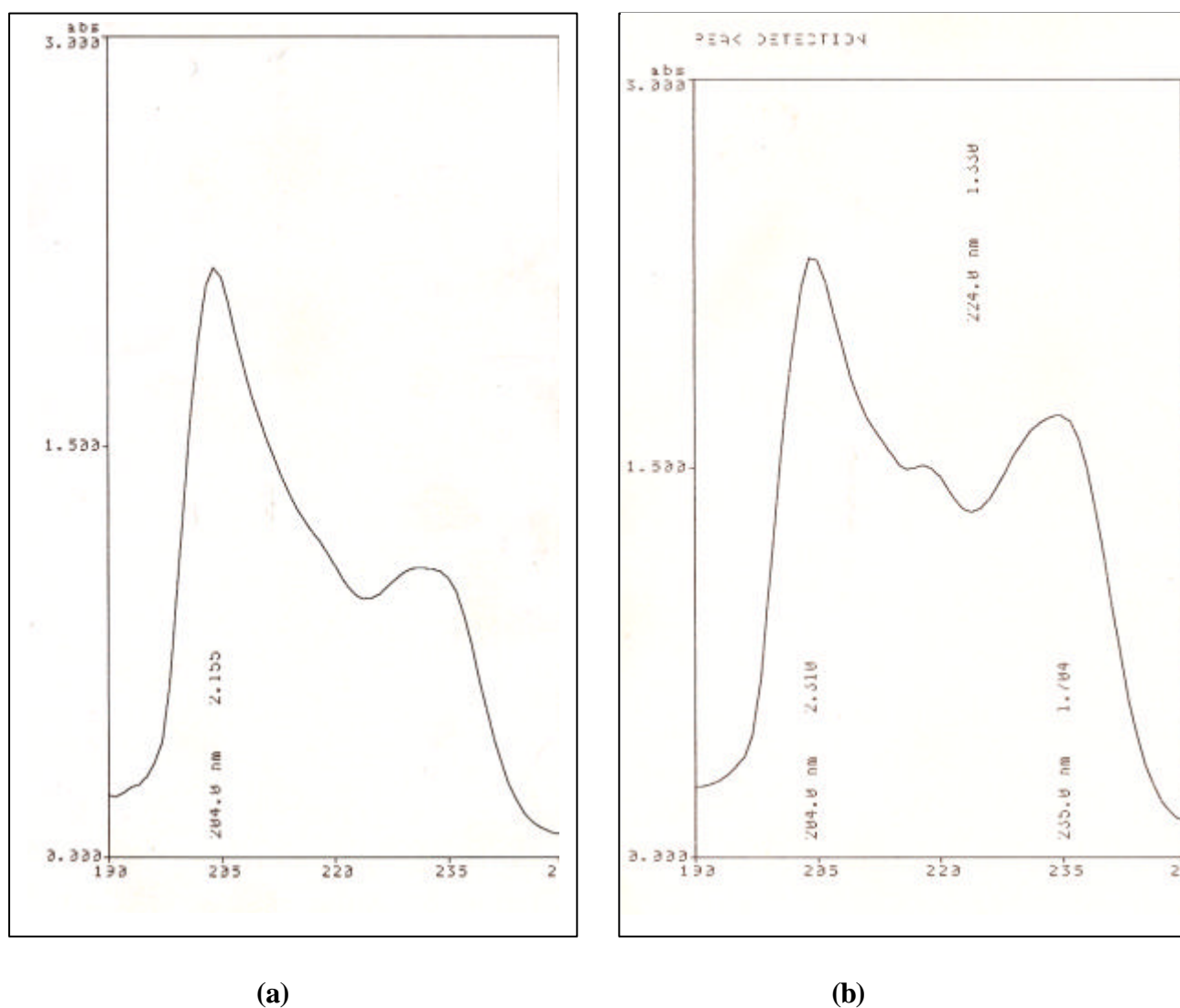


Figure 4 : Spectres UV des deux isomères du DDT(a) 2,4- DDT, (b) 4,4- DDT

I.2 Optimisation de la composition de la phase mobile

En fixant la longueur d'onde à 215 nm (à cette valeur la stabilité du détecteur est maximale) et la vitesse de la phase mobile à $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, nous avons suivi le comportement des pics chromatographiques des deux produits en fonction de la composition de la phase mobile en solvant polaire (le méthanol) et de l'eau.

La meilleure résolution des deux pics a été obtenue pour une composition de 90-10 (méthanol-eau). Un chromatogramme d'une solution contenant $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de chaque produit est présenté sur la figure 5. Avec cette phase mobile, les temps de rétention de deux pics sont respectivement de 8,9 et 10,3 minutes pour le 4,4-DDT et le 2,4-DDT.

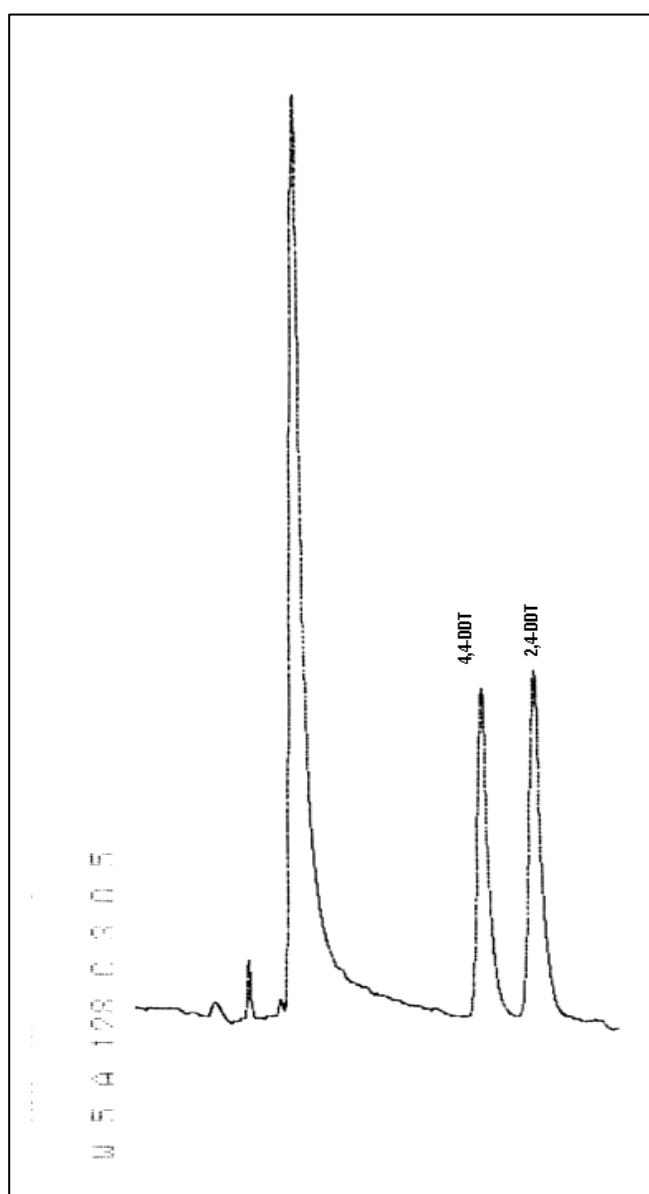


Figure 5 : Chromatogramme d'une solution à $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de 2,4 et 4,4 -DDT

II. VALIDATION DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE

II. 1 Résultats de l'étalonnage

La linéarité des méthodes d'analyse a été établie en s'inspirant en partie de la norme ISO 8466 - 1. En choisissant comme plage de travail 1 - 20 mg.L⁻¹, nous avons préparé cinq solutions étalons de concentrations respectives 1 - 5 - 10 - 15 - 20 mg.L⁻¹, dont nous avons injecté 20 µl par ordre croissant. Pour chaque point, l'injection a été répétée trois fois. Les résultats obtenus (figure 6) ont été traités par le logiciel Excel de Microsoft et consignés dans le tableau III.1.

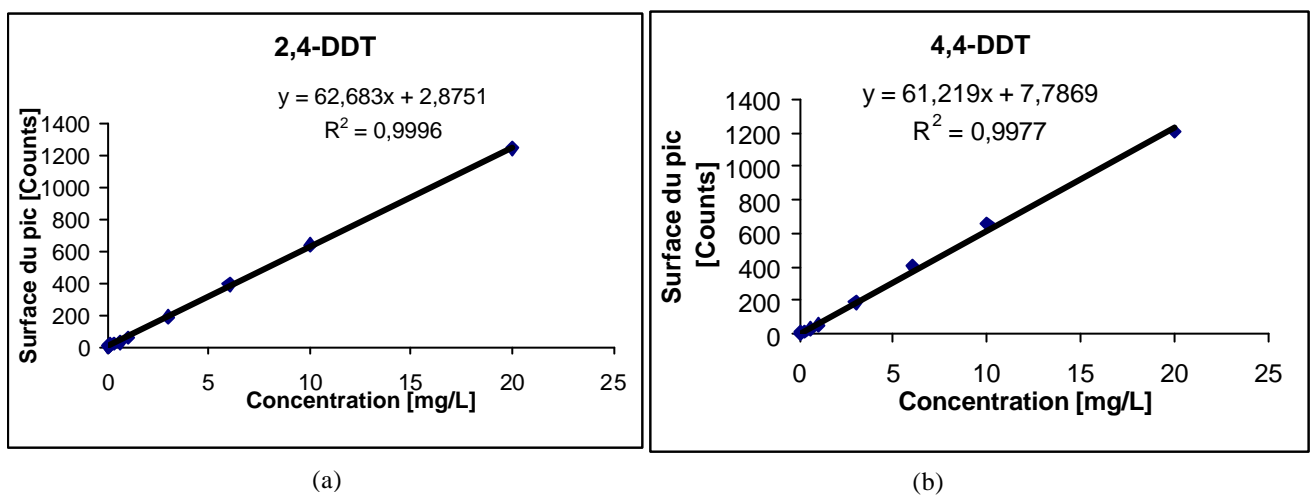


Figure 6 : Domaines de linéarité obtenus pour (a) le 2,4-DDT et (b) le 4,4-DDT

La linéarité, par la présente méthode, est confirmée par la comparaison du facteur calculé t_{cal} à la valeur tabulée de la loi de Student pour n-2 degrés de liberté et un niveau de signification ∞ de 0,05 test bilatéral. Ce paramètre est calculé selon la formule suivante :

$$t_{cal} = \sqrt{\frac{R'^2(n-2)}{1-R'^2}} \quad (1)$$

Tableau III.1 : Facteurs de linéarité, coefficients de corrélation des deux pesticides.

Composés	Equation de la droite	R' 2	t _{cal}
2,4-DDT	y = 62,683x + 2,8751	0,9996	78,7
4,4-DDT	y = 61,219x + 7,7869	0,9977	30,1

Les deux produits organochlorés étudiés présentent une excellente linéarité dans le domaine de concentration choisi ; ceci est confirmé par les valeurs de t_{cal} qui sont largement supérieures à t_{0,975}, la valeur tabulée de la loi t de Student (pour 3 degrés de liberté et un niveau de signification α de 0,05 test bilatéral, t_{0,975} = 3,18).

II. 2 La répétabilité de l'appareil

La répétabilité de l'appareil est validée selon la norme AFNOR XPT 90-210. Pour cela, nous avons effectué cinq injections consécutives d'une même solution étalon à 1 mg.L⁻¹. Cette opération correspond à la détermination de la fidélité de l'appareil. Les paramètres suivants peuvent être calculés:

σ : écart - type expérimental

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X - x_i)^2}{n - 1}} \quad (2)$$

x_i : mesure obtenue après l'injection i en mg.L⁻¹,

n : nombre de mesures effectuées (n = 5 dans notre cas),

X : moyenne des i mesures obtenues en mg.L⁻¹.

C.V. : coefficient de variation de répétabilité exprimé en pourcentage

$$C.V. = 100 \cdot \frac{s}{X} \quad (3)$$

L.R. : limite de répétabilité selon la norme NF ISO 5725 [58]

$$L.R. = (t_{0,975} \sqrt{2}).s \quad (4)$$

$t_{0,975}$: valeur tabulée de la loi t de Student à (n -1) degré de liberté et à un niveau de signification α de 0,05 (test bilatéral) et qui est égale à 2,13

I.C. : intervalle de confiance pour une probabilité de 0,95 et qui a pour équation :

$$I.C. = X \pm t_{0,975} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III. 2. Les coefficients de variation (C.V.) obtenus sont inférieurs à 20% et dénotent une bonne précision de la méthode d'analyse.

Tableau III. 2 : Test de répétabilité de l'appareil

Composés	X (mg.L ⁻¹)	s	C.V. (%)	L.R.	I.C. (mg.L ⁻¹)
2,4-DDT	1,780	0,334	18,75	1,006	1,462 - 2,098
4,4-DDT	1,135	0,174	15,38	0,524	0,969 - 1,301

II. 3 Les limites de détection et de quantification de l'appareil

La limite de détection est la plus petite quantité d'un composé à examiner dans un échantillon pouvant être détectée et considérée comme différente du blanc (avec une probabilité donnée), mais non nécessairement quantifiée comme valeur exacte. Par contre, la limite de quantification est la plus petite grandeur d'un composé à examiner dans un échantillon pouvant être quantitativement déterminée avec un C.V. adéquat.

Après un parfait nettoyage de la seringue avec le méthanol, le solvant pur est injecté cinq fois afin de déterminer le blanc. Ensuite, des dilutions successives de la solution étalon sont injectées par ordre croissant afin d'éviter toute contamination. Pour chaque point, trois injections sont effectuées. La limite de détection (L.D.) est appréciée selon la norme NF X 09-072 :

$$L.D. = \bar{y} + 2\sqrt{2}.t_{1-\alpha}.S \quad (6)$$

où :

\bar{y} : La teneur moyenne du blanc en ng.L⁻¹

σ : écart - type obtenu sur le blanc

Pour $\alpha = 0,05$ test unilatéral et 4 degrés de liberté, $t = 2,13$

Les résultats sont présentés dans le tableau III. 3

Tableau III. 3 : Limites de détection et de quantification de l'appareil

Composés	\bar{y} Moyenne du blanc (ng.L ⁻¹)	S	Limite de détection L.D. (ng.L ⁻¹)	Limite de quantification (ng.L ⁻¹)
2,4-DDT	3,0	0,321	4,9	20,0
4,4-DDT	4,0	0,295	5,8	20,0

II.4 Discussion

La mise au point de cette méthode analytique a été longue et fastidieuse mais nécessaire, car elle nous a permis de nous affranchir du détecteur à capture d'électron qui est un appareil très délicat. Les temps de rétention obtenus : 8,9 et 10,3 minutes respectivement pour le 4,4- DDT et le 2,4- DDT, sont raisonnables ce qui permet l'analyse d'un grand nombre d'échantillons par jour.

D'autre part, les limites de quantification, les coefficients de variation et les domaines de linéarité obtenus sont très satisfaisants et encourageants pour l'utilisation de cette méthode dans le dosage de résidus de ces deux pesticides aussi bien dans les eaux que dans les aliments. Les limites de détections sont de loin inférieures aux normes internationales qui ne doivent pas dépasser 0,1 µg.L⁻¹.

Cette méthode va nous permettre d'évaluer correctement la suite du travail, à savoir l'optimisation de la méthode officielle d'extraction liquide-liquide utilisée dans l'Union Européenne.

III. Evaluation des méthodes d'extraction par l'analyse par HPLC

III. 1 Extraction liquide-liquide avec agitation manuelle

III. 1. 1 Choix du solvant

Des échantillons de 500 ml d'eau distillée sont dopés à un niveau de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ de chacun des pesticides. Nous avons appliqué alors une extraction liquide-liquide avec successivement trois volumes du solvant organique (50, 25, 25 ml) et une agitation manuelle dans une ampoule à décanter de 20 minutes à chaque fois comme préconisée par la méthode officielle. Nous avons testé deux solvants ; l'hexane (le produit indiqué dans la méthode officielle) et le dichlorométhane (un solvant disponible dans notre laboratoire et utilisé dans certaines publications [33, 34, 35]). Les chromatogrammes obtenus dans les deux cas sont montrés sur les figures 7 et 8.

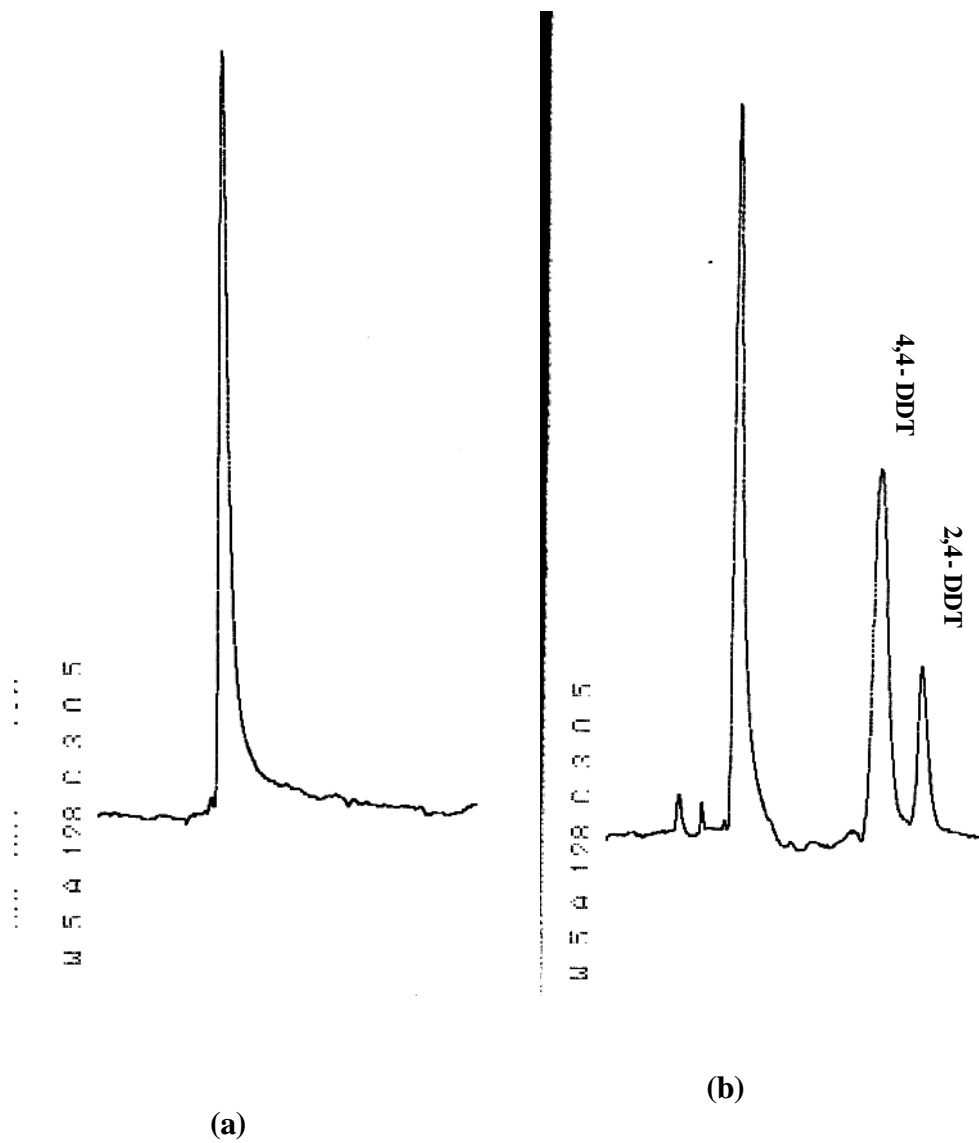


Figure 7 : Chromatogrammes d'extraction avec de l'hexane d'échantillons d'eau distillée pure (a) et dopée à $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ de 4,4 - DDT et 2,4-DDT (b)

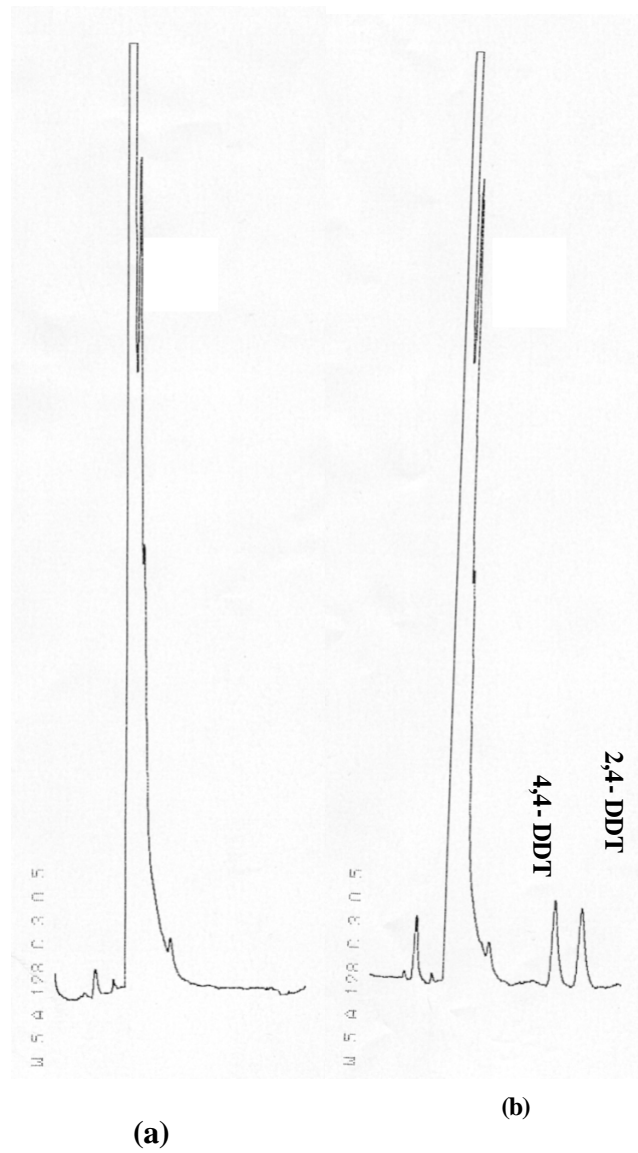


Figure 8 : Chromatogrammes d'extraction avec du dichlorométhane d'échantillons d'eau distillée pure (a) et dopée à $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de 4,4 – DDT et 2,4-DDT (b)

Les rendements obtenus R (tableau III. 4) montrent bien que l'hexane est un solvant d'extraction adéquat dans le cas du DDT et que le dichlorométhane ne convient pas pour l'extraction de ces pesticides. Les rendements obtenus avec ce dernier sont inférieurs à 60 %, limite recommandée par l'Union Européenne et adoptée par l'OMS.

Tableau III. 4 : Rendements d'extraction R avec agitation manuelle pour les deux solvants (n =5)

Solvants	2,4-DDT				4,4-DDT			
	A ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	S	R (%)	C.V. (%)	A ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	S	R (%)	C.V. (%)
Hexane	2,05	0,37	102,5	18,01	1,85	0,36	92,3	19,46
Dichlorométhane	1,06	0,20	52,9	18,87	1,18	0,21	59,1	17,45

A : concentration de l'échantillon analysé après extraction ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Ces résultats s'expliquent par le fait que le DDT est une molécule hydrophobe très peu polaire [59] par conséquent, son affinité est beaucoup plus grande pour un solvant très peu polaire tel que l'hexane que pour un autre moyennement polaire tel que le dichlorométhane.

III. 1. 2 Optimisation du volume d'extraction

Après avoir opté pour l'hexane comme solvant d'extraction, nous avons essayé dans une seconde étape d'optimiser les volumes d'extraction utilisés. Pour cela, nous avons effectué des expériences en faisant varier les volumes en partant de 100 ml (celui de la méthode officielle). Les résultats obtenus représentés sur la figure 9 montrent bien l'influence du volume du solvant d'extraction sur les rendements. Compte tenu des C.V. obtenus (tableau III. 5) et de la valeur de rendement minimale de 60 % imposée, le volume d'extraction optimale est de 50 ml ce qui représente un gain de 50 % sur la méthode officielle.

Tableau III. 5 : Optimisation du volume de solvant d'extraction

Volume d'extraction (ml)	2,4-DDT		4,4-DDT	
	R (%)	C.V. (%)	R (%)	C.V. (%)
20	71,5	21,53	65,1	21,53
30	84,6	20,71	72,7	19,31
50	90,4	18,29	80,9	21,45
100	102,5	18,01	92,3	19,46

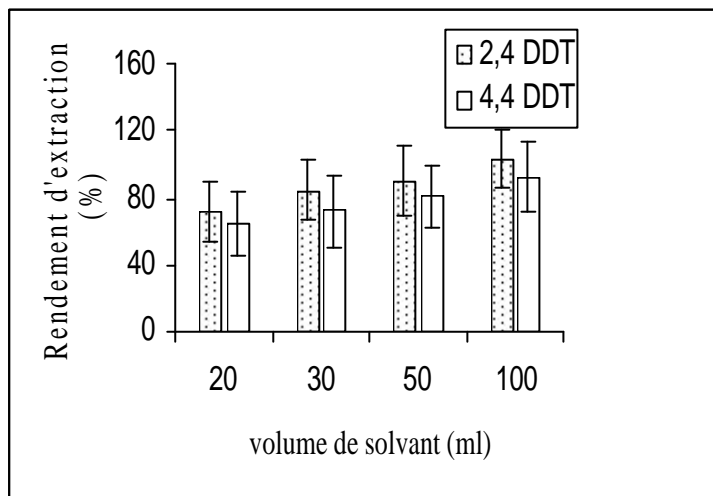


Figure 9: Rendement d'extraction en fonction de volume du solvant d'extraction

III. 1. 3 Optimisation du temps d'agitation

Après avoir optimisé le volume d'extraction, nous avons essayé de faire la même opération avec le temps d'extraction. Pour cela, nous avons effectué des expériences avec le même volume d'extraction (50 ml) et avec différents temps d'agitation. Les résultats obtenus (figure 10) montrent bien que le temps d'agitation influe sur le rendement d'une manière relativement faible. Néanmoins, compte tenu des C.V. obtenus (Tableau III. 6) et de la valeur de 60 % imposée, un temps d'agitation de 15 minutes est le plus recommandé.

Tableau III. 6 : Optimisation du temps d'extraction

Temps d'extraction	2,4-DDT		4,4-DDT	
	R (%)	C.V. (%)	R (%)	C.V. (%)
10	97,7	18,01	89,2	24,12
15	90,4	18,29	80,9	21,45
20	102,5	18,01	92,3	19,46

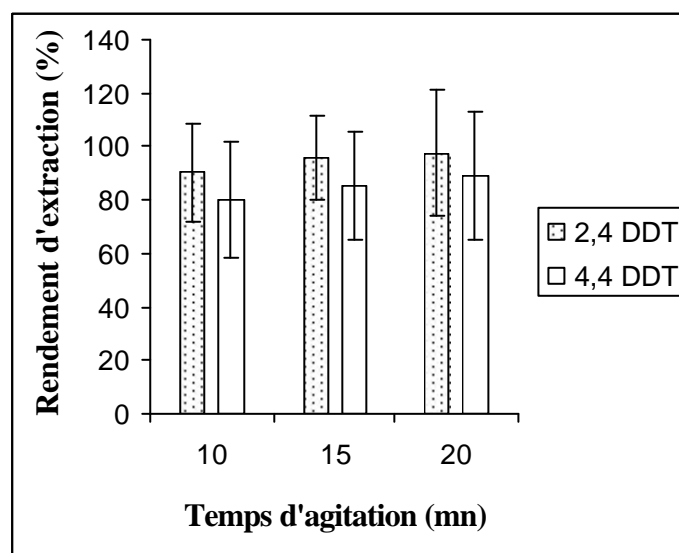


Figure 10 : Rendement d'extraction en fonction du temps d'extraction

III. 1. 4 Optimisation du nombre d'extractions

Le troisième paramètre à optimiser a été le nombre d'extractions à effectuer sur un même échantillon. Pour cela, en comparant les résultats obtenus avec 3 et 2 extractions pour un même volume total de solvant d'extraction (50 ml) et un même temps (15 mn), nous n'avons pas noté une différence significative, ce qui nous pousse à conclure que deux extractions sont suffisantes pour atteindre un résultat satisfaisant (figure 11).

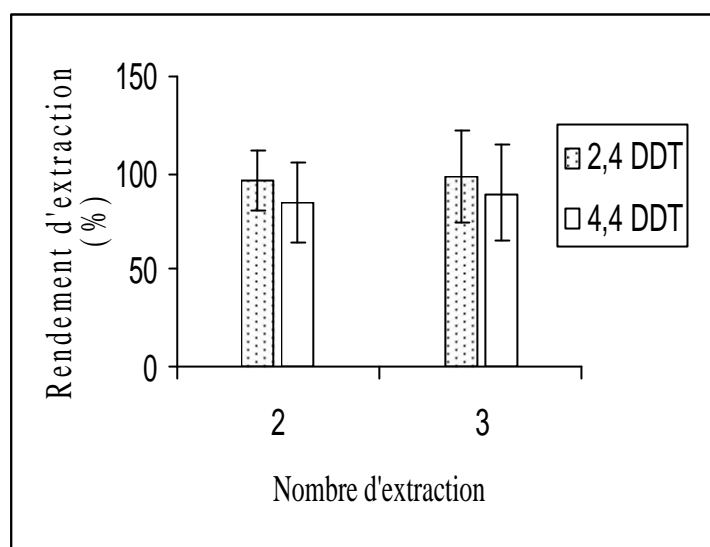


Figure 11 : Rendement en fonction du nombre d'extractions

En résumé, une extraction avec un volume total de 50 ml d'hexane en deux fois avec une agitation manuelle de 15 minutes à chaque fois permet d'obtenir des rendements d'extraction satisfaisants.

III. 2 Extraction liquide-liquide avec agitation magnétique, solvant hexane

Afin d'améliorer la reproductibilité obtenue avec l'agitation manuelle, nous avons testé l'agitation magnétique en essayant de voir l'influence du temps et de la vitesse d'agitation sur les rendements d'extraction.

III.2.1 Influence du temps d'agitation

Un volume de 500 ml d'eau distillée a été dopé à niveau de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ en DDT et maintenu sous agitation magnétique de 1000 tours par minute pour des durées d'agitation qui varient de 5 à 20 minutes. Les volumes d'hexane utilisés sont de 50 ml (2 fois 25) à chaque fois.

L'analyse par HPLC a donné les résultats qui sont regroupés dans le tableau III. 7. Les rendements d'extraction obtenus sont satisfaisants (supérieurs à 60 %) et les coefficients de variation sont largement inférieurs à 20 % pour les deux pesticides (figure 12).

Tableau III. 7 : Influence du temps d'agitation sur le rendement d'extraction

Temps d'agitation (min)	2,4-DDT				4,4-DDT			
	A ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	S	R (%)	C.V. (%)	A ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	S	R (%)	C.V. (%)
20	1,70	0,17	84,8	10,00	1,59	0,13	79,3	8,18
15	1,59	0,14	79,5	8,81	1,44	0,13	72,2	9,02
10	1,47	0,17	73,7	11,56	1,38	0,14	68,8	10,14
5	1,39	0,13	69,6	9,35	1,25	0,12	62,3	9,60

A : concentration de l'échantillon analysé après extraction ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

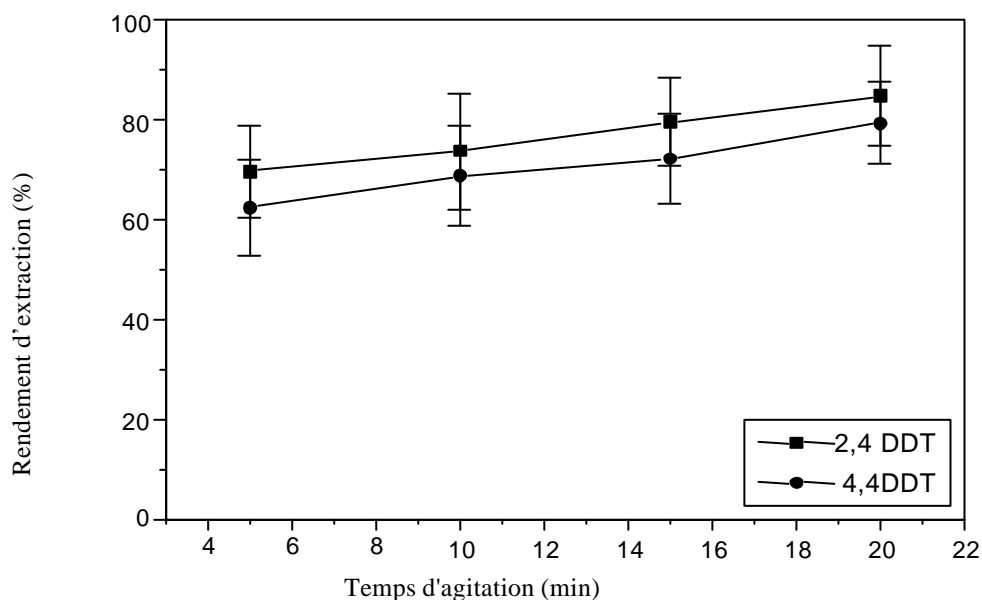


Figure 12 : Rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation

III.2.2 Influence de la vitesse d'agitation

Avec un temps d'agitation de 5 minutes et un volume total de 50 ml (2 fois 25 ml) d'hexane, nous avons fait varier les vitesses d'agitation entre 500 et 1000 tr. min⁻¹.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III. 8 et schématisés sur la figure 13. Ils montrent qu'en augmentant la vitesse d'agitation, le rendement d'extraction s'améliore et le coefficient de variation diminue.

Une vitesse d'agitation magnétique élevée améliore le contact entre les deux phases aqueuses et organiques et permet aussi une meilleure extraction des deux pesticides qui ont une plus grande affinité pour l'hexane et ce compte tenu de leurs hydrophobicité.

Tableau III. 8 : influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction

Vitesse d'agitation (tr. min ⁻¹)	2,4-DDT				4,4-DDT			
	A (µg.L ⁻¹)	S	R (%)	C.V. (%)	A (µg.L ⁻¹)	S	R (%)	C.V. (%)
500	1,01	0,12	50,3	12,22	0,93	0,13	46,3	13,54
600	1,17	0,14	58,7	11,51	1,04	0,11	52,1	10,53
800	1,33	0,14	66,6	10,44	1,22	0,13	60,8	11,01
1000	1,39	0,13	69,6	9,35	1,25	0,12	62,3	9,60

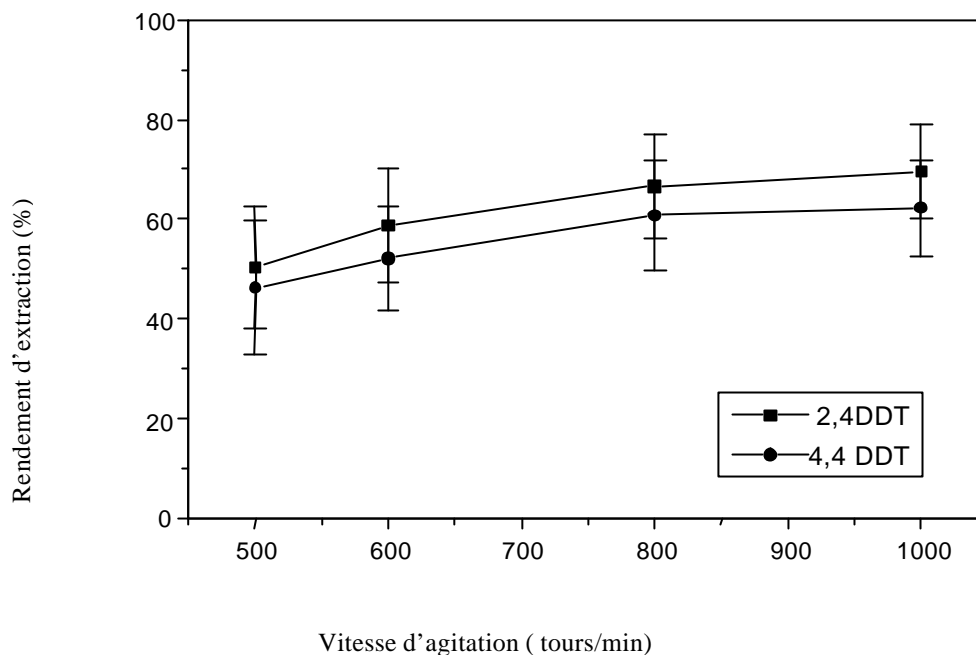


Figure 13 : Rendements d'extraction en fonction de la vitesse d'agitation

En résumé, les conditions optimales (R et C.V.) avec cette méthode sont une agitation de $1000 \text{ tr. min}^{-1}$ pendant deux fois 15 minutes avec deux fois 25 ml d'hexane.

IV. APPLICATION A DES EAUX REELLES

Après avoir optimisé cette méthode d'extraction liquide-liquide sur de l'eau distillée, nous avons choisi de l'appliquer sur des eaux réelles de différentes origines.

IV. 1 Echantillonnage

Nous avons choisi d'analyser trois types d'eau : eau de robinet, eau de forage et eau embouteillée.

Les eaux de robinet ont été prélevées à différents endroits de la région algéroise : l'Ecole Nationale Polytechnique, Boumerdes, Draria, Blida et Ain-Benian.

Les eaux de forage ont été prélevées à l'ITCMI (Institut Technique des Cultures Maraichères et Industrielles) de Staoueli et à la Pépinière d'El Alia sur des puits en cours d'utilisation pour l'irrigation des cultures.

Nous avons aussi choisi d'étudier cinq eaux embouteillées de différentes régions du pays (une de l'ouest, une de l'est, une du sud et deux du centre).

IV.2 Mode de prélèvement

Tous les échantillons ont été prélevés dans des flacons en verre de 250 ml pour les eaux de puits et les eaux potables. Ils ont été conservés dans l'obscurité à 4°C. Pour les eaux minérales nous avons utilisé l'eau des bouteilles en plastique de 1,5 litre vendues dans le commerce. Les extractions ont été effectuées au maximum dans les 24 heures suivant le prélèvement. Pour les eaux des puits, l'eau est aspirée à la surface à l'aide de pompes ; les échantillons ont été donc prélevés à partir de conduites alimentées par ces pompes.

IV.3 Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III. 9. Des exemples de chromatogrammes de ces analyses sont exposés sur la figure 14.

Tableau III. 9 : Résultats d'analyses de quelques eaux réelles (n.d: non – détecté)

Désignation	2,4- DDT [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	4,4-DDT [$\mu\text{g.L}^{-1}$]
ITCMI de Staoueli	0,94	2,28
Pépinière Bab Ezzouar	n.d.	n.d.
Eau de robinet Draria	n.d.	n.d.
Eau de robinet ENP	n.d.	n.d.
Eau de robinet Blida	n.d.	n.d.
Eau de robinet Boumerdes	n.d.	n.d.
Eau de robinet Ain Benian	n.d.	n.d.
Eau embouteillée n°1	n.d.	n.d.
Eau embouteillée n°2	n.d.	n.d.
Eau embouteillée n°3	n.d.	n.d.
Eau embouteillée n°4	n.d.	n.d.
Eau embouteillée n°5	n.d.	n.d.

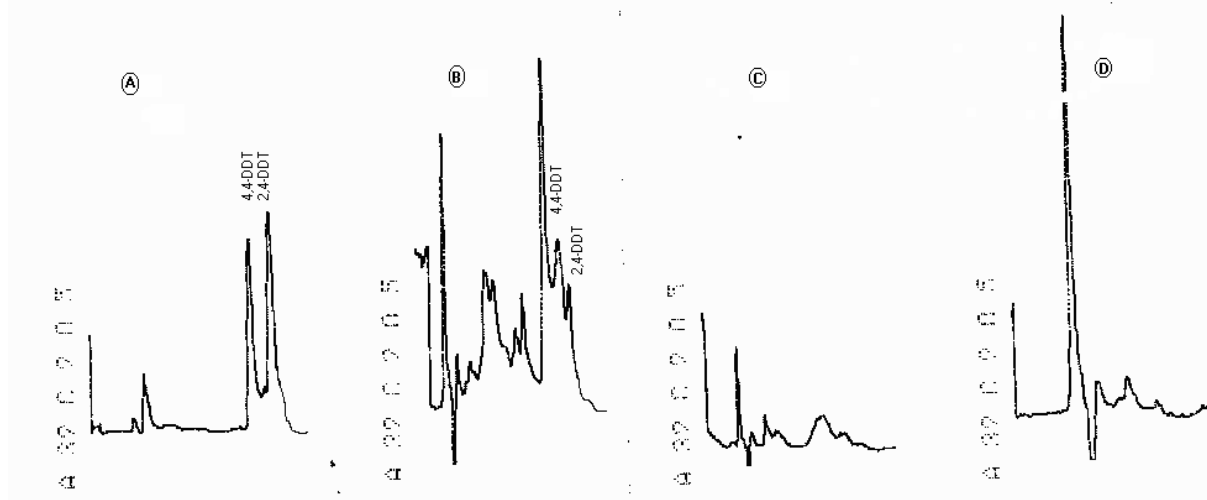


Figure 14 : Exemples de chromatogrammes d’analyse d’eaux réelles. (A) : solution étalon. (B) eau de forage de l’ITCMI de Staouali. (C) : eau de robinet. (D) : eau embouteillée.

Ces résultats montrent bien que la méthode choisie et optimisée permet d’obtenir des chromatogrammes de très bonne qualité, faciles à interpréter. D’autre part, ces résultats montrent bien qu’aucune trace des deux DDT n’a été détectée dans les eaux étudiées à l’exception de celle prélevé à l’ITCMI. Ce dernier cas était plus ou moins prévisible, car de nombreux pesticides (entre autre les deux DDT) y ont été déjà détectés dans une très récente étude [6]. Les pesticides organochlorés sont persistants et difficiles à dégrader. Une surveillance et des analyses régulières sont à recommander pour ce forage.

CONCLUSION GENERALE

Les pesticides, qui ont permis de lutter contre les vecteurs de certaines maladies et d'apporter une amélioration considérable de la production agroalimentaire, ont cependant aussi contaminé l'environnement en général et les milieux aquatiques en particulier. Cette pollution a généré un problème de santé publique. La gestion de ce risque passe inévitablement par la recherche et le dosage de ces polluants dans l'eau en vue de leur élimination.

Nous avons, dans la première partie de notre travail, mis au point une méthode analytique par HPLC à détecteur UV/ Visible, ce qui a été long et fastidieux, mais indispensable. Les limites de détections obtenues sont : 4, 9 $\mu\text{g. L}^{-1}$ pour le 2, 4-DDT et 5, 8 $\mu\text{g. L}^{-1}$ pour le 4, 4-DDT, les limites de quantification sont de 20 $\mu\text{g. L}^{-1}$ pour les deux pesticides analysés, les coefficients de variations sont 18, 75 % pour le 2,4-DDT et 15, 38 % pour le 4,4-DDT ; ils sont inférieurs à 20 %, ce qui dénote une bonne répétabilité de l'appareil. Les deux produits organochlorés présentent par ailleurs une bonne linéarité dans le domaine de concentrations qui varie de 1 à 20 mg.L^{-1} , avec des coefficients de corrélations de 0, 9996 pour le 2,4-DDT et de 0, 9977 pour le 4,4-DDT. Ces résultats sont satisfaisants et encourageants pour le dosage des résidus de ces deux pesticides, aussi bien dans les eaux que dans les aliments. D'autre part, les limites de détection et le domaine de linéarité obtenus sont très intéressants et permettent de s'affranchir de la CPG avec capture d'électron pour doser ces deux molécules. Par ailleurs, cette méthode est utilisée dans notre laboratoire pour suivre la dégradation par voie chimique de ces deux pesticides.

Dans la deuxième partie de notre étude, l'optimisation de la méthode d'extraction liquide-liquide en partant de la méthode officielle de l'Union Européenne a consisté à faire varier les paramètres suivants : type de solvant, volume de solvant, temps d'extraction et le nombre d'extractions, et ce pour deux types d'agitation : manuelle et magnétique. Les résultats obtenus montrent que pour une agitation manuelle, une extraction avec un volume total d'hexane (solvant d'extraction) de 50 ml en deux fois 25 ml, avec un temps d'agitation de 15 minutes à chaque fois, permet d'obtenir des rendements d'extraction satisfaisants et qui peuvent atteindre la valeur de 102 %, mais des coefficients de variation qui varient entre 15, 63 % et 21, 71 % ; à cause de l'agitation qui n'est pas homogène.

Conclusion générale

Pour une agitation magnétique, les résultats obtenus ont montré qu'à 1000 tr.min⁻¹ avec 2 fois 25 ml d'hexane et 2 fois 15 minutes, les rendements d'extractions varient entre 62,3 % et 84,8 % et les coefficients de variations sont tous inférieurs à 11 % ; ceci constitue le meilleur compromis entre le rendement d'extraction et la répétabilité de l'opération.

D'autre part, cette optimisation va nous permettre d'économiser les solvants par rapport à la méthode officielle (50 ml par échantillon au lieu de 100 ml) et du temps (30 minutes par échantillon au lieu de 60 minutes). Ces améliorations sont très intéressantes d'un point de vue économique, car elles vont nous permettre de traiter un plus grand nombre d'échantillons à un prix moindre.

A l'issue de cette étude il ressort que :

- La technique d'extraction liquide-liquide reste, malgré sa consommation de temps et de solvant, une méthode de référence car elle est facile à mettre en œuvre et ne demande pas de matériel sophistiqué ;
- Les rendements d'extractions obtenus par cette méthode sur les échantillons d'eau dopés avec du DDT sont satisfaisants mais la reproductibilité dépend du manipulateur.

L'analyse des eaux réelles, nous a permis de constater fort heureusement l'absence des deux isomères de DDT dans les eaux de boissons (minérales et de robinets). La présence des deux composés dans les eaux de puits de la région de Staoueli à des concentrations de 0,94 µg.L⁻¹ et de 2,28 µg.L⁻¹, incite à élargir ce type d'enquête à d'autres puits dans les régions agricoles et à rechercher également d'autres molécules toxiques et persistantes car les risques pour la santé ne sont pas négligeables.

Bibliographie

- [1] Eau et Rivières de Bretagne. **Pesticide : la bombe**. 2001.
www.wanado.fr/erb/pesticides.htm
- [2] F. Ramade. **Ecotoxicologie**. 2ème Edition, Masson, Paris, 1979.
- [3] L. Patty *et al.* **Développement et Validation de méthodes de dosage multirésidus des produits phytosanitaires prioritaires dans les eaux destinées à la consommation humaine**. TSM, n° 9, 1998, pp 24-35.
- [4] M. Bertola, et L. Bounéoud. **L'eau malade des pesticides**. Science Actualités. Dernières analyses de l'IFEN. France, 2005, pp 1-2.
- [5] M. Schiavon et C. Perrin. **Origine et devenir des produits phytosanitaires**, La Houille Blanche, n° 3/4, 1999, pp 136-141.
- [6] R. Boussahel, D. Harik et K. M. Moussaoui. **Essais d'élimination des pesticides présents dans les eaux algériennes**. 2^{ème} Journées Scientifiques de l'ANDRS, Oran, 2003, pp 38-40.
- [7] P. Sculhof. **Les problèmes posés par les pollutions organiques diffuses. L'exemple des pesticides**. TSM, n° 2, 1999, pp 35-36.
- [8] F. Ramade. **Eléments d'écologie, écologie appliquée**. 3^{ème} Edition, Macgraw-Hill Paris, 1982.
- [9] OMS. **L'utilisation des pesticides en Agriculture et conséquences pour la santé publique**. Genève, 1991.
- [10] B. Deymie, J. Multon, et D. Simon. **Technique d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires**. Vol n° 4, Technique et Documentation, Paris, 1981.
- [11] G. André *et al.* **Ecolochimie. Chimie appliquée à l'environnement**. Association cultures et techniques, Nantes, 1994.
- [12] R. Darrache. **Toxicité et Sécurité des Aliments**. Librairie Lavoisier, Paris 1986.
- [13] AFEE, Association Française pour L'étude des Eaux. **Les pesticides organiques et les autres**. Rapport n° 2, Paris 1981.
- [14] C. Margoum. **Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique**. Thèse de doctorat, Université Joseph Fournier, Grenoble I, 2003.
- [15] A. Moumen. **Le contrôle des produits phytosanitaires**. INPV 1998.
- [16] CORPEN. **Programme d'action contre la pollution des eaux par les produits phytosanitaires provenant des activités agricoles**. 1993, pp 1-63.

- [17] CORPEN. **Technique d'application et de manipulation des produits phytosanitaires utilisés en agriculture, élément pour prévenir les risques de pollution des eaux**, 1996, pp 1-82.
- [18] H. M. G. Van Der Werf. **Évaluer l'impact des pesticides sur l'environnement**. Courrier de l'INRA, n° 31, 1997, pp 5-22.
- [19] D. W. Kolpin, B. K. Nation et A. Goolsby. **Acetochlor in hydrologic system in the Midwestern United States**. Environmental Science and Technology, Vol 30, n° 5, 1996, pp1459-1464.
- [20] E. Charizopoulos et E. Papadopoulou-Mourkidou. **Occurrence of Pesticides in Rain of the Axios River Basin, Greece**. Environmental Science & Technologie, Vol 33, n°14, 1999, pp 2363-2368.
- [21] ACTA. **Index Phytosanitaire**. 35^{ème} édition, 1999.
- [22] R. Lauwergs. **Toxicologie Industrielle et intoxication professionnelle**. 3^{ème} édition, Masson, Paris 1992, pp 547-606.
- [23] Eau et Rivières de Bretagne. **Etude de la Contamination des eaux Superficielles par les produits phytosanitaires**. CORPEN, 2001.
- [24] Développement Durable, Environnement et Parcs. **L'utilisation des pesticides dans le maïs et le soja**. Québec, 2002.
- [25] INPV. **Instrument de développement de la protection phytosanitaire**. 1999.
- [26] Mémotec n° 89. **L'élimination des pesticides pour la production d'eau potable**. 2002, pp 1-2.
- [27] N. Jaquin et K. Bittner. **Mesure et traitement des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine**. Environnement et Technique, n° 177, 1998, pp 45-52.
- [28] H. M. G. Van Der Werf et Christophe Zimmer. **Un indicateur d'impact environnemental de pesticides sur un système expert à logique floue**. Courrier de l'Environnement de l'INRA, n° 34, 1998, pp 47-65.
- [29] K. Moussaoui, R. Boussahel et D. Harik. Pesticides et environnement : **Utilisation, contrôle et recherche des résidus dans l'eau et les aliments**. EDIL, INF-EAU, n° 23, juin 1999, pp 5-12.
- [30] US Environmental Protection Agency, **Test methods for evaluating solid waste**. Method 8120, Washington DC, 1986.
- [31] S. Faust. **Analysis for pesticides and herbicides in the water environment**. Water Pollution handbook, 1972 : cité par AFEE, les micropolluants organiques dans les eaux superficielles continentales, Rapport n° 1, Paris, 1980.

- [32] R. Deleu et A. Copin. **Extraction et dosage par chromatographie en phase gazeuse des herbicides Nitrofen et Nuberon, Application à des eaux naturelles.** Journal of Chromatography, n° 171, 1979, pp 263-268.
- [33] R. Jeannot et E. Sauvard. **Pesticides residues and their degradation products : Analysis in surface water by HPLC coupled to mass spectrometry with APCI interface in positive mode.** Symposium International, Pesticide in food in mediterranean countries, Cagliari, 1999, pp31-44.
- [34] M. Chevreuil, M. Blanchart, M.J. Teil et A. M.Carru. **Evaluation of the pollution by organochlorinated compounds and metals in water and in Zebra Mussel of the river Seine.** Water Air and Soil Pollution, 1996, pp 371-381.
- [35] A. Bruchet, C. Rousseau, C. Anselme, P. Theault et J. Mallevalle. **Pollution accidentelle de réseaux d'eaux potables lors de la mise en œuvre de pesticides dans des exploitations agricoles : Causes, études de cas, remèdes et prévention.** T S M, n°6, 1986, pp 335-340.
- [36] P. Subra, M. C. Hennion et R. Rosset. **Analyse de la matière organique contenue dans des eaux de distribution par les méthodes chromatographiques.** Analisis, Vol 17, n°4, 1989, pp 163-184.
- [37] A. Renaud. **Optimisation de la technique d'extraction solide-liquide sur cartouche SPE.** SAGEP, 1998.
- [38] R. Boussahel. **Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination.** Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 2001.
- [39] E. Papadopoulou-Mourkidou. **Analytical advances in Pesticide analysis in water.** Symposium International, Pesticides in food in mediterranean countries, Cagliari, 1999, pp 45-52.
- [40] JT. Backer, **Solid phase extraction of organophosphorus pesticides from water.** Eau et Nuisance, n° 521, 1998, pp521-525.
- [41] A. Junker-Buchneit, M. Witzenbacher. **Pesticide monitoring of drinking water with the help of solid-phase extraction and high-performance liquid chromatograph.** Journal of Chromatography A, 1996, pp 67-74.
- [42] B. René, et Geerdink. **Determination of phenoxyacid herbicides in water.** Chromatographia, Vol 21, 1989, pp 275-285.
- [43] R. Boussahel, S. Bouland, A. Montiel, et K. M. Moussaoui. **Application de la microextraction en phase solide et de la chromatographie en phase gazeuse avec capture d'électron pour le dosage des pesticides organochlorés dans l'eau.** Spectra Analyse, n° 213, 2000, pp 27-30.

- [44] F. Hernandez, J. Beltran, J. Lopez, et V. Jose. Gaspar. **Use of Solid-Phase Microextraction for the Quantitative Determination of Herbicides in Soil and Water Sample.** Analytical Chemistry, Vol 72, n° 10, 2000, pp 2313-2322.
- [45] J. F. Thompson, S. J. Reid, et E. J. Kantor. **A multiresidus analytical method for pesticides in water.** Arch. Env. Cont. Toxic, n° 6, 1977, pp 143-157.
- [46] A. De, Kock. **GC and LC Methods in pesticides in food analysis, state of the art.** International Symposium, Pesticides in Food in Mediterranean Countries, Cagliari, avril 29-30, 1999, pp 9-17.
- [47] F. Rouessac, et A. Rouessac. **Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes.** 4^{ème} édition Dunond, Paris, 1998.
- [48] A. Balinova. **Strategies for chromatographie analysis of pesticides residues in water** Journal of Chromatography A Vol754, 1996, pp 125-135.
- [49] M. Caude et A. Jardy. **Chromatographie en phase liquide, Théorie et méthodes de séparation** Technique de L'ingénieur, Traité analyse et caractérisation, 1994, pp 1-15.
- [50] J. Vessella, F. Acobas, D. Benanou et J. L Guinamani. **La chromatographie liquide couplée au spectromètre de masse en temps de vol. Une nouvelle approche dans l'analyse environnementale.** Spectra Analyse, n° 220. 2001, pp .
- [51] L. Michelle et S. Broodbelt. **Analysis of fire and pesticides in water by Solid-Phase Microextraction and gaz chromatography/Mass spectrometry or High-performance liquide chromatography spectrometry.** Analytica Chimica Acta, n° 436, 2001, pp 11-12.
- [52] E. Le Fur, R. Colin, C. Charreteur, C. Dufau et J. Péron. **Determination of glyphosate herbicide and aminomethylphosphonic acid in natural waters by liquid chromatography using pre-column fluorogenic labeling. Part I: Direct determination at the 0,1 µg.L⁻¹ level using FMOC.** Analisis, n° 28, 2000, pp 813-818.
- [53] S. Rauzy et J. Danjou. **Problématiques et stratégie de dosage des pesticides dans les eaux.** Journal Européen d'Hydrologie, tome 26, fasc.1, 1995, pp 83-100.
- [54] www.who.int, DDT_Wikipédia, l'encyclopédie libre et gratuite 2005.
- [55] www.who/hm/rbm 2004.
- [56] ATSDR (Agency for Toxic Substances and diseases Registry). **Monographies des polluants.** Annexe n° 5. 2000.
- [57] C. Bliefert, R. Perraud. **Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets.** 1^{ère} Edition, De Boeck Université, 2004.
- [58] NF ISO 5725-1 Décembre 1994. **Application de la statistique- Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure. Partie 1 : principes généraux et définitions.**

- [59] B. Welte. **Dosage des triazines (atrazine, simazine, terbutylazine)**. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide, Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris, 1996.

Annexe

Paramètres statistiques de base en analyse chimique [47]

L'interprétation de mesure expérimentale nécessite l'utilisation de méthodes statistiques pour l'organisation des informations et résumer les caractéristiques les plus importantes.

- **Valeur moyenne (\bar{x} ou \bar{X})**

Quand on répète n fois une mesure expérimentale sur un même échantillon, il est fréquent que l'on obtienne des valeurs individuelles légèrement différentes. Pour estimer un meilleur résultat, on préfère à toute valeur individuelle, la valeur moyenne \bar{x} obtenue en faisant leur moyenne arithmétique :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

- **Mesure de la variabilité**

La représentativité d'une valeur moyenne dépend de la variabilité ou dispersion des données.

$$x \pm \Delta x$$

On dit que la dispersion est faible si les valeurs sont proches de la moyenne et l'inverse est juste.

- **Intervalle de Confiance (I.C.) : [A, B]**

Il fait intervenir un facteur de probabilité t qui dépend du degré de liberté $(n-1)$, ou n est le nombre de mesures.

La valeur de t diffère selon que l'analyste veuille une probabilité

z % de précision. Les valeurs de t tabulées sont tirées de la table de Student [47]

où X est la valeur moyenne. $A = X = B$

$$I.C. = X \pm t_{tab} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

La valeur de $t_{calculé}$ se calcule selon la relation :

$$t_{cal} = \sqrt{\frac{R'^2(n-1)}{1-R'^2}}$$

où R'^2 est le coefficient de corrélation

$n-1$: le degré de liberté

- **Ecart-type (ou Déviation Standard) (s)**

Ce paramètre mesure assez bien la variabilité d'un paramètre et renseigne sur la fiabilité d'une méthode. La moyenne et l'écart-type sont les deux valeurs les plus représentatives d'un ensemble de données.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X - x_i)^2}{n}}$$

- **Coefficient de Variation (C.V.)**

$$C.V. = \frac{s}{X} \times 100$$

Quand le coefficient de variation est inférieur à 20 % la méthode est précise.

- **Taux de recouvrement (R)**

$$R (\%) = \text{valeur analytique} \times 100 / \text{valeur réelle}$$

R doit être supérieur à 60%.

