

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire du Centre National de Toxicologie



Mémoire de Magister en Génie de l'Environnement

Ecole Doctorale Ingénierie et Environnement
Option : Gestion et Protection de l'Environnement

Présenté par

Mme. SAIDI Imène

Ingénieur d'Etat en Agronomie
de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie (ENSA)

Intitulé

Analyse des résidus d'insecticides pyréthrinoïdes par couplage CPG/SM dans les fruits de quelques cultures maraîchères.

Soutenu publiquement le **19/01/2012** devant le jury composé de:

Président	: Mr. BELLAL M. M.	Professeur	(ENSA)
Rapporteur	: Mme. MOUHOUCHE F.	Professeur	(ENSA)
Examineurs	: Mr. LOUNICI H.	Professeur	(UMMTO)
	Mme. ABDI N.	Professeur	(ENP)
Invité	: Mme. BENSEMANE R.	Docteur	(CNT)

ENP 2012

REMERCIEMENTS

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

Je tiens à exprimer mes vifs et profonds remerciements à Mme. MOUHOUCHE F. Professeur à l'ENSA, qui m'a fait l'honneur de diriger cette thèse et qui par ses orientations a contribué à l'élaboration de ce travail qu'elle trouve ici l'expression de mon respect, mon estime et ma gratitude.

Mes remerciements les plus sincères vont à Mr.BELLAL M.M., Professeur à l'ENSA et responsable de l'option : Gestion et Protection de l'Environnement de nous avoir fait l'honneur de présider le jury, qu'il trouve ici toute ma considération.

Mes sincères remerciement et reconnaissance vont à Mme. ALAMIR B., Professeur et Directrice du Centre National de Toxicologie d'Alger (CNT) qui a accepté de m'accueillir au sein de son institution et à mis à ma disposition les moyens humains et matériels nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

L'expression de ma reconnaissance va aux Professeurs Mr. LOUNICI H. (UMMTO) et Mme. ABDI N. (ENP), pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je dois également toute la gratitude, le respect et le profond remerciement à Mme. BENSEMMANE R. Docteur au CNT, qui m'a aidé, encouragé et orienté pour la réalisation et la finalisation de ce mémoire.

Je remercie aussi la compétente et ingénieuse équipe du CNT, composée des docteurs Mlle. OUZANI C. et Mr. AMZIANE A., et l'Ingénieur Mme. DELLABANI N., qui m'ont aussi aidé, suivi et contribué à la réalisation de ce mémoire.

**Je remercie aussi Mr. BALI A., Professeur à l'ENP et Coordonateur
de l'Ecole Doctorale Ingénierie et Environnement pour son soutien et sa disponibilité.**

**Je remercie également Mr. MOKHTARI M.,
qui m'a beaucoup aidé pour réaliser ce travail.**

**L'expression de mes vifs et profonds remerciement et reconnaissance
à l'équipe des responsables et ingénieurs de CEVIAGRO, pour tous les moyens
techniques et humains mis à notre entière disposition, et que sans eux le travail n'aurait
pas été accompli.**

**Je n'oublie pas d'exprimer mes remerciements à
Mr. TERZI M. (MADR) et à Mr. ADIMI M. (ONM) pour les données statistiques
utilisées afin d'effectuer le travail.**

DÉDICACES

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

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

À mon très cher papa, qui m'a épaulé, encouragé et apporté soutiens moral et financier avec tant de tendresse et amour.

À Amine, mon très cher mari et l'homme de ma vie, qui m'a tant soutenu dans les moments les plus pénibles et m'a encouragé, orienté avec ses idées ingénieuses et conseils et cela avec une patience, un amour et une tendresse remarquables.

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

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

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

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

À mes très chers petits cousins, *Nabil*, *Merouane*, *Noor* et les adorables bouts de choux *Mohamed* et *Chérif*, je leurs souhaite tout le succès dans leurs études.

À tonton Smail, l'exemple de la réussite professionnel et du savoir faire.

À mes très chères amies et sœurs, *Nabila*, *Lili*, *Mohdia*, *Nawal* et *Chahira*, aux souvenirs des innoubliables moments de joie et de peine partagés ensemble à l'ENSA et hors.

Liste des abréviations

- A-J-C** : Avant Jésus Christ.
- ATP** : Adénosine triphosphate.
- CPG** : Chromatographie phase gazeuse.
- DPVCT** : Direction de la Protection des Végétaux et des Contrôles Techniques.
- ECD** : Détecteur à capture d'électron (Electron captor detector).
- EC** : Concentré émulsionnable
- FAO**: Food and Agriculture Organization.
- g** : Gramme.
- GC** : Gaz chromatography.
- h** : Heure.
- ha** : Hectare.
- K⁺** : Ion potassium.
- kg**: Kilogramme.
- l** : Litre.
- MADR**: Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural.
- m.V** : Millivolte.
- mg** : Milligramme.
- ml** : Millilitre.
- MS** : Mass spectrometry
- n.mole** : Nano mole.
- Na⁺** : Ion sodium.
- NPD** : Détecteur azote-phosphore (Nitrogen-phosphorus detector)
- OMS** : Organisation Mondiale de Santé.
- Pa** : Pascal.
- ppb** : Partie par billion.
- ppm** : Partie par million.
- Qx** : Quintaux.
- s** : Seconde.
- SR** : Solution de reprise.
- t** : Tonne.
- µg** : Microgramme.
- µV** : Millivolt.
- °C** : Degré Celsius.

Introduction.....1

Etude bibliographique

1. Aperçu général sur les pesticides3

1.1. Définition des pesticides3

1.2. Classification des pesticides.....3

1.3. Formulation commerciale des pesticides.....4

1.4. Pollution et risques pour l'environnement.....4

1.5. Effets sur la santé humaine.....5

1.6. Importance des pesticides.....6

 1.6.1. Dans le monde.....6

 1.6.2. En Algérie, cadre législatif et homologation.....7

2. Les pyréthrinoïdes de synthèse.....8

2.1. Historique.....8

2.2. Structure des pyréthrines naturelles.....9

2.3. Structure et nomenclature des pyréthrinoïdes de synthèse.....10

2.4. Les types des pyréthrinoïdes de synthèse.....11

 2.4.1. Les composés du type I.....11

 2.4.2. Les composés du type II.....11

2.5. Toxicité des pyréthrinoïdes de synthèse.....11

 2.5.1. La toxicité aiguë.....12

 2.5.2. La toxicité chronique.....12

3. Mécanisme neurotoxique des pyréthrinoïdes de synthèse13

3.1. Rappel sur le fonctionnement de la membrane neuronale.....13

3.2. Mode d'action des pyréthrinoïdes de synthèse sur le canal de sodium.....15

4. Effets des pyréthrinoïdes de synthèse.....16

4.1. Effets sur le système endocrinien.....16

4.2. Effets cancérigènes.....16

5. Généralités sur les fruits et légumes.....17

5.1. Définition des fruits.....17

5.2. Définition des légumes et leur classification.....17

5.3. Importance de la consommation des fruits et légumes.....17

Sommaire

5.4. Consommation en fruits et légumes.....	18
6. Situation des fruits et légumes.....	19
6.1. Dans le monde.....	19
6.2. En Algérie.....	20
6.2.1. Les cultures maraîchères.....	21
6.2.1.1. Situation de la tomate en Algérie.....	23
6.2.1.2. Situation de la courgette en Algérie.....	24
6.2.1.3. Situation de la fraise en Algérie.....	25
7. Les résidus de pesticides.....	26
7.1. Définition des résidus de pesticides.....	26
7.2. Quelques notions sur les résidus de pesticides.....	27
7.2.1. Limite maximale de résidus (LMR).....	27
7.2.2. Dose journalière admise (DJA).....	27
7.2.3. Dose létale (DL50).....	27
7.2.4. NOAEL (No-Observed Adverse Effect Level).....	28
7.2.5. AOEL (Admissible Operator Effect Level).....	28
7.2.6. Limite de détection (LD).....	28
7.2.7. Limite de quantification (LQ).....	28
7.2.8. Délai d'emploi avant récolte (DAR).....	28
8. Analyse des résidus de pesticides.....	29
8.1. La méthode multirésidus.....	29
8.2. L'analyse par chromatographie.....	30
8.2.1. La chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	31
8.2.2. La chromatographie phase gazeuse couplée au NPD.....	32

Matériels et méthodes

1. Les sites de l'échantillonnage.....	33
1.1. Données climatiques de la région d'échantillonnage.....	33
1.2. Organisation des serres du site de Rouiba.....	34
1.3. Organisation des serres du site de Dergana.....	35
2. Les fruits et légumes étudiés.....	38
3. Conduite des cultures dans les sites d'échantillonnage.....	38
3.1. La gestion de l'irrigation.....	38

Sommaire

3.2. La fertigation.....	38
3.3. La maîtrise de la végétation.....	39
3.4. Le contrôle de la température et de l'humidité sous serre.....	39
3.5. La protection phytosanitaire.....	39
4. Les pyréthrinoïdes de synthèse étudiés.....	39
4.1. Justification du choix.....	39
4.2. Présentation des pyréthrinoïdes de synthèse étudiés.....	40
4.2.1. La lambda-cyhalothrine.....	40
4.2.2. La deltaméthrine.....	42
5. Traitements et échantillonnage.....	43
5.1. Traitement des cultures.....	43
5.1.1. Traitement de la courgette.....	44
5.1.2. Traitement de la fraise et de la tomate.....	44
5.2. Mode d'échantillonnage.....	45
6. Réactifs et standard analytiques.....	48
6.1. Réactifs liquides et réactifs en poudre.....	48
6.2. Standards analytiques.....	49
7. Méthode d'analyse.....	50
7.1. Optimisation des paramètres chromatographiques.....	50
7.1.1. Préparation des solutions étalons individuelles.....	50
7.1.2. Injection des solutions étalons.....	50
7.1.3. Préparation des mélanges d'étalons.....	51
7.2. Protocole d'analyse.....	51
7.2.1. Décontamination de la verrerie et des réactifs en poudre.....	51
7.2.1.1. Décontamination de la verrerie.....	51
7.2.1.2. Décontamination des réactifs en poudre.....	52
7.2.2. Le prétraitement.....	52
7.2.3. Extraction des résidus de pesticides des fruits et légumes.....	53
7.2.4. Conditions opératoires de l'analyse.....	54
8. Dosage des résidus d'insecticides dans les fruits et légumes.....	57
8.1. Réalisation des gammes étalons.....	58

Résultats et discussions

1. Optimisation des paramètres chromatographique.....	59
2. Dosage des résidus de la lambda-cyhalothrine et de la deltaméthrine.....	61
2.1. La courbe d'étalonnage de la lambda-cyhalothrine.....	61
2.1.1. Utilisation du fenthion.....	62
2.1.2. Utilisation de la fenpropathrine.....	62
2.2. La courbe d'étalonnage de la deltaméthrine.....	64
2.3. Détermination de l'effet matrice.....	65
2.3.1. Cas de la fraise.....	65
2.3.2. Cas de la tomate.....	66
2.3.3. Cas de la courgette.....	68
2.4. Les gammes matrices.....	69
3. Le rendement d'extraction.....	71
4. Les limites de détection et de quantification.....	71
5. Quantification des résidus de la lambda-cyhalothrine dans les échantillons.....	72
5.1. Quantification des résidus dans la courgette.....	72
5.2. Quantification des résidus dans la fraise.....	73
5.3. Quantification des résidus dans la tomate.....	75
Conclusion générale et perspectives.....	77
Références bibliographiques	
Annexes	

Sommaire

Liste des tableaux

Tableau 1: Utilisation des pesticides dans quelques pays et régions du monde.....	6
Tableau 2: Le nombre de pesticides homologués en Algérie.....	7
Tableau 3: Structure des pyréthrinés naturels.....	10
Tableau 4: Classement de quelques pyréthrinés et pyréthrinés de synthèse.....	10
Tableau 5: Surfaces, productions et rendements en fruits et légumes dans le monde.....	19
Tableau 6: Surfaces, productions et rendements en fruits et légumes en Algérie.....	20
Tableau 7: Surfaces, productions et rendements des cultures maraichères en Algérie.....	22
Tableau 8: Surfaces, productions et rendements de la tomate en Algérie.....	23
Tableau 9: Surfaces, productions et rendements de la courgette en Algérie.....	24
Tableau 10: Surfaces, productions et rendements de la fraise en Algérie.....	25
Tableau 11: Données climatiques durant la période d'échantillonnage, prélevées à la station Dar El Beida.....	33
Tableau 12: Superficies des serres et types de culture dans le site de Rouiba.....	34
Tableau 13: Superficies des serres et types de culture dans le site de Dergana.....	35
Tableau 14: Quelques caractéristiques des pyréthrinés utilisés	40
Tableau 15: Les formules développées des deux pyréthrinés de synthèse utilisés.....	43
Tableau 16: La procédure du traitement, les doses homologuées et celles d'utilisation.....	45
Tableau 17: Les dates des traitements et prélèvements durant la période de Février à Juin 2010.....	45
Tableau 18: Le nombre d'échantillons et les jours de prélèvement.....	47
Tableau 19: Réactifs liquides et réactifs en poudre.....	49
Tableau 20: Caractéristiques des standards analytiques utilisés au cours de l'analyse.....	49
Tableau 21: Caractéristiques et conditions chromatographiques de la GC-NPD.....	55
Tableau 22: Caractéristiques et conditions chromatographiques de la GC-MS.....	56
Tableau 23: Les temps de rétention (min) des standards analytiques.....	59
Tableau 24: Les fragments des spectres de masse de la deltaméthrine et du fenvalérate.....	60
Tableau 25: Equations et coefficients de corrélation des courbes étalons en utilisant les standards internes le fenthion, la fenprothriné et le fenvalérate.....	63
Tableau 26: Etude de l'effet matrice pour le cas de la fraise.....	65
Tableau 27: Etude de l'effet matrice pour le cas de la tomate.....	67
Tableau 28: Etude de l'effet matrice pour le cas de la courgette.....	68

Liste des tableaux

Tableau 29: Equations et coefficients de corrélation (R^2) des courbes matrices courgette, fraise et tomate.....	70
Tableau 30: Les rendements d'extraction pour la courgette, la fraise et la tomate.....	71
Tableau 31: Les LMRs, la LOD et la LOQ (mg/kg) de la lambda-cyhalothrine	72
Tableau 32: Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette.....	72
Tableau 33: Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la fraise.....	74
Tableau 34: Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate.....	75

Liste des figures

Figure 1: Mode d'exposition de l'Homme et des milieux aux pesticides.....	5
Figure 2: <i>Chrysanthemum cinerariaefolium</i>	8
Figure 3: Structure de l'ester composant les pyréthrinés naturelles.....	9
Figure 4: Schéma de la membrane neuronale au repos.....	14
Figure 5: Schéma de la membrane neuronal après rétablissement des concentrations ioniques.....	15
Figure 6: Surfaces et productions des fruits et légumes en Algérie.....	21
Figure 7: Surfaces et productions des cultures maraîchères en Algérie.....	22
Figure 8: Plan du site de Dergana.....	36
Figure 9: Plan du site de Rouiba.....	37
Figure 10: Echantillonnage de la fraise, la tomate et la courgette.....	48
Figure 11: Les différentes étapes du prétraitement de échantillons.....	53
Figure 12: Quelques étapes d'extraction et la lecture des extractum par GC.....	54
Figure 13: Optimisation de la lambda-cyhalothrine par GC-NPD.....	60
Figure 14: Optimisation de la deltaméthrine par GC-MS.....	60
Figure 15: Courbe d'étalonnage de la lambda-cyhalothrine (étalon interne le fenthion).....	62
Figure 16: Courbe d'étalonnage de la lambda-cyhalothrine (étalon interne la fenpropathrine).....	63
Figure 17: Courbe d'étalonnage de la deltaméthrine (étalon interne le fenalérate).....	64
Figure 18: Comparaison entre les courbes étalon et matrice (cas de la fraise).....	66
Figure 19: Comparaison entre les courbes étalon et matrice (cas de la tomate).....	67
Figure 20: Comparaison entre les courbes étalon et matrice (cas de la courgette).....	69
Figure 21: Courbe matrice courgette.....	69
Figure 22: Courbe matrice fraise.....	70
Figure 23: Courbe matrice tomate.....	70
Figure 24: Teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette.....	73
Figure 25: Teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la fraise.....	75
Figure 26: Teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate.....	76

VALORISATION

Les résultats que nous avons obtenus ont fait l'objet d'une communication internationale affichée lors des « 3^{èmes} Journées Internationales de Toxicologie », le 4 et 5 mai 2011, organisées par la Société Algérienne de Toxicologie (SATOX) et le Centre National de Toxicologie (CNT) au sein du Cercle National de l'Armée, Beni Messous, Alger.

Intitulé de la communication :

Analyse des résidus d'un pyréthrianoïde de synthèse (lambda-cyhalothrine) dans trois produits maraîchers par GC-NPD.

**Saidi I¹, Bensemmane R², Ouzani C², Amziane A², Delabani N², Mouhouche F¹,
Alamir B².**

¹ Ecole Doctorale Ingénierie et Environnement (ENP), Alger.

² Centre National de Toxicologie (CNT), Alger.

INTRODUCTION

Les fruits et légumes sont des composés essentiels dans l'alimentation humaine, ils sont cultivés dans le but d'achever une grande production, ce qui en résulte une utilisation accrue et répétée des pesticides pour le contrôle des déprédateurs.

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

Au début des années 70, et à cause de la persistance et l'accumulation du DDT et les autres organochlorés dans la chaîne alimentaire, ils ont été délaissés d'abord au profit des organophosphorés puis des pyréthrinoïdes de synthèse, analogues des pyréthrines naturelles issus de *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Au milieu des années 90, les pyréthrinoïdes de synthèse représentaient 23% du marché d'insecticides dans le monde (**CASIDA et QUISTAD, 1998**), ils sont donc largement utilisés en agriculture afin de contrôler les déprédateurs car ils possèdent plusieurs avantages tels que le grand potentiel insecticide, la faible toxicité vis-à-vis des mammifères, le métabolisme facile de ces composés et leur non persistance dans l'environnement (**KAKKO, 2004**).

Malgré la réduction du danger et l'apparition de cette nouvelle famille d'insecticides, un usage trop fréquent, des doses excessives et une application anarchique pourraient rendre ces composés extrêmement dangereux par le taux de résidus laissé au niveau des différents produits consommables, ces résidus toxiques peuvent persister au delà des LMRs, provoquant ainsi des cas d'intoxications aiguës ainsi que des effets chroniques dus à l'absorption répétée de faibles quantités. Même si l'apparition des symptômes se fait tardivement, des études ont montré que les produits phytosanitaires sont à l'origine de certaines pathologies comme les troubles neurologiques, les leucémies et les troubles de reproduction, par conséquent, le contrôle des résidus de pesticides dans les fruits et légumes devient nécessaire.

La méthode multirésidus permet l'analyse de différentes classes de pesticides et la détermination de ces composés dans plusieurs matrices (**FENOLL *et al.*, 2007**), cette méthode est la plus adéquate pour l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes (**PIHLSTROM *et al.*, 2007**), pour cela, l'utilisation de la chromatographie phase gazeuse est proposée pour la détection de ces résidus dans les aliments, elle est souvent associée aux différents détecteurs selon la nature des molécules à identifier, tels que le détecteur à capture d'électrons (ECD), la spectrométrie de masse (MS) et le détecteur azote phosphore (NPD) (**UENO, 2001**).

Notre travail est une contribution à l'analyse des résidus des pyréthrinoïdes de synthèses dans trois produits maraîchers qui sont la courgette, la fraise et la tomate. Aussi, notre travail a pour objectifs :

- Quantifier les résidus des pyréthrinoïdes de synthèse, plus précisément ceux dont leurs matières actives sont la lambda-cyhalothrine et la deltaméthrine, dans la courgette, la fraise et la tomate par GC-NPD et GC-MS.
- Etudier la cinétique des résidus de ces deux matières actives dans l'intervalle de temps choisi pour cet objectif.
- Contribuer à mettre en place des normes, des LMRs et des DARs propres à l'Algérie afin de créer un réseau national de surveillance des résidus de pesticides.

Etude bibliographique

1. Aperçu général sur les pesticides

1.1. Définition des pesticides

Le terme pesticide est une appellation couvrant toutes les substances (molécules) ou produits (formulations) qui éliminent les organismes nuisibles, qu'ils soient utilisés dans le secteur agricole ou dans d'autres applications.

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

Les pesticides utilisés peuvent avoir une origine synthétique tandis que d'autres ont une origine biologique comme les extraits de plantes ou les microorganismes (OMS, 1990).

1.2. Classification des pesticides

Les pesticides peuvent être classés en fonction de la nature de l'espèce à combattre mais aussi en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose ou selon le mode d'action.

Le premier système de classification repose sur le type de déprédateurs à contrôler, il existe principalement trois grandes familles de pesticides selon la nature des cibles visées : les herbicides, les fongicides et les insecticides. A celles-ci s'ajoutent les produits divers tels que les acaricides (contre les acariens), les nematicides (contre les nématodes), les rodenticides (contre les rongeurs), les taupicides (contre les taupes), les mollucides (contre les limaces et les escargots), les corvicides et les corvifuges (contre les oiseaux ravageurs).

Le deuxième système de classification tient compte de la nature chimique de la substance active majoritaire qui compose les pesticides, les principaux groupes chimiques comprennent les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les pyréthrinoïdes, les

triazines et les urées substituées. Le troisième système de classification prend en considération le mode d'action des pesticides (MERHI, 2008).

1.3. Formulation commerciale des pesticides

Les matières actives sont employées à quantités faibles pour des raisons de sécurité d'emploi (OULD KANKOU, 2004). Pour en faciliter la manipulation (particulièrement pour les substances très peu solubles dans l'eau) et obtenir la plus grande efficacité, ces matières actives ne sont plus appliquées seules mais associées à divers agents de formulation (CALVET *et al.*, 2005).

Les différents produits entrant dans une préparation commerciale, sont des adjuvants de formulation tels que les tensioactifs, les mouillants et les huiles, ont pour rôle d'optimiser l'activité biocide de la matière active, de réduire les pertes par lessivage (épaississant, moussant et solvant) et de faciliter la manipulation (anti-moussant, émulsionnant, dispersant et colorant). De cette formulation dépendra le comportement du pesticide dans l'environnement mais aussi la toxicité de la matière active (OULD KANKOU, 2004).

1.4. Pollution et risques pour l'environnement

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

Cette toxicité liée à leur structure moléculaire, ne se limite pas en effet aux seules espèces que l'on souhaite éliminer (AIZEL, 2004). Beaucoup de pesticides ne sont pas mutagènes mais deviennent actifs après leurs transformations métaboliques (CALDERON-SEGURA *et al.*, 2007).

La plupart des formulations de pesticides contiennent, en plus des matières actives, divers adjuvants, ces matières inertes ne sont généralement pas prises en considération dans l'étude des effets du produit sur la santé alors qu'elles constituent fréquemment une

proportion élevée du pesticide commercial et peuvent avoir des effets nocifs plus graves que ceux des matières actives (OMS, 1990).

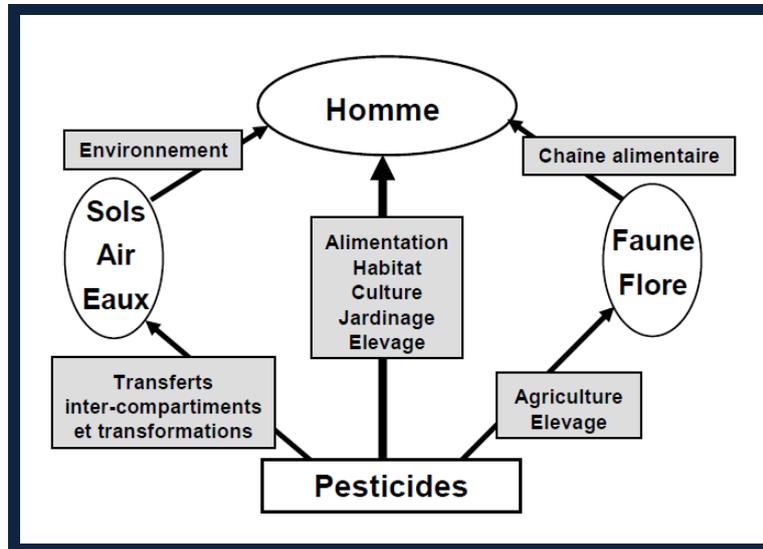


Figure 1 : Mode d'exposition de l'Homme et des milieux aux pesticides (CPP, 2002).

1.5. Effets sur la santé humaine

L'exposition aux produits phytosanitaires (**Figure 1**) peut occasionner deux types de dangers sur la santé humaine : effets aigus ou effets chroniques (**MARGOUM, 2003**).

Les effets aigus et leurs conséquences sont le plus souvent immédiats alors que les effets chroniques se développent sur une période plus longue et peuvent persister longtemps après le fait (**OULD KANKOU, 2004**).

Ces effets sont de nature cancérigène, affectant la reproduction et le développement ou sont d'ordre neurologique, causant ainsi des troubles psychologiques, en particulier des syndromes dépressifs. Le malaise, la fatigue, le vertige arrivent généralement aux individus empoisonnés par ces composés (**KERSANTE, 2003**).

Le nombre d'empoisonnements par les pesticides dans le monde est estimé à trois millions de cas tous les ans avec environ 220000 décès (**KHAN et KOUR, 2007**).

Selon **SOLTANINEJAD et al.**, (2007), 95 % d'empoisonnements mortels par les pesticides se produisent dans les pays en voie du développement.

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

1.6. Importance des pesticides

1.6.1. Dans le monde

Le tableau 1 représente les quantités utilisées de pesticides dans quelques pays et régions du monde.

Tableau 1 : Utilisation des pesticides dans quelques pays et régions du monde (OMS, 2004).

Pays ou région	Quantité utilisée	
	(kg/ha)	Rang
Japon	12	1
Europe	3	2
Etats-Unis d'Amérique	2,5	3
Brésil	1,2	4
Afrique	0,3	5

Le Japon est classé à la tête des pays consommateurs de pesticides (**Tableau 1**), il est donc le plus grand utilisateur des produits phytosanitaires dans le monde, ceci pourrait être interprété par l'intensification de l'agriculture à cause de la petite superficie du pays, l'Europe vient en deuxième position (3 kg/ha), suivie des Etats-Unis d'Amérique, du Brésil et de l'Afrique qui se positionne en dernier dans le classement, cela pourrait être expliqué par la faible utilisation des pesticides ou également par l'absence de données statistiques concernant l'utilisation des pesticides dans ce continent.

1.6.2. En Algérie, cadre législatif et homologation

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

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

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

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

Tableau 2 : Le nombre de pesticides homologués en Algérie.

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

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

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

2. Les pyréthrinoïdes de synthèse

2.1. Historique

Les pyréthrinoïdes constituent le quatrième groupe d'insecticides qui vient après les organochlorés, les organophosphorés et les carbamates.

Les pyréthrines naturelles regroupent un ensemble de principes actifs d'origine végétale, dont les propriétés insecticides sont connues depuis au moins le milieu des années 1800, extraits de la fleur de chrysanthème insecticide ou Pyrèthre de Dalmatie, plus particulièrement de *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Figure 2) (HANSEN, 2006).



Figure 2 : *Chrysanthemum cinerariaefolium* (DELHAYE, 2008).

Après la seconde guerre mondiale, les pyréthrines, instables à la lumière, ont été remplacés par des insecticides organiques tels que les organochlorés, les organophosphorés et les carbamates, plus performants et stables.

A partir de 1970, l'Homme a pris conscience de la toxicité environnementale de ces derniers insecticides de seconde génération, ainsi que de leur toxicité marquée notamment pour les vertébrés. Il est donc revenu à l'utilisation des pyréthrines, et a corrigé leur photolabilité par synthèse organique, la première pyréthrine de synthèse (pyréthrinoïde) a vu le jour en 1973 (MEYER, 1999).

L'action rapide et à faible dose des pyréthrinoïdes, justifiant leur dénomination « d'insecticide de choc », ainsi que leur toxicité relativement faible chez les mammifères, ont motivé l'intérêt croissant porté sur eux. Par la suite, d'autres synthèses organiques ont permis d'accroître leur photostabilité et leur activité insecticide, les pyréthrinoïdes sont connus comme les insecticides les moins dangereux (PAULUHN, 1999 ; RAY *et* FORSHAW, 2000).

2.2. Structure des pyréthrines naturelles

Les principes actifs de la fleur chrysanthème insecticide sont six esters connus sous le nom de pyréthrines (**Figure 3**), et sont formés par la combinaison de deux acides chrysantémique et pyréthrique et de trois alcools, pyrethrolone, cinerolone et jasmolone.

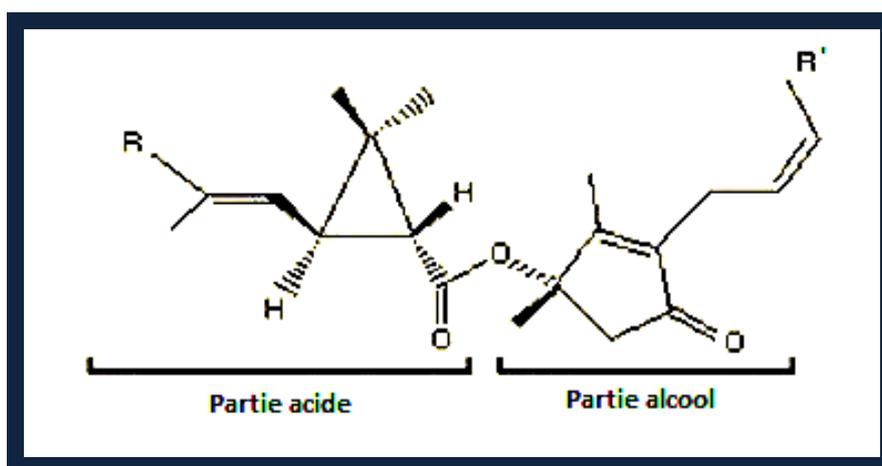


Figure 3: Structure de l'ester composant les pyréthrines naturelles (SODERLUND *et al.*, 2002).

Les trois esters de l'acide chrysantémique sont les pyréthrine I, cinerine I et jasmoline I, ils sont également connus sous le nom de pyréthrines I, et les trois autres esters de l'acide pyréthrique sont les pyréthrine II, cinerine II et jasmoline II, et sont nommés pyréthrines II (**Tableau 3**) (KRIEGER, 2009).

Tableau 3: Structure des pyréthrinés naturelles (KRIEGER, 2009).

		R	R'
Pyréthrinés I	Pyréthrine I	CH ₃	CH=CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃
	Cinerine I		
	Jasmoline I		
Pyréthrinés II	Pyréthrine II	CO ₂ CH ₃	CH=CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃
	Cinerine II		
	Jasmoline II		

2.3. Structure et nomenclature des pyréthrinoïdes de synthèse

Suivant les groupements ajoutés lors de la synthèse organique, deux grands types de pyréthrinoïdes ont vu le jour : les pyréthrinoïdes de type II (de seconde génération) qui possèdent un groupement chimique α -cyano (CN), et les pyréthrinoïdes de type I (de première génération) qui n'en possèdent pas (**Tableau 4**).

Tableau 4 : Classement de quelques pyréthrinés et pyréthrinoïdes de synthèse (DELHAYE, 2008).

Pyréthrinés naturelles	Pyréthrinoïdes du type I	Pyréthrinoïdes du type II
Pyréthrine I	Alléthrine	Cyfluthrine
Pyréthrine II	Bifenthrine	Lambda-cyhalothrine
Cinerine I	Perméthrine	Cyperméthrine
Cinerine II	Phénothrine	Deltaméthrine
Jasmoline I	Resméthrine	Fenvalérate
Jasmoline II	Sumithrine	Fluméthrine
	Téfluthrine	Fluvalinate
	Tétraméthrine	Tralométhrine

2.4. Les types des pyréthrinoïdes de synthèse

Les pyréthrinoïdes ou analogues synthétiques des pyréthrines, se subdivisent en deux groupes distincts, les pyréthrinoïdes du type I et les pyréthrinoïdes du type II, cette classification est basée également sur la différence des symptômes observés après la réception des doses toxiques chez les animaux d'expérimentation (**VERSCOYLE et ALDRIDGE, 1980**).

2.4.1. Les composés du type I

Les composés du type I produisent le syndrome T d'intoxication, les symptômes sont le tremblement, le frémissement, la prostration et la sensibilité élevée aux stimuli externes.

2.4.2. Les composés du type II

Ces composés produisent le syndrome CS, le symptôme est la choreoathétose accompagnée de la salivation (**SODERLUND et al., 2002**).

La présence du groupe α -cyano dans la structure des pyréthrinoïdes de synthèse du type II les rend plus puissants (**GLICKMAN et CASIDA, 1982 ; TABAREAN et NARAHASHI, 1998**).

2.5. Toxicité des pyréthrinoïdes de synthèse

Comparés à d'autres insecticides, les pyréthrinoïdes de synthèse sont considérés comme les moins dangereux, car ils ne s'accumulent pas dans l'environnement et possèdent une faible toxicité envers les mammifères, mais d'autre part, les pyréthrinoïdes ne sont pas autant inoffensifs (**LENG et al., 2003**).

La nature lipophile des pyréthrinoïdes facilite leur accès aux tissus, spécialement le système nerveux central, les doses (5-8 mg/kg) de la deltaméthrine contenant le groupement

α -cyano, engendrent des quantités de résidus entre 0.12 et 0.45 n.mole/g dans le cerveau du rat, ces concentrations causent les premiers symptômes de la toxicité aiguë (**ALDRIDGE, 1990**).

2.5.1. La toxicité aiguë

Les pyréthrinoïdes peuvent développer une variété de symptômes de toxicité, ces symptômes sont classés en type I et type II.

Les symptômes de la toxicité par les pyréthrinoïdes de synthèse sont détectés chez les animaux en expérimentation, ils sont considérés comme similaires à ceux qui causent la toxicité chez les humains (**MIYAMOTO, 1993**).

L'exposition humaine aux pyrétrines naturelles engendre la dermatite de contact (**MITCHELLE et al., 1972**).

Les pyréthrinoïdes de synthèse provoquent la paresthésie cutanée qui est observée chez les travailleurs qui manipulent les composés du type II (**ALTENKIRCH et al., 1996 ; O'MALLEY, 1997**), les symptômes sont le vertige combiné à des sensations de brûlure, des démangeaisons ou des picotements de la peau exposée, mais ces signes et symptômes disparaissent 24h après l'exposition aux pyréthrinoïdes de synthèse (**TUCKER et FLANNIGAN, 1983**).

La paresthésie cutanée est l'unique symptôme toxique causé par les pyréthrinoïdes de synthèse mais aucun mécanisme moléculaire n'a été encore proposé (**MIYAMOTO, 1993**).

2.5.2. La toxicité chronique

Les complications apparaissent après plus de deux ans, différents troubles cérébro-organiques (trouble de la personnalité) et visuels sont notés (**MULLER-MOHNSEN, 1999**).

L'inhibition du cycle cellulaire a été également observée durant la mitose des cultures de lymphocytes humains.

Les pyréthriinoïdes de synthèse peuvent aussi induire des aberrations chromosomales au niveau des cellules humaines (AGARWAL *et al.*, 1994).

3. Mécanisme neurotoxique des pyréthriinoïdes de synthèse

Les pyréthriinoïdes de synthèse agissent sur la membrane neuronale des invertébrés (CLARCK *et* MATSUMURA, 1987) et aussi des vertébrés tels que le rat, ces insecticides ont un effet sur le bon développement de son cerveau (MALAVIYA *et al.*, 1993 ; HUSSAIN *et al.*, 1994), car ce sont des composés lipophiliques, ils peuvent pénétrer à travers le tissu nerveux, conduisant à la perturbation de l'orientation des phospholipides au niveau de la membrane cellulaire provoquant ainsi des changements dans la fluidité membranaire (KAKKO, 2004).

Les pyréthriinoïdes sont des neurotoxiques, qui ont comme différentes cibles le canal du sodium (voltage sensitive sodium channel(VSSC)), le canal du calcium (voltage sensitive calcium channel (VSCC)) et le canal du chlore (voltage sensitive chloride channel (VSCIC)) chez le rat (SODERLUND *et al.*, 2002).

Afin de mieux comprendre l'action des pyréthriinoïdes de synthèse au niveau membranaire, il est nécessaire de revenir sur le fonctionnement de la membrane neuronale.

3.1. Rappel sur le fonctionnement de la membrane neuronale

Les canaux ioniques jouent un rôle essentiel dans la fonction de la membrane nerveuse, il existe au repos une différence de potentiels d'environ -70mV entre la face externe et la face interne de ces membranes ,ceci est permis par la présence importante d'ions sodium (Na^+) dans le milieu extracellulaire, et d'ions potassium (K^+) dans le milieu intracellulaire (**Figure 4**).

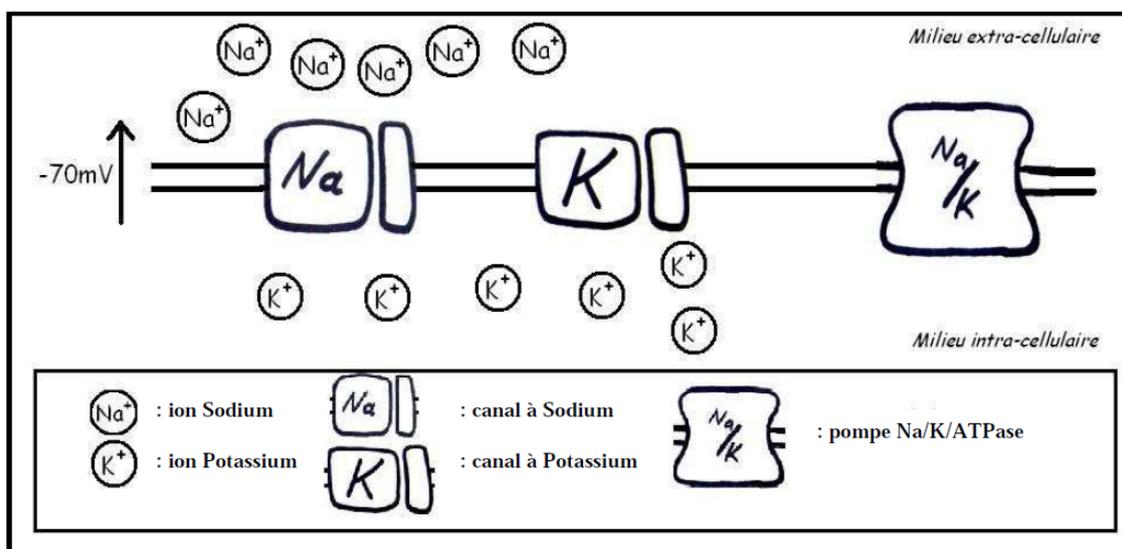


Figure 4 : Schéma de la membrane neuronale au repos.

Lors d'un stimulus, les courants locaux peuvent être à l'origine d'un potentiel d'action, qui correspond à une inversion de polarité de la membrane de -70mV à $+50\text{mV}$, ceci est permis par l'existence des canaux à sodium d'une part, et des canaux à potassium d'autre part. Lors de la présence d'un stimulus, les canaux à sodium s'ouvrent, laissant entrer les ions Na^+ dans la cellule : c'est la dépolarisation.

Puis ces canaux se referment et se trouvent momentanément inactivés, pendant que les canaux à potassium s'ouvrent à leur tour pour permettre la sortie des ions K^+ vers le milieu extracellulaire : c'est la repolarisation de la membrane.

Des pompes Na/K/ATPase interviennent également dans cette repolarisation en rétablissant les concentrations en sodium et en potassium dans les milieux extracellulaires et intracellulaires, moyennant une dépense en énergie sous forme d'ATP.

Après un laps de temps constant, les canaux à sodium sont à nouveau fonctionnels, et la membrane neuronale, revenue à l'état dit de repos, est prête à réagir à un nouveau stimulus (Figure 5).

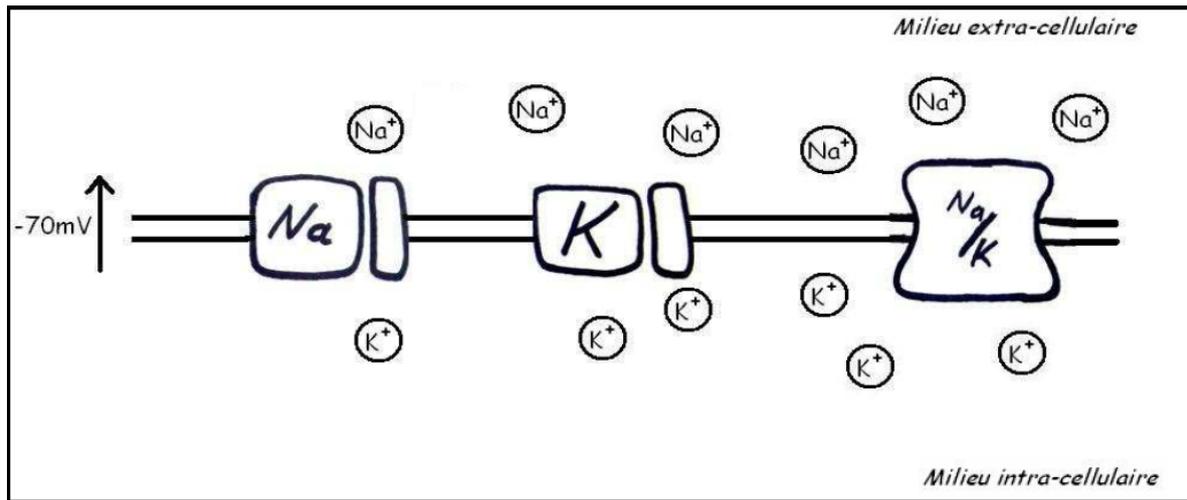


Figure 5: Schéma de la membrane neuronal après rétablissement des concentrations ioniques.

3.2. Mode d'action des pyréthrinoïdes de synthèse sur le canal de sodium

Le canal du sodium est une cible significative pour l'action des pyréthrinoïdes chez les insectes comme chez les mammifères (CHINN *et* NARAHASHI, 1986 ; ZLOTKIN, 1999).

Les pyréthrinoïdes ont une grande affinité pour le canal du sodium et provoquent leurs effets toxiques à travers la modification des fonctions de ces canaux.

Il est probable que la grande variété de signes et symptômes tels que les changements biochimiques et physiologiques sont la conséquence de l'interaction des pyréthrinoïdes avec ces canaux de sodium (ALDRIDGE, 1990).

Les pyréthrinoïdes retardent l'inactivation du canal du sodium au niveau de la membrane neuronale, prolongeant ainsi l'entrée des ions Na⁺ dans la membrane tout en augmentant la dépolarisation, les pyréthrinoïdes du type II retardent l'inactivation pour un temps plus long par rapport aux composés du type I (RAY *et* FORSHAW, 2000).

Des désordres neuromusculaires caractérisés par l'hyperexcitation, l'ataxie et la paralysie sont induits par l'exposition aux pyréthrinoïdes de synthèse (NARAHASHI *et al.*, 2000).

Certains auteurs affirment que la différence d'action entre les deux types de pyréthriinoïdes n'est pas seulement liée à l'affinité de ces composés pour les canaux de sodium mais aussi aux propriétés physicochimiques qui permettent à ces composés de rester dans la membrane (MOTOMURA *et* NARAHASHI, 2001).

4. Effets des pyréthriinoïdes de synthèse

4.1. Effets sur le système endocrinien

Les troubles endocriniens apparaissent en tant que problèmes environnementaux, car l'exposition à certains produits chimiques altère le système endocrinien, augmentant ainsi les maladies et les troubles endocriniens et affectant également le développement de la faune et de l'humain (KAKKO, 2004).

COLBORN *et al.*, (1993) ont mentionné les pyréthriinoïdes de synthèse en tant que perturbateurs endocriniens, ces derniers sont des composés qui altèrent les hormones, ils peuvent aussi imiter ou bloquer leur action, les chercheurs ont montré qu'il existe un lien entre les perturbateurs endocriniens et les problèmes de reproduction chez le mâle et la femelle (WOLFF *et al*, 1993, HUNTER *et al*, 1997).

Les pyréthriinoïdes de synthèse sont suspectés de perturber les fonctions endocriniennes. Il existe une évidence sur l'existence d'une association entre la mort du fœtus due aux anomalies congénitales et l'exposition aux pyréthriinoïdes (BELL *et al.*, 2001).

Plusieurs études *in vitro* ont évalué l'interaction entre les pyréthriinoïdes et les récepteurs l'œstrogène/androgène (KAKKO, 2004).

4.2. Effets cancérigènes

Il n'existe pas d'évidence que les pyréthriines naturelles ou les pyréthriinoïdes de synthèse causent le cancer pour les humains et les animaux. L'Agence Internationale des Recherches sur le Cancer (IARC) a démontré que la cancérogénicité pour les humains des

trois pyréthrinoïdes de synthèse (deltaméthrine, fenvalérate et perméthrine) n'est pas classifiable (ATSDR, 2003).

5. Généralités sur les fruits et légumes

5.1. Définition des fruits

Les fruits sont définis de plusieurs façons, ce sont les portions des plantes portant les graines, en botanique, le fruit provient de l'ovaire et entoure les graines, une telle définition regroupe les vrais fruits comme les agrumes, les faux fruits comme les pommes et les poires ainsi que les fruits composés tels que les baies.

La définition inclut également les tomates, les olives, le piment, les poivrons, les aubergines, les pois, les haricots, les cucurbitacées tels les courgettes, les concombres et les melons, mais pour des fins culinaires, certains fruits sont considérés en tant que légumes.

5.2. Définition des légumes et leur classification

Les légumes sont les parties des plantes consommées en tant qu'aliment (VACLAVIK *et al.*, 2008), ces portions comestibles sont les feuilles comme le chou, la laitue, l'épinard et le persil, les tiges telles que l'asperge, le céleri et la rhubarbe, les racines comme la carotte, la betterave, les radis et le navet, les tubercules tels que la pomme de terre, les bulbes tels que les oignons, les échalotes et le poireau, les fleurs comme le brocoli et l'artichaut, les fruits tels que le concombre, les avocats, les olives, le poivron, la tomate et la courgette, les graines comme les haricots et les pois (BELITZ *et al.*, 2009).

5.3. Importance de la consommation des fruits et légumes

La valeur nutritive des vitamines, des minéraux, des fibres, et d'autres composés contenus dans les fruits et légumes est extrêmement importante pour l'alimentation humaine.

Les vitamines A et C ainsi que la provitamine A (le carotène), les minéraux (le fer et le calcium) et les fibres alimentaires sont les grands avantages d'une alimentation basée sur l'apport en fruits et légumes.

En outre, les fruits et légumes sont connus pour leurs propriétés anti-oxydantes et anti-cancérigènes. Un régime alimentaire riche en fruits et légumes et pauvre en graisses saturées aide à protéger contre les maladies cardio-vasculaires (**BLOCK *et al.*, 1994**).

L'Organisation mondiale de la santé (**OMS, 1990**) recommande donc un apport quotidien de plus de 400 g de légumes et de fruits par personne (**HANKE *et al.*, 2010**).

5.4. Consommation en fruits et légumes

La consommation de fruits et légumes est considérée par de nombreuses instances comme un enjeu de santé publique et fait l'objet de recommandations nutritionnelles au niveau mondial par la FAO et l'OMS.

Au niveau mondial, on constate une consommation moyenne de légumes (hors pommes de terre) plus forte dans le modèle européen (372 g/j) que dans les modèles moyen-oriental (233 g/j), asiatique (179 g/j), latino-américain (150 g/j) et africain (77 g/j).

Pour les fruits, les consommations moyennes sont plus fortes dans le modèle latino-américain (271 g/j) que dans les modèles européen (212 g/j), moyen oriental (204 g/j) asiatique (85 g/j) et africain (95 g/j).

En Europe, une étude menée dans 27 centres répartis dans 10 pays montre que la consommation de fruits et légumes est plus importante dans les pays méditerranéens et que la consommation la plus faible est enregistrée en Scandinavie et aux Pays-Bas, pour les hommes comme pour les femmes. Ce gradient Nord-Sud de la consommation de fruits et légumes en Europe est confirmé par une étude basée sur les achats des ménages (**REMILLER, 2009**).

6. Situation des fruits et légumes

6.1. Dans le monde

Le tableau 5 résume les surfaces consacrées à la culture des fruits et légumes dans le monde entier, ainsi que les productions et les rendements réalisés à l'hectare.

Tableau 5 : Surfaces, productions et rendements en fruits et légumes dans le monde.

Année	Surface (million ha)	Production (milliard t)	Rendement (t/ha)
2000	94,122	1,222	12,987
2001	96,187	1,256	13,059
2002	97,554	1,294	13,270
2003	100,710	1,339	13,305
2004	101,688	1,375	13,526
2005	103,619	1,401	13,524
2006	106,130	1,449	13,658
2007	107,953	1,474	13,659
2008	109,056	1,488	13,649

Source : FAO (2010).

La culture des fruits et légumes dans le monde a connu une extension considérable des surfaces, elles sont passées de 94,122 millions d'hectares en 2000 à 109,056 millions d'hectares en 2008, cette extension des superficies renseigne sur l'évolution de l'importance accordée à ce type de cultures, vu leur rôle déterminant dans l'alimentation humaine. La production en fruits et légumes a augmenté à son tour de 1,222 milliards tonnes en 2000 à 1,488 milliards de tonnes en 2008.

6.2. En Algérie

La Surface Agricole Totale (SAT) est de 40,6 millions d'hectares, représentant ainsi 17% de la Surface Totale du Pays (STP), concernant la Surface Agricole Utile ou SAU, elle est de 8,458 millions d'hectares, formant ainsi 20,8% de la SAT et à peine 3,54% de STP. La répartition de la SAU, selon le dernier recensement effectué en 2008, attribue aux grandes cultures 50,45%, à la jachère 39%, à l'arboriculture 6,39%, aux cultures maraîchères 3,24% et aux prairies naturelles 0,31%.

Malgré la faible proportion accordée aux cultures maraîchères par rapport à celle attribuée aux grandes cultures, la consommation en légumes et fruits a beaucoup augmenté en Algérie suite à l'essor démographique qu'a connu le pays, à l'augmentation de la production, à l'amélioration du niveau de vie et aussi à la prise de conscience sur l'importance de la consommation des fruits et légumes (BACI, 1995). Actuellement, la filière fruits et légumes occupe une place très importante dans le secteur agricole, mais aussi dans l'Economie agroalimentaire. Le tableau 6 renseigne sur les surfaces, les productions ainsi que les rendements en fruits et légumes dans la période qui s'étale de l'année 2000 à l'année 2008.

Tableau 6: Surfaces, productions et rendements en fruits et légumes en Algérie.

Année	Surface (10 ⁵ ha)	Production (million t)	Rendement (t/ha)
2000	5,256	4,004	7,617
2001	5,786	4,399	7,602
2002	6,068	4,622	7,616
2003	6,243	5,388	8,631
2004	6,596	6,080	9,217
2005	7,030	6,509	9,259
2006	7,356	6,560	8,917
2007	7,348	6,090	8,288
2008	7,388	6,404	8,667

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

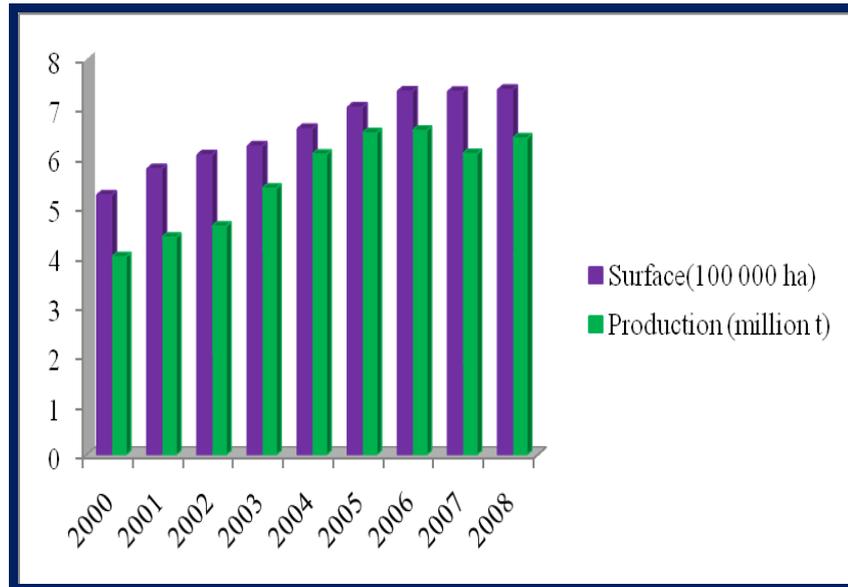


Figure 6: Surfaces et productions des fruits et légumes en Algérie.

La surface consacrée à la culture des fruits et légumes a enregistré une augmentation considérable (**Figure 6**), elle a évolué de $5,256 \cdot 10^5$ ha en 2000 à $7,388 \cdot 10^5$ ha en 2008, l'extension est d'environ 200000 ha, l'augmentation des superficies est accompagnée d'une hausse considérable de la production des fruits et légumes, passant de 4,004 millions de tonnes en 2000 à 6,404 millions de tonnes en 2008 (**Tableau 6**), la dynamique d'extension des surfaces et productions s'expliquerait par l'intérêt particulier que portent les agriculteurs à ce type de culture, notamment après le désengagement de l'Etat en 1987, laissant le producteur libre de choisir son plan de culture sans contrainte administrative, ceci a permis aux agriculteurs de se tourner vers des cultures légumières beaucoup plus rentables (**BACI, 1995**).

6.2.1. Les cultures maraîchères

Le tableau 7 illustre quelques données sur les cultures maraîchères en Algérie, à savoir les superficies, les productions et aussi les rendements enregistrés.

Tableau 7: Surfaces, productions et rendements des cultures maraîchères en Algérie.

Année	Surface (10 ⁵ ha)	Production (million t)	Rendement (t/ha)
2000	2,749	3,308	12,03
2001	2,774	3,362	12,11
2002	2,906	3,837	13,2
2003	3,201	4,908	15,33
2004	3,455	5,480	15,86
2005	3,630	5,926	16,32
2006	3,720	5,929	15,93
2007	3,540	5,524	15,6
2008	3,635	6,068	16,69
2009	3,935	7,291	18,52

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

Les superficies des cultures maraîchères sont toujours en progression, passant de 2,749*10⁵ ha en 2000 à 3,935*10⁵ ha en 2009, mais cette progression reste faible. Le bilan fait état d'un accroissement de la production qui est passée de 3,308 millions de tonnes en 2000 à 7,291 millions de tonnes en 2009 (**Figure 7**). Concernant les rendements, ils ont également augmenté de 12,03 t/ha à 18,52 t/ha, l'augmentation est d'environ 6 tonnes à l'hectare (**Tableau 7**).

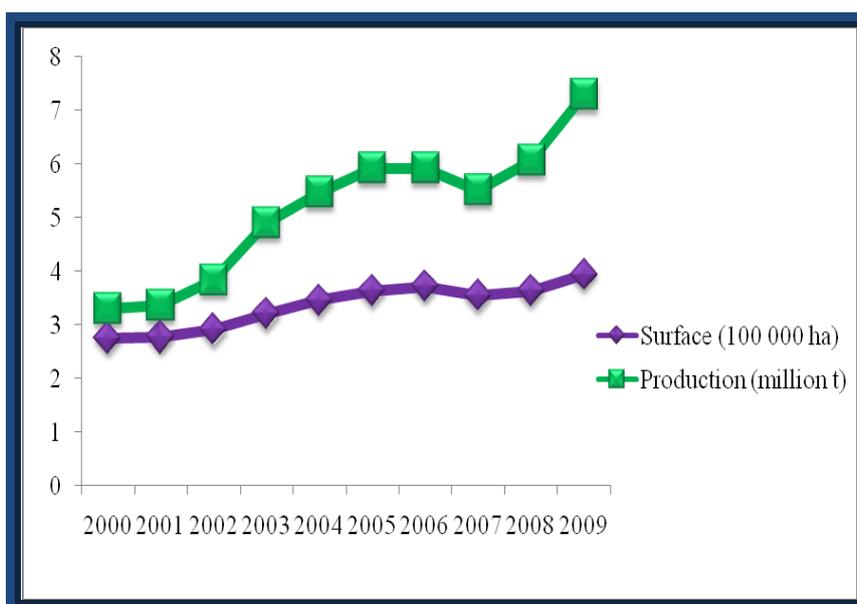


Figure 7: Surfaces et productions des cultures maraîchères en Algérie.

6.2.1.1. Situation de la tomate en Algérie

La tomate (*Lycopersicon esculantum* Miller) est une plante maraîchère appartenant à la famille des solanacées. Son fruit est une baie rouge, parfois jaune ou orangée, de forme ronde ou plus ou moins allongée (PICKEN *et al.*, 1986).

La culture de la tomate occupe une place très importante dans le secteur agricole en Algérie, car ce légume est le second produit maraîcher, après la pomme de terre, de par la place qu'il occupe dans les habitudes alimentaires en Algérie (BACI, 1995). Le tableau 8 englobe quelques données concernant les surfaces, les productions et les rendements de la tomate durant la période 2000-2009.

Tableau 8: Surfaces, productions et rendements de la tomate en Algérie.

Année	Surface (ha)	Production (t)	Rendement (t/ha)
2000	16710	341447	20,43
2001	16760	373534	22,29
2002	17820	401364	22,52
2003	18650	456933	24,5
2004	19432	512195	26,36
2005	21089	513779,5	24,36
2006	20436	548933,6	26,86
2007	20079	567313,4	28,25
2008	19655	559249,1	28,45
2009	20789	641034,3	30,84

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

Les superficies ont évolué à un rythme lent durant la dernière décennie, passant de 16710 ha en 2000 à 20789 ha en 2009 (Tableau 8), cette faible extension a été suivie d'une stagnation dans la période allant de 2005 à 2007. La production ainsi que les rendements ont évolué durant la même période.

6.2.1.2. Situation de la courgette en Algérie

La courgette (*Cucurbita pepo*) est originaire d'Amérique du Nord et peut être trouvée à l'état sauvage dans le nord du Mexique et sud, le sud-est, et les Etats-Unis (NEE, 1990), le genre *Cucurbita* comprend cinq espèces domestiques et environ 22 espèces sauvages (WHITAKER et BEMIS, 1964).

La culture de la courgette est répandue en Algérie, elle a connu une évolution importante notamment durant la dernière décennie, l'importance qui lui est accordée est due à la place qu'elle occupe dans l'alimentation. La situation de la courgette en Algérie est résumée dans le tableau 9 qui nous renseigne sur les surfaces consacrées à cette culture ainsi que les productions et les rendements réalisés dans la période 2000-2009.

Tableau 9: Surfaces, productions et rendements de la courgette en Algérie.

Année	Surface (ha)	Production (t)	Rendement (t/ha)
2000	8580	94882	11,05
2001	8010	87541	10,92
2002	8160	101112	12,39
2003	8700	121684	13,98
2004	9450	158180	16,73
2005	10542	188500	17,88
2006	11403	157505	13,81
2007	11478	161603,4	14,07
2008	10969	151201,6	13,78
2009	11949	189886,8	15,89

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

La tendance générale pour les surfaces et la production est vers la hausse (Tableau 9), cette évolution a permis aux superficies consacrées à la culture des courgettes de passer de 8580 ha en 2000 à 11949 ha en 2009, ceci correspond à une augmentation d'environ 3000 ha, l'extension des superficies a permis également la progression de la production passant ainsi de 94882 tonnes en 2000 à 189886,8 tonnes en 2009.

6.2.1.3. Situation de la fraise en Algérie

La fraise est un membre de la famille des Rosacées, elle appartient au genre *Fragaria*, la plupart des fraises cultivées sont les descendants de *F. chiloensis* et *F. virginiana*, cette hybridation a permis l'augmentation de la taille ainsi que la qualité du fruit (STAUDT, 1962). La fraise n'est pas un vrai fruit, il est en fait un réceptacle sur lequel sont disposés de nombreux akènes qui sont les fruits (DANA, 1980).

La situation de la fraise en Algérie apparait dans le tableau 10, la production de ce type de culture n'est pas pratiquée sur tout le territoire national, donc les données statistiques fournies par le Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural concernant les surfaces, productions et rendements ne sont disponibles que pour trois wilayas à savoir Skikda, Tipaza et El-Tarf, ceci n'empêche pas que l'importance accordée à ce fruit ne cesse de s'accroître et sa production a évolué durant la dernière décennie.

Tableau 10: Surfaces, productions et rendements de la fraise en Algérie.

Année	Surface (ha)	Production (Qx)	Rendement (Qx/ha)
1998	250	13750	55
1999	252	14000	55,55
2000	271,68	14940	55
2001	282	15820	56
2004	320,28	17345	54,15
2005	299,54	21425	71,52
2006	327	24100	73,70
2007	310	27035	87,20
2008	326	27550	84,50
2009	325,58	33002	101,36

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

Les superficies consacrées à la production de la fraise n'enregistrent pas une évolution importante, elles sont passées de 250 ha en 1998 à 325,58 ha en 2009 soit une augmentation de 75,58 ha seulement en 11 ans ce qui reste faible, par contre un dédoublement de la production de ce fruit est visible, car la quantité de fraise produite est passée de 13750 quintaux en 1998 pour atteindre 33002 quintaux en 2009.

7. Les résidus de pesticides

L'optimisation de la productivité des denrées par l'utilisation des pesticides dans les applications agricoles, a entraîné une étendue rapide de leur production, mais vu leur propriétés toxicologiques, persistance, présence et concentration dans la chaîne alimentaire, ils constituent un véritable danger et sont actuellement considérés parmi les principaux polluants environnementaux, car ils sont à l'origine de résidus toxiques dans l'air, le sol, l'eau et les aliments (**RAKITSKY *et al.*, 2000**).

Par conséquent, la protection de la santé humaine contre l'exposition aux pesticides demeure une préoccupation majeure et le problème de résidus toxiques reste d'actualité (**JAWICH, 2006**).

7.1. Définition des résidus de pesticides

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

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

Le résidu toxique signifie évidemment tout résidu pouvant avoir une importance sur le plan toxicologique dans la marge des doses résiduelles, il n'y a pas de composés toxiques mais plutôt des doses toxiques (**ABHAUER *et al.*, 1990**).

7.2. Quelques notions importantes sur les résidus de pesticides

7.2.1. Limite maximale de résidus (LMR)

Elle représente, selon le **Codex Alimentarius**, les résidus acceptables sur le plan toxicologique, elle est fondée sur les données des Bonnes Pratiques Agricoles et est destinée à être appliquée dans le commerce international. Donc, c'est la concentration en résidus la plus élevée légalement acceptable pour que les denrées alimentaires restent commercialisables, elle s'exprime en milligramme de résidus par kilogramme de produit alimentaire.

7.2.2. Dose journalière admissible (DJA)

C'est la quantité d'une substance pouvant être quotidiennement consommée au cours d'une vie entière sans présenter le moindre risque ou effet secondaire (**CLUZEAU et al., 2000**).

Elle est déterminée en divisant la dose sans effet de l'animal le plus sensible par 100, la dose sans effet étant déduite d'après des études toxicologiques menées à long terme sur les animaux. Elle s'exprime en milligramme (ou microgramme) de résidus par kilogramme de poids corporel (**DERACHE, 1986**).

7.2.3. Dose létale (DL50)

La dose létale représente la dose du produit qui provoque la mort de 50% de la population traitée, elle est exprimée en milligramme du produit utilisé par kilogramme de poids corporel, les produits chimiques sont considérés comme extrêmement dangereux quand la valeur de la DL50 est petite et inversement, quand cette même valeur est grande le produit est considéré non toxique.

7.2.4. NOAEL (No-Observed Adverse Effect Level)

Définit également sous l'appellation DSENO (Dose Sans Effet Nocif Observé), est obtenue par la réalisation de tests de toxicité à moyen terme (90 jours à un an, exposition orale chez le chien).

7.2.5. AOEL (Admissible Operator Effect Level)

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

7.2.6. Limite de détection (LD)

La limite de détection, appelée aussi LOD (limit of detection), correspond à la plus petite concentration ou teneur de résidus pouvant être détectée, mais non quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

7.2.7. Limite de quantification (LQ)

La limite de quantification, nommée également LOQ (limit of quantification), correspond à la plus petite concentration ou teneur de résidus pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

7.2.8. Délai d'emploi avant récolte (DAR)

Il représente le délai minimal autorisé entre le dernier traitement phytosanitaire et la récolte d'une culture (**INDEX ALGERIEN DES PRODUITS PHYTOSANITAIRE, 2010**).

8. Analyse des résidus de pesticides

L'analyse des résidus des pesticides dans les aliments est une procédure importante, ceci est dû aux grandes quantités appliquées pour le traitement des cultures.

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

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

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

8.1. La méthode multirésidus

La méthode multirésidus est un choix évident dans l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes, elle représente également la stratégie la plus adéquate pour le suivi de ces résidus.

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

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

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

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

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

De nos jours, ces méthodes sont largement développés afin d'analyser les multirésidus présents dans les fruits et légumes, l'eau et le miel (**YANG *et al.*, 2008**).

8.2. L'analyse par chromatographie

Actuellement, les techniques chromatographiques sont les mieux adaptées à la recherche de traces. Le chromatographe en phase gazeuse (GC) est l'instrument de base de tout laboratoire recherchant les résidus de pesticides (**BENZINE, 2006**).

La GC est la meilleure méthode de dosage pour les pesticides volatiles et thermostables, elle peut être utilisée avec des détecteurs spécifiques tels que le détecteur à capture d'électrons (ECD) (utilisé pour le dosage des organochlorés) et le détecteur azote-phosphore (NPD). Les colonnes garnies et capillaires offrent une meilleure séparation des produits.

Si cette méthode est associée avec la spectrométrie de masse, les possibilités analytiques s'élargissent à une gamme très importante de pesticides (**OULD KANKOU, 2004**).

8.2.1. La chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Le principe de la chromatographie est de séparer les constituants d'un mélange à analyser, pour cela, la colonne chromatographique retarde sélectivement la progression des solutés qui, lorsque la séparation est réussie, débouchent en ordre successif à la sortie de la colonne.

Si la chromatographie permet, à elle seule, de séparer correctement les différents constituants d'un mélange, il est néanmoins délicat de se livrer à une interprétation structurale permettant une identification certaine car les paramètres déduits de la rétention sélective des solutés, au travers de la colonne, sont souvent lourds à manier et, dans la plupart des cas, reliés de manière complexe et indirecte aux structures moléculaires organiques.

L'idée de coupler une autre méthode physique d'investigation, après séparation chromatographique, dans le but d'ajouter à la chromatographie une deuxième dimension analytique s'est concrétisée dès 1960 dans la combinaison entre la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (GC-MS).

Ce couplage est totalement maîtrisé depuis 1980, on trouve ces instruments dans la plupart des laboratoires d'analyse organique. Etant totalement sous contrôle informatique, le couplage GC-MS est simple à mettre en œuvre.

En analyse qualitative, la GC-MS produit en routine des spectres reproductibles, identifiables à ceux d'une bibliothèque, pour des quantités injectées de l'ordre de 10^{-10} g. En analyse quantitative, des dosages exacts et précis sont obtenus avec une très grande dynamique de réponse, et des limites inférieures de détection parmi les plus basses de toutes les techniques d'analyse chimique, à condition de connaître et de disposer au préalable des molécules à quantifier, afin d'établir un étalonnage (ARPINO, 2007).

La chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est devenue un moyen très utilisé dans l'analyse des résidus de pesticides, elle est apte à quantifier et confirmer les résultats (YANG *et al.*, 2008).

8.2.2. La chromatographie phase gazeuse couplée au NPD

La chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur NPD (Nitrogen Phosphorus Detector) est très sensible pour les composés organiques azotés ou phosphorés. Cette technique est particulièrement recommandée pour les molécules contenant de l'azote ou du phosphore (REYES-PEREZ, 2009).

Materiels et méthodes

1. Les sites de l'échantillonnage

Les échantillons ont été prélevés dans deux sites différents appartenant au même groupe CEVIAGRO, le premier site où ont été prélevées la courgette et la tomate se trouve dans la commune de Rouiba qui se situe à 20 km à l'Est d'Alger, quant à la fraise, elle a été prélevée dans le deuxième site qui se trouve dans la commune de Dergana, localisée également à l'Est d'Alger.

Les deux sites abritent des serres multichapelles, recouvertes par un plastique adéquat pour les serres, elles sont conçues pour la culture hors sol, ceci est réalisé par l'utilisation d'un substrat qui est la fibre de coco, cette technique est répandue dans le monde entier, elle a été introduite pour la première fois en Algérie par CEVIAGRO. Le substrat utilisé pour la mise en place des plans maraîchers est contenu dans des sacs en plastique appelés pains, l'alimentation par l'eau et les éléments nutritifs est assurée par un système de fertigation, ces serres sont également équipées par un réseau de drainage afin d'évacuer les eaux résiduelles issues de la fertigation, elles seront acheminées vers le bassin d'accumulation des eaux de rejet.

1.1. Données climatiques de la région d'échantillonnage

Les données climatiques concernant la température et l'humidité moyennes de la période d'échantillonnage allant du mois de Février au mois de Juin 2010, apparaissent dans le tableau 11.

Tableau 11 : Données climatiques durant la période d'échantillonnage, prélevées à la station Dar El Beida.

Mois	Température moyenne (C°)	Humidité moyenne (%)
Février	13,5	73,2
Mars	14,1	76,3
Avril	16,2	81,4
Mai	18	71,9
Juin	22,1	71,2

Source : Office National de Météorologie (2010).

La station de Dar El Beida fournit les données climatiques de la wilaya d'Alger, ceci dit que les valeurs de température et d'humidité moyennes sont également celles des deux sites d'échantillonnage qui sont Rouiba et Dergana vu qu'ils se situent dans la même wilaya.

Les températures moyennes enregistrées durant la période allant de Février à Juin 2010 sont relativement basses contrairement aux taux d'humidité, où le pic a été observé au mois d'Avril avec une humidité moyenne de 81,4%.

1.2. Organisation des serres du site de Rouiba

Le site de Rouiba s'étend sur une superficie totale de 7,96 ha, il comprend cinq serres, 87% de la superficie des serres est consacrée à la culture des tomates (variété Prestylla) (**Figure 9**), et le reste de cette superficie est destinée à la plantation de la courgette de variétés différentes telles que la variété Juliette (**Tableau 12**).

La grande superficie consacrée à la production de la tomate, nous renseigne sur place importante qu'occupe ce légume sur le marché national mais aussi sur sa demande élevée en tant qu'un produit de forte consommation.

Tableau 12: Superficies des serres et types de culture dans le site de Rouiba.

Code de la serre	Superficie (ha)	Culture	Variété	Porte greffe	Date
A	1,74	Tomate	Prestylla	Beaufort	10 Aout 2009
B	1,76	Tomate	Prestylla	Beaufort	12 Aout 2009
C	1,76	Tomate	Prestylla	Beaufort	19 Aout 2009
D	1,7	Tomate	Prestylla	Beaufort	24 Aout 2009
E	1	Courgette	Amalthée Regas Juliette Cavilli Adendo	/	19 Octobre 2009

1.3. Organisation des serres du site de Dergana

Le site de Dergana (**Figure 8**) s'étend sur une plus grande superficie comparée à celle du site de Rouiba, et est environ de 13ha, la surface occupée par les serres B, C, D, G et H où sont plantées les différentes variétés de fraise telles que la variété Camarosa (**Tableau 13**) est de 9,13 ha soit 70,23% de la superficie totale destinée à l'implantation des serres, par conséquent, la fraise est considérée en tant qu'un produit majoritaire au niveau du site, ceci est due à la place importante qu'occupe ce fruit sur le marché national.

Tableau 13: Superficies des serres et types de culture dans le site de Dergana.

Code de la serre	Superficie (ha)	Culture	Variété
B	2,112	Fraise	Camarosa
C	1,992	Fraise	Camarosa Albion Sanandreas Aroma Gondonga Petrola
D	2,172	Fraise	Aroma
G	1,14	Fraise	Camarosa Vantana
H	1,083	Fraise	Crista Vantana Tudla

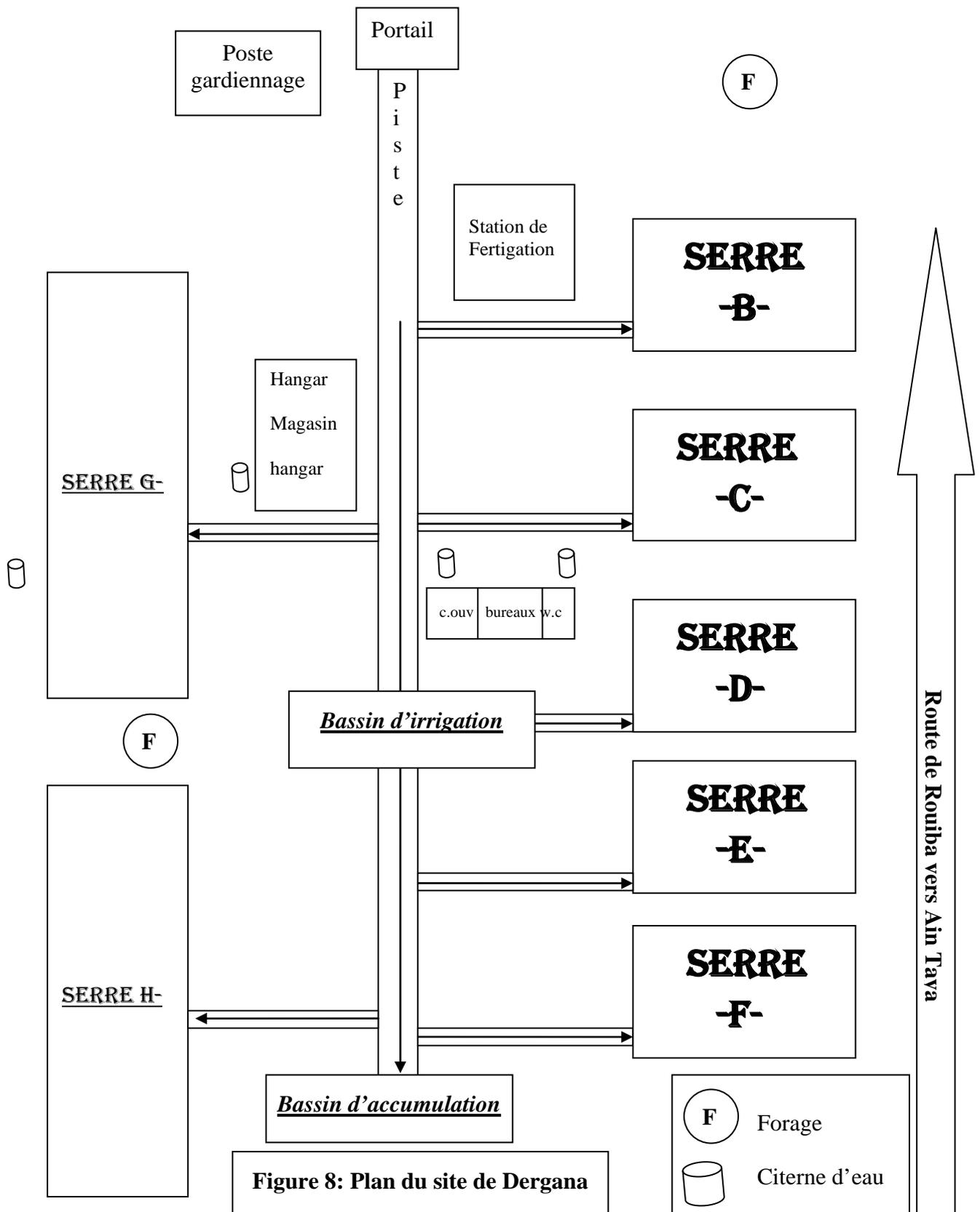


Figure 8: Plan du site de Dergana

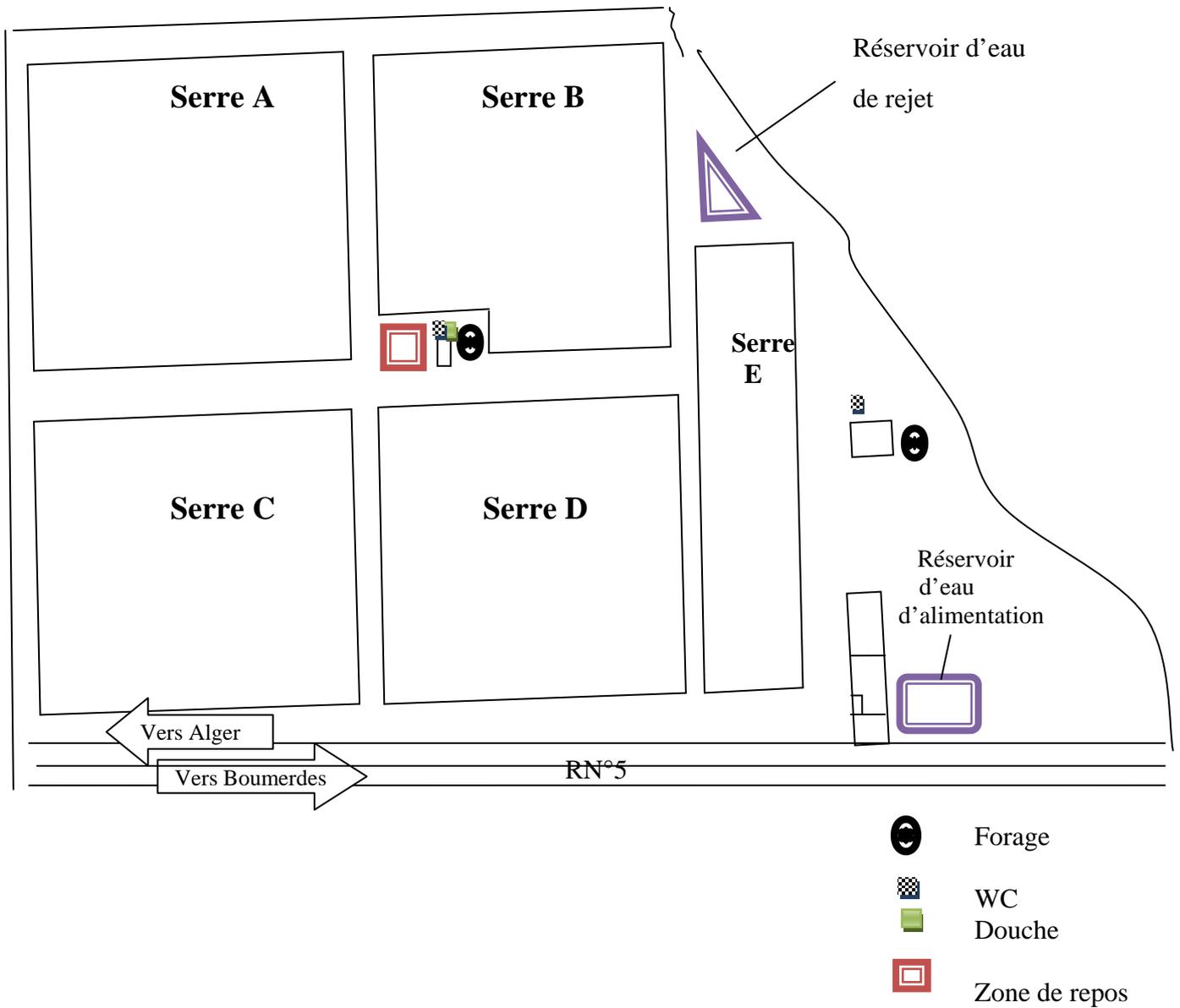


Figure 9: Plan du site de Rouiba

2. Les fruits et légumes étudiés

L'étude réalisée a porté sur trois produits maraîchers qui sont la courgette (*Cucurbita pepo*), appartenant à la variété Juliette, la fraise (genre *fragaria*) de la variété Camarosa et la tomate (*lycopersicum esculentum*) de la variété Prestylla, ces produits maraîchers sont issus de la campagne agricole 2009-2010 et fournis par la filiale agricole CEVIAGRO du groupe CEVITAL.

L'intérêt porté pour ces trois types de cultures résulte de la place importante qu'ils occupent dans les habitudes alimentaires en Algérie, le choix de ces cultures est aussi due au fait qu'ils peuvent être consommés crus et sans épluchage ce qui pourrait accroître le risque d'exposition aux résidus de pesticides par le consommateur.

3. Conduite des fruits et légumes dans les sites d'échantillonnage

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

3.1. La gestion de l'irrigation

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

3.2. La fertigation

La fertigation procure une alimentation minérale bien équilibrée et suffisante permettant d'avoir une production en qualité et en quantité.

Avant le déclenchement du processus de la fertigation, les besoins des cultures sont déterminés, ensuite des solutions mères sont confectionnées en tenant compte des engrais propres à chaque culture, de leur compatibilité mais aussi de leur solubilité dans l'eau.

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

3.3. La maîtrise de la végétation

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

3.4. La contrôle de la température et de l'humidité sous serre

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

3.5. La protection phytosanitaire

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

4. Les pyréthrinoïdes de synthèse étudiés

4.1. Justification du choix

Notre étude a porté essentiellement sur les pyréthrinoïdes de synthèse, nous avons donc choisi de déterminer ceux qui sont les plus communément utilisés sur les trois produits maraîchers déjà prévus pour cet objectif à savoir, la courgette, la fraise et la tomate, selon l'ACTA (ACTA, 2010) mais aussi selon l'Index Phytosanitaire Algérien (INDEX ALGERIEN DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES, 2010), cette démarche nous a conduit à fixer deux pyréthrinoïdes de synthèse homologués qui sont le Decis expert et le Karate 2,5 EC, ayant respectivement comme matières actives la deltaméthrine et la lambda-cyhalothrine (Tableau 14).

Tableau 14 : Quelques caractéristiques des pyréthrinoïdes utilisés.

Nom commercial	Matière Active	Titre de la Formulation	Type de culture	DAR (jours)	Déprédateur Ciblé
Decis expert	Deltaméthrine	100g/l	Courgette	3	Noctuelle
Karate 2,5 EC	Lambda-cyhalothrine	25g/l	Fraise Tomate		

Source : Index des Produits Phytosanitaires Algérien (2010).

4.2. Présentation des pyréthrinoïdes de synthèse étudiés

4.2.1. La lambda-cyhalothrine

Nom commercial du produit : Karate 2,5 EC

Nom de la matière active : Lambda-cyhalothrine

Famille chimique : Pyréthrinoïdes de synthèse

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

Formule chimique brute : C₂₃H₁₉ClF₃NO₃

Formule développée (mixture de deux isomères) (Tableau 15)

DAR : 3jours

Propriétés physicochimiques

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

Toxicité de la lambda-cyhalothrine

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

Toxicité pour les mammifères

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

Effets sur l'environnement

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

4.2.2. La deltaméthrine

Nom commercial du produit : Decis expert

Nom de la matière active : Deltaméthrine

Nom systématique : (1R, 3R)-3-(2,2-Dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate de (S)- α -cyano-3-phénoxybenzyle.

Formule brute : C₂₂H₁₉Br₂NO₃

Formule développée : (Tableau 15)

DAR : 3jours

Propriétés physicochimiques :

- Forme : liquide ;
- Masse molaire : 505,2 g/mol ;
- Point de fusion: 98°C ;
- Point d'ébullition : 270°C ;
- Densité à 25°C: 0,5 g/ml ;
- Tension de vapeur à 25°C: $1,24 \cdot 10^{-8}$ à $2 \cdot 10^{-6}$ Pa ;
- Solubilité dans l'eau : 0,2 μ g/l à 25°C.

Toxicité de la deltaméthrine

- **Mode de pénétration :** La deltaméthrine possède une nature lipophile lui permettant de pénétrer à travers les membranes cellulaires et les tissus des insectes.
- **Mode d'action :** Ce composé de contact affecte le canal de sodium en prolongeant son ouverture provoquant ainsi une stimulation nerveuse continue, ceci engendre la perte du contrôle au niveau du système nerveux, par conséquent, la paralysie affecte l'insecte.
- **Métabolisme :** La deltaméthrine est éliminée dans les urines et les fèces sous forme de métabolites résultant de son hydrolyse et de son oxydation dans l'organisme, ceci est valable pour l'animal et pour l'homme.

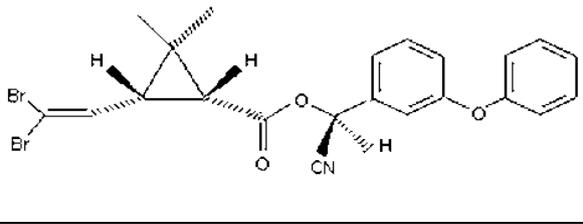
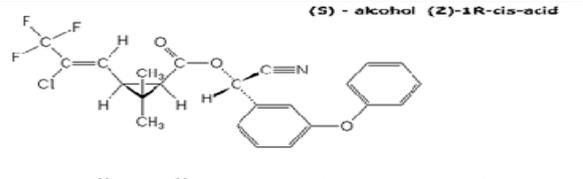
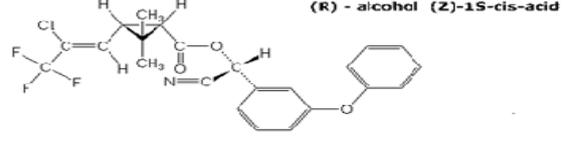
Toxicité chez les mammifères

- La DL50 égale à 87mg/kg et est considérée comme élevée ;
- DJA égale à 0,01mg/kg de poids corporel/j ;
- Perturbe le système endocrinien et inhibe l'acétylcholinestérase ;
- Non mutagène et non cancérigène.

Effets sur l'environnement

- Cette molécule n'est pas persistante dans l'environnement ;
- Sous l'effet du rayonnement lumineux, la deltaméthrine se dégrade ;
- La deltaméthrine n'est pas retenue par le sol à cause de sa faible solubilité dans l'eau.

Tableau 15 : Les formules développées des deux pyréthrinoïdes de synthèse utilisés.

Molécule	Formule développée
Deltaméthrine	
Lambda-cyhalothrine	<p style="text-align: right;">(S) - alcool (Z)-1R-cis-acid</p>  <p style="text-align: right;">(R) - alcool (Z)-1S-cis-acid</p> 

5. Traitements et échantillonnages

5.1. Traitement des cultures

Les pyréthrinoïdes de synthèse, le Decis expert et le Karate 2,5 EC ayant respectivement comme matières actives la deltaméthrine et la lambda-cyhalothrine, utilisés pour le traitement de la courgette, de la fraise et de la tomate, nous ont été fournis par la filiale CEVIAGRO, les doses d'utilisation ont été calculées à partir des doses homologuées pour

chaque type de culture (**Tableau 16**) et selon le déprédateur visé, ces mêmes pyréthrinoïdes de synthèse ont été utilisés avec une fréquence prédéterminée afin de refléter la réalité qui caractérise l'usage des produits phytosanitaires par la plupart des agriculteurs en Algérie. Afin de traiter les cultures, nous avons d'abord choisi une ligne de plantation propre à chaque produit maraîcher, nous avons aussi prévu d'autres lignes plantées avec les mêmes cultures n'ayant subi aucun traitement par ces deux insecticides, les échantillons issues de ces lignes vont servir de blancs.

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

5.1.1. Traitement de la courgette

Nous avons appliqué le premier traitement avec le Karate 2,5EC et le Decis expert et cela correspond à J0, ensuite nous avons attendu trois jours pour apporter le deuxième traitement c'est-à-dire à J3, puis nous avons laissé écouler une période de trois autres jours, donc à J6 afin d'appliquer le troisième et dernier traitement de la courgette.

5.1.2. Traitement de la fraise et de la tomate

Après avoir choisi les lignes de la fraise et de la tomate pour les traiter avec le Karate 2,5EC et le Decis expert, nous avons commencé par appliquer le premier traitement et cela correspond à J0, en ce qui concerne ces deux produits maraîchers, nous avons choisi de prolonger le DAR à sept jours, ceci nous a emmené à apporter le deuxième traitement sept jours après le premier, donc à J7, puis nous avons attendu sept autres jours pour apporter le troisième et dernier traitement, ceci correspond à J14.

Le tableau 16 résume la procédure du traitement des cultures ainsi que les doses homologuées et celles d'utilisation.

Tableau 16 : La procédure du traitement, les doses homologuées et celles d'utilisation.

Type de Culture	Outil de traitement	Jours de traitement	Insecticide utilisé	Dose homologuée	Dose d'utilisation
Courgette	Brouette de pulvérisation de 20l avec moteur.	J0, J3, J6	Decis expert	10ml/hl	2ml/20l
			Karate 2,5EC	25ml/hl	5ml/20l
Fraise	Pulvérisateur à dos de 10l.	J0, J7, J14	Decis expert	10ml/hl	1ml/10l
			Karate 2,5EC	25ml/hl	2,5ml/10l
Tomate	Brouette de pulvérisation de 20l avec moteur.	J0, J7, J14	Decis expert	10ml/hl	2ml/20l
			Karate 2,5EC	25ml/hl	5ml/20l

Les dates des traitements et prélèvements des trois produits maraîchers apparaissent dans le tableau 17.

Tableau 17 : Les dates des traitements et prélèvements durant la période de Février à Juin 2010.

Courgette		Fraise		Tomate	
Date du traitement	Date du Prélèvement	Date du traitement	Date du Prélèvement	Date du traitement	Date du prélèvement
17/02/2010	20/02/2010	06/04/2010	13/04/2010	12/05/2010	19/05/2010
20/02/2010	23/02/2010	13/04/2010	20/04/2010	19/05/2010	26/05/2010
23/02/2010	28/02/2010	20/04/2010	27/04/2010	26/05/2010	02/06/2010

5.2. Mode d'échantillonnage

L'échantillon doit être homogène et représentatif de l'ensemble des cultures. Afin de rechercher les résidus de pesticides dans les fruits et légumes, il est recommandé de prévoir

1kg d'échantillon, le nombre de portions varie selon le calibre des fruits et légumes étudiés (**HANS-PETER *et al.*, 1992, MEREDITH *et al.*, 2002**).

L'échantillonnage de la courgette, de la fraise et de la tomate (**Figure 10**) a été effectué durant la période qui s'étend du mois de Février au mois de Juin 2010 (**Tableau 17**), il a été réalisé linéairement suivant la ligne de plantation des cultures, ceci dit que nous avons prélevé un fruit à chaque mètre linéaire afin d'avoir 1kg d'échantillon à la fin de la ligne de plantation.

En ce qui concerne la courgette, nous avons prélevé trois échantillons au total, le premier a été prélevé trois jours après le premier traitement, c'est-à-dire à J3, et juste avant l'application du deuxième traitement, nous avons ensuite attendu trois jours pour réaliser le deuxième prélèvement, c'est-à-dire à J6 et avant d'appliquer le troisième et dernier traitement. Concernant le dernier prélèvement, il a été fait à J11, donc cinq jours après le dernier traitement.

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

Nous avons aussi prélevé un échantillon blanc de courgette, de fraise et de tomate, n'ayant subi aucun traitement avec les insecticides choisis au moment du traitement du reste des cultures.

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

La quantité d'échantillon prélevée est égale à 1kg pour chaque culture ; afin d'atteindre cet objectif, nous avons mis à notre disposition des bocaux en verre fermés avec des couvercles en plastique pouvant contenir 1kg d'échantillons de courgette et de tomate, en plus d'autres plus petits contenant 250g pour les échantillons de fraise, nous avons par la suite emballé ces bocaux dans des sacs en papier opaque afin de les protéger de tout contact avec la lumière, puis nous les avons immédiatement conservés à -18°C pour éviter toute dégradation des échantillons ou des insecticides.

Le tableau 18 résume le nombre d'échantillons pour chaque type de culture ainsi que les jours correspondants aux prélèvements.

Tableau 18: Le nombre d'échantillons et les jours de prélèvement.

Type de culture	Echantillons	Jours de prélèvement
Courgette	Echantillon 1	J3
	Echantillon 2	J6
	Echantillon 3	J11
Fraise	Echantillon 1	J7
	Echantillon 2	J14
	Echantillon 3	J21
Tomate	Echantillon 1	J7
	Echantillon 2	J14
	Echantillon 3	J21

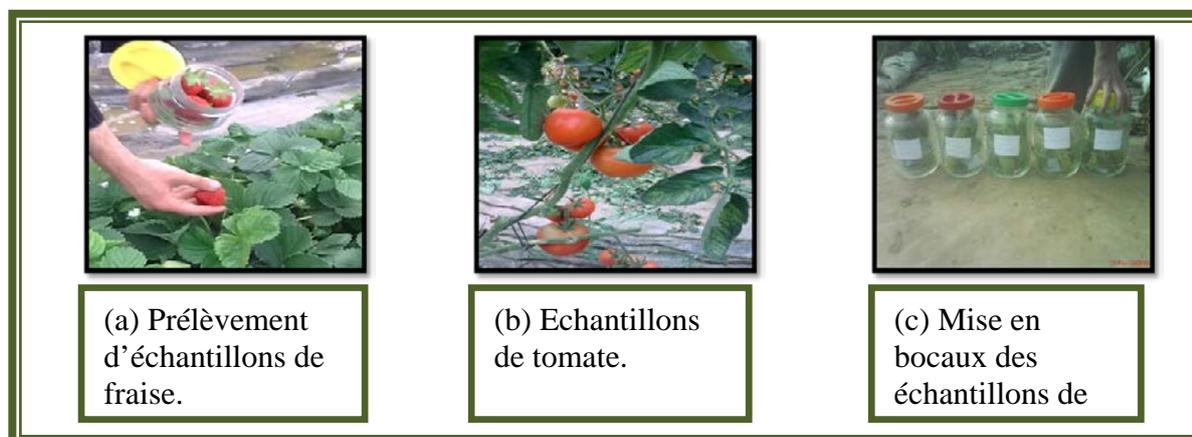


Figure 10: Echantillonnage de la fraise, la tomate et la courgette.

Nous avons par la suite analysé les résidus de pesticides dans les échantillons de courgette, de fraise et de tomate au Centre National de Toxicologie d'Alger (CNT), au laboratoire des résidus de pesticides.

6. Réactifs et standard analytiques

Au cours des analyses effectuées nous avons utilisé les réactifs et standards analytiques suivants :

6.1. Réactifs liquides et réactifs en poudre

Tous les solvants organiques que nous avons utilisés lors des manipulations sont des solvants de qualité HPLC ou qualité pesticide, et les réactifs en poudre utilisés (**Tableau 19**) ont subi au préalable une décontamination.

Tableau 19: Réactifs liquides et réactifs en poudre.

Réactifs liquides	Firme	Réactifs en poudre
Hexane	Fluka pestanal	Sulfate de sodium anhydre (Na ₂ SO ₄)
Acétone	SIGMA Aldrich	Chlorure de sodium (NaCl)
Dichlorométhane	Riedel de Haen pestanal	

6.2. Standards analytiques

Le tableau 20 indique les standards analytiques, appelés également étalons, utilisés pour l'analyse, ils nous ont été fournis par la DPVCT du Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural, les étalons internes sont disponibles au niveau du CNT sous forme de solution mère ou en poudre.

Tableau 20: Caractéristiques des standards analytiques utilisés au cours de l'analyse.

Standards analytiques	Nature	Pureté	Poids (g)	Date de péremption	Firme
Lambda-cyhalothrine	Poudre	98,7%	1	03/2013	Syngenta
Deltaméthrine	Poudre	99%	0,25	12/2013	Syngenta
Fenpropathrine	Poudre	100%	1	/	Sumitomo Chemical
Fenthion	Solution (1000 ppm)	/	/	/	/
Fenvalérate	Solution (1000ppm)	/	/	/	/

Les standards analytiques utilisés (lambda-cyhalothrine, deltaméthrine et fenpropathrine) sont sous forme de poudre, à part le fenthion et le fenvalérate qui sont en solution d'une concentration égale à 1000 ppm.

Le fenthion, la fenpropathrine et le fenvalérate ont été utilisés en tant qu'étalons internes lors du dosage des résidus des matières actives choisies.

7. Méthode d'analyse

7.1. Optimisation des paramètres chromatographiques

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

7.1.1. Préparation des solutions étalons individuelles

- Préparation des solutions mères de la deltaméthrine, la lambda-cyhalothrine et de la fenpropathrine, par pesée de l'étalon en poudre et dilution dans l'acétone afin d'obtenir des solutions mères de l'ordre de 1000 ppm ;
- A partir de ces solutions mères, nous avons préparé des solutions de l'ordre de 10ppm, 5ppm et 1ppm (solutions filles).

7.1.2. Injection des solutions étalons

- Nous avons injecté sur la GC-NPD pour la lambda-cyhalothrine, le fenthion et la fenpropathrine, et au niveau de GC-MS pour la deltaméthrine et le fenvalérate, puis nous avons étudié les chromatogrammes résultants ;
- Nous avons aussi fixé le temps de rétention pour chaque molécule ainsi que les paramètres chromatographiques adéquats tels que le programme thermique ;
- Des solutions de l'ordre de (800 ppb, 500 ppb, 300 ppb, 200 ppb et 100 ppb) ont été préparées pour chaque molécule et injectées sur la GC-NPD et la GC-MS afin d'évaluer la sensibilité de l'appareil vis-à-vis de ces molécules.

7.1.3. Préparation des mixtures d'étalons

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

Pour la suite, nous avons procédé à l'analyse des résidus de pesticides dans les échantillons traités de fruits et légumes et les blancs qui sont les échantillons de courgette, de fraise et de tomate qui n'ont pas subi de traitement par la lambda-cyhalothrine et la deltaméthrine.

7.2. Protocole d'analyse

Pour l'analyse des résidus de pesticides dans les trois cultures maraîchères, la courgette, la fraise et la tomate, nous avons suivi un protocole expérimental bien défini de la méthode COFRAC : X01, issue de la méthode S8 du Manual of Pesticides Residue Analysis VCH vol-I, 1987 et vol-II, 1992. Le respect de la bonne démarche analytique va conditionner les résultats de l'analyse, les différentes étapes du protocole expérimental sont comme suit :

7.2.1. Décontamination de la verrerie et des réactifs en poudre

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

7.2.1.1. Décontamination de la verrerie

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

- Lavage à l'eau chaude et au détergent de laboratoire ;
- Rinçage de la verrerie abondamment à l'eau chaude ;
- Rinçage à l'eau distillée ultra pure provenant de la station de production d'eau ultra pure du CNT ;
- Séchage à l'étuve pour éliminer l'eau de lavage ;

- Rinçage à l'acétone pour éliminer toute impureté ;
- Séchage à l'étuve pendant 4 à 6h à 250°C ;
- Conservation de la verrerie décontaminée à l'abri de l'air, de la lumière et de toute source de contamination.

7.2.1.2. Décontamination des réactifs en poudre

Les réactifs en poudre utilisés (NaCl et Na₂SO₄) ont subi un séchage à l'étuve à 400°C pendant 6h afin d'éliminer toute impureté pouvant interférer dans l'analyse.

Après avoir décontaminé la verrerie et les réactifs en poudre, nous avons procédé au prétraitement de l'échantillon suivi de l'extraction :

7.2.2. Le prétraitement

Le prétraitement (**Figure 11**) des échantillons est une étape très importante et déterminante dans l'analyse des résidus de pesticide, car le rendement d'extraction en dépendra. Nous l'avons effectué sur les échantillons traités, non traités (les blancs) ainsi que ceux dopés (ce sont les blancs dopés avec la lambda-cyhalothrine, la deltaméthrine, la fenpropathrine, le fenthion et le fenvalérate).

Nous avons broyé 1 kg d'échantillons préalablement découpés en gardant la peau à l'aide du broyeur (Microtron MB 550 KINEMATICA AG), puis nous avons pesé 50 g de ce broyat avec la balance de précision (KERN ALS2204 N) et cela dans un erlemeyer de 250 ml auquel 100 ml d'acétone a été ajouté, le tout a subi une agitation à l'aide de l'agitateur (HEIDOLPH UNIMAX) pendant 30 min.

Nous avons décanté par la suite sur un filtre monté sur un Büchner (SARTORIUS) préalablement rincé à l'acétone, sans entrainer la partie solide, ensuite nous avons lavé le filtre avec 50 ml d'acétone et récupéré le filtrat de 150 ml, ce dernier a été transféré dans une ampoule à décanter.

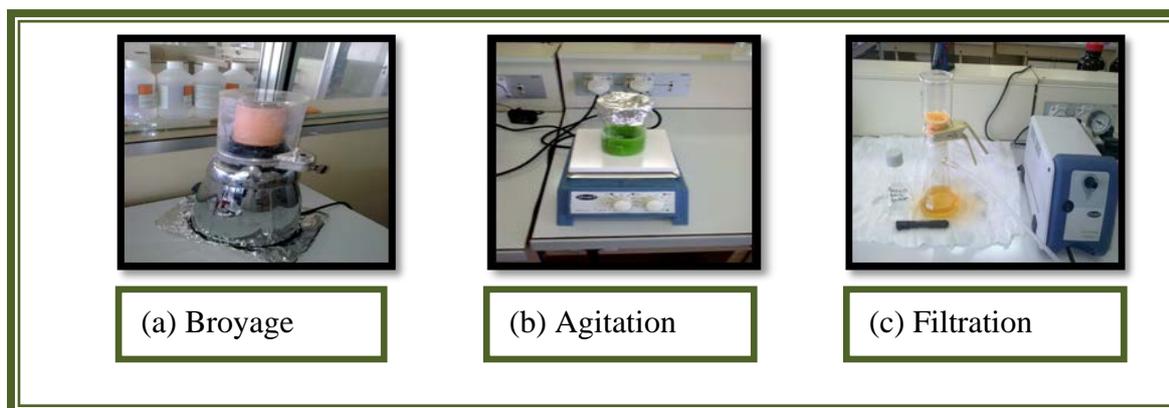


Figure 11: Les différentes étapes du prétraitement des échantillons.

7.2.3. Extraction des résidus de pesticides des fruits et légumes

Au filtrat transféré à l'ampoule de décantation, nous avons ajouté 300 ml d'eau, 30 ml de solution de Na Cl et 70 ml de dichlorométhane, puis nous avons agité doucement pendant 5 min en évacuant les gaz formés, ensuite nous avons décanté pendant 10 min en évitant les émulsions et récupéré la phase organique inférieure dans un ballon monté d'un entonnoir garni d'un tampon de laine de verre et contenant 20 g de Na_2SO_4 , nous avons extrait à nouveau la phase aqueuse avec 70 ml de dichlorométhane, cette étape a été suivie d'une agitation et une décantation précédemment.

La phase organique a été recueillie dans le même ballon et le filtre contenant le Na_2SO_4 a été lavé avec 20ml de dichlorométhane et 20ml d'hexane, puis nous avons évaporé la phase organique à l'évaporateur rotatif (BUCHI R-124) à une température inférieure à 50°C sans aller à sec, nous avons récupéré avec 10 ml d'hexane puis répété l'évaporation sans aller encore à sec. Enfin, nous avons repris le contenu avec la solution de reprise (SR) et ajusté le volume à 10ml dans une fiole (classe A), c'est l'extractum prêt à être injecté et lu sur la GC (Figure 12).

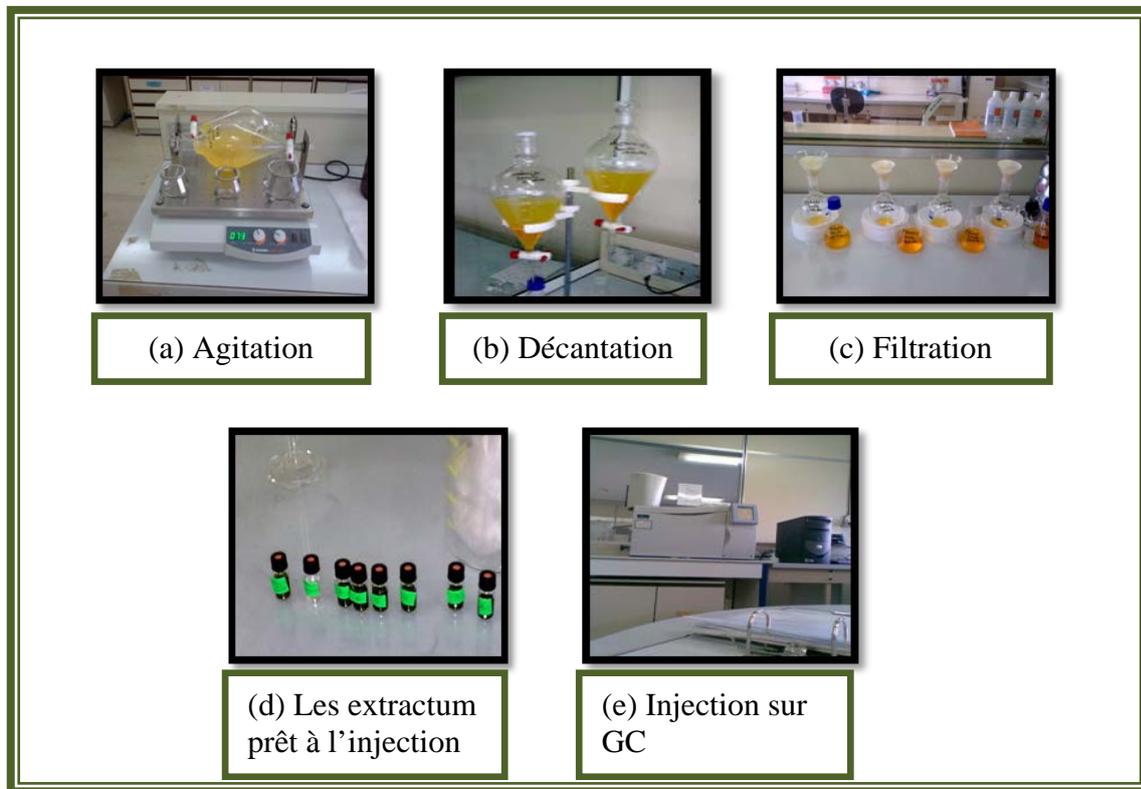


Figure 12: Quelques étapes d'extraction et la lecture des extractum par GC.

7.2.4. Conditions opératoires de l'analyse

L'analyse des résidus de la lambda-cyhalothrine dans les trois produits des cultures maraîchères a été effectuée par la GC-NPD, par contre, l'analyse des résidus de la deltaméthrine a été réalisée par GC-MS (Perkin Elmer). Les caractéristiques des appareils ainsi que les conditions chromatographiques sont résumées dans les tableaux 21 et 22.

Tableau 21: Caractéristiques et conditions chromatographiques de la GC-NPD.

Type d'appareil	GC-NPD avec un Auto-sampler.
Type d'injection	Splitless.
Type de détecteur	Azote phosphore.
Type de colonne	Colonne Elit 5 (5% diphenyle et 95% diméthyle polysiloxane) longueur 30m, diamètre 0,25mm, diamètre interne 0,25µm.
Gaz vecteur	Azote.
Débit du gaz	1,2 ml/min.
Volume injecté	1µl
Température de l'injecteur	280°C.
Température du détecteur	280°C.
Programme thermique	Température initiale de 100°C pendant 2min, puis on augmente de 25°C/min jusqu'à atteindre 200°C, puis on augmente de 10°C/min jusqu'à atteindre 280°C et on la maintient à 280°C pendant 5min.
Durée totale d'analyse	19 min.
Plasma	Hydrogène : 2ml/min Air : 100 ml/min

Tableau 22 : Caractéristiques et conditions chromatographiques de la GC-MS.

Type d'appareil	GC-MS avec un Auto-sampler.
Type d'injection	Splitless.
Type de détection	Détecteur de masse.
Type de colonne	Colonne Elit 5 (5% diphényle et 95% diméthyle polysiloxane) longueur 30m, diamètre 0,25mm, diamètre interne 0,25 μ m.
Gaz vecteur	Hélium.
Débit du gaz dans la colonne	1,2 ml/min.
Température de l'injecteur	250°C.
Volume injecté	1 μ l
Température de la source	230°C.
Températures de la ligne du transfert	280°C
Potentiel d'ionisation	70 eV
Programme thermique	Température initiale de 70°C pendant 2min, puis on augmente de 25°C/min jusqu'à atteindre 150°C, puis on augmente de 3°C/min jusqu'à atteindre 200°C, puis on augmente de 8°C/min jusqu'à atteindre 280°C et on la maintient à 280°C pendant 10min.
Durée totale d'analyse	9,70 min.

8. Dosage des résidus d'insecticides dans les fruits et légumes

Nous avons dosé les résidus d'insecticides dans les échantillons suivants :

- **Les échantillons traités** : Ce sont les échantillons de courgette, de fraise et de tomate traités avec la lambda-cyhalothrine et la deltaméthrine, ils sont au nombre de 15 donc 3 échantillons correspondant à 3 prélèvements pour chaque culture.

- **Les échantillons non traités (blancs)** : Ces échantillons de courgette, de fraise et de tomate, n'ont subi aucun traitement avec la lambda-cyhalothrine et la deltaméthrine, ils sont au nombre de 3, 1 échantillon pour chaque culture. Nous avons prélevé ces blancs pour les objectifs suivants :

- Confirmer l'absence des molécules utilisées dans le traitement des cultures choisies pour l'étude, ils serviront donc de témoins ;

- Préparer les gammes matrice.

- **Les échantillons non traités dopés (blancs dopés)** : Ce sont les blancs récoltés, dopés avec les molécules à doser, la lambda-cyhalothrine et la deltaméthrine, ainsi qu'avec les étalons internes qui sont le fenthion, la fenpropathrine à une concentration fixe de 500 ppb, et le fenvalérate à une concentration fixe de 1000 ppb. Nous avons dopé pour calculer les rendements d'extraction selon la formule ci-dessous.

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

Afin de doser les résidus de pesticides dans les fruits et légumes, nous avons établi une courbe d'étalonnage avec l'intervalle de concentration déjà choisi pour chaque molécule à savoir la lambda-cyhalothrine et la deltaméthrine.

Pour vérifier l'existence ou non de l'effet matrice, nous avons réalisé des courbes matrices.

8.1. Réalisation des gammes étalons

Des solutions mères des matières actives à doser ont été préparées, à partir desquelles, des solutions filles ayant les concentrations 100 ppb, 200 ppb, 300 ppb, 400 ppb et 500 ppb pour la lambda-cyhalothrine et 1000 ppb, 1500ppb, 2000ppb, 2500 ppb, 3000ppb et 3500 ppb pour la deltaméthrine ont été également préparées.

Nous avons ajouté aux solutions filles le fenthion et la fenpropathrine comme étalons internes pour la lambda-cyhalothrine et le fenvalérate pour la deltaméthrine, puis nous avons complété par le solvant dans une fiole de 10 ml. L'injection a été faite sur la GC-NPD pour la lambda-cyhalothrine et la GC-MS pour la deltaméthrine.

8.2. Réalisation des gammes matrices

Nous avons préparé les gammes matrices dans un intervalle de concentration identique à celui choisi pour les gammes étalons.

Les gammes matrices ont été réalisées en ajoutant à chaque matrice, qui est l'extractum obtenu par le prétraitement des blancs des trois cultures, une solution mixture des molécules à doser dans les échantillons de fruits et légumes, et en additionnant également les étalons internes correspondant aux fenthion, fenpropathrine et fenvalérate, avec une concentration fixe, en plus du solvant, le tout dans des fiole de 10ml.

Résultats et discussions

1. Optimisation des paramètres chromatographiques

L'Optimisation a été faite par GC-NPD grâce à sa grande sélectivité (FENOLL *et al.*, 2007), sous les conditions chromatographiques, les matières actives (la lambda-cyhalothrine, la fenpropathrine et le fenthion) apparaissent entre 12,92 min et 15,42 min (Tableau 23). Quant à la deltaméthrine et le fenvalérate, ils ont été optimisés par GC-MS, ils apparaissent entre 7,59 min et 8,96 min.

Les figures 13 et 14, représentent des chromatogrammes obtenus à partir des solutions de standards analytiques de la lambda-cyhalothrine et de la deltaméthrine, injectées respectivement au niveau de la GC-NPD et la GC-MS, nous avons également constitué des mixtures de solutions de standards, les matières actives ont été séparées avec une grande sensibilité et une importante sélectivité.

Tableau 23: Les temps de rétention (min) des standards analytiques.

Matière active	Famille chimique	Temps de rétention (min)
Lambda-cyhalothrine	Pyréthroïdes de synthèse	15,42
Fenthion	Organophosphorés	12,92
Fenpropathrine	Pyréthroïdes de synthèse	14,99
Deltaméthrine	Pyréthroïdes de synthèse	8,96
Fenvalérate	Pyréthroïdes de synthèse	7,59

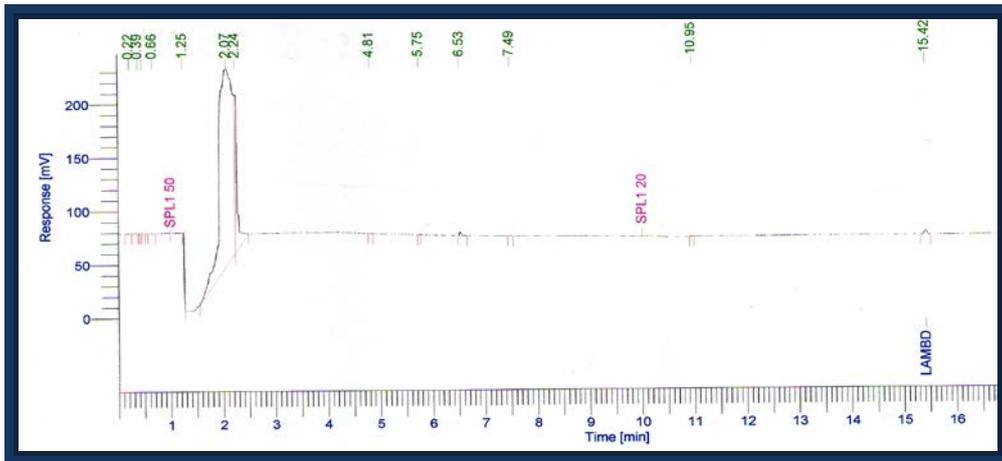


Figure 13: Optimisation de la lambda-cyhalothrine par GC-NPD.

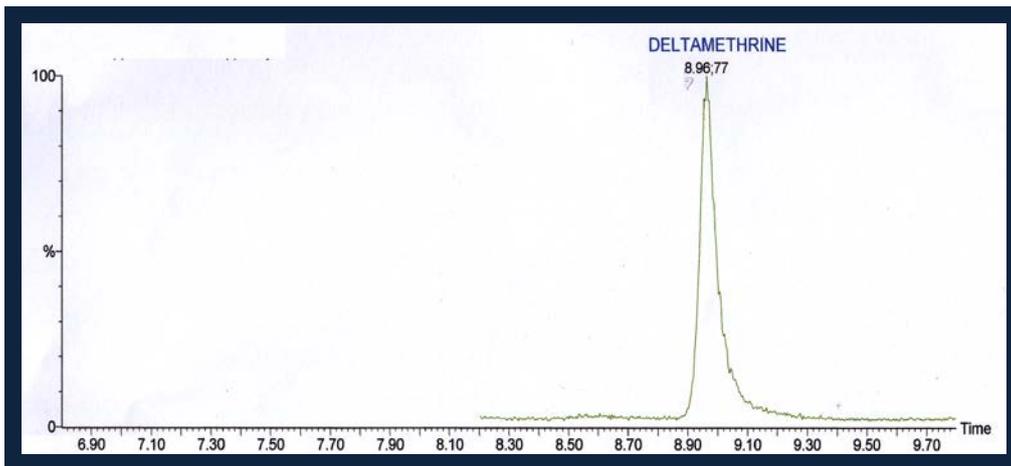


Figure 14: Optimisation de la deltaméthrine par GC-MS.

Tableau 24: Les fragments des spectres de masse de la deltaméthrine et du fenvalérate.

La molécule	Les fragments de masse correspondants (<i>m/z</i>)
Deltaméthrine	51, 77, 93, 181, 253
Fenvalérate	125, 152, 167, 225

Le tableau 24 indique les fragments caractérisants les spectres de masse de la deltaméthrine et du fenvalérate, ils nous ont été fournis par la bibliothèque de données propre à la GC-MS, après leur examination, nous avons constaté que les fragments portant les indications 77 (**Figure 14**) et 125 correspondent respectivement à la deltaméthrine et au fenvalérate.

2. Dosage des résidus de la lambda-cyhalothrine et de la deltaméthrine

Le dosage des résidus de la lambda-cyhalothrine ainsi que l'élaboration des courbes matrices et étalons ont été effectués par la GC-NPD. En ce qui concerne l'élaboration de la courbe étalon de la deltaméthrine, elle a été réalisée par la GC-MS.

2.1. La courbe d'étalonnage de la lambda-cyhalothrine

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

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

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

2.1.1. Utilisation du fenthion

Sous les mêmes conditions chromatographiques de la GC-NPD, nous avons obtenu une bonne linéarité entre les concentrations choisies dans l'intervalle [100-500 ppb]. L'utilisation du fenthion comme étalon interne nous a permis d'avoir un coefficient de corrélation dérivant de la régression linéaire supérieur à 0,9, il est égale à 0,984, avec une bonne corrélation entre les concentrations et les surfaces des pics (**Figure 15**).

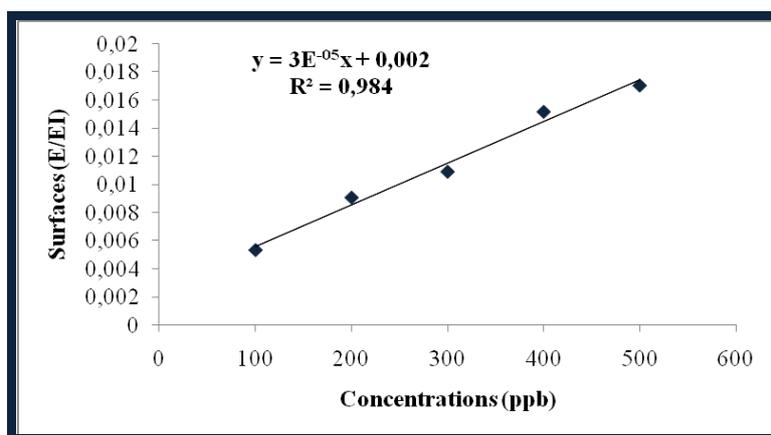


Figure15: Courbe d'étalonnage de la lambda-cyhalothrine (étalon interne le fenthion).

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

2.1.2. Utilisation de la fenpropathrine

Sous les mêmes conditions chromatographiques de la GC-NPD, nous avons obtenu une très bonne linéarité entre les concentrations choisies dans l'intervalle [100-500 ppb], le coefficient de corrélation dérivant de la régression linéaire est supérieur à 0,99 et est égale a 0,991, avec une forte corrélation entre les concentrations et les surfaces des pics (**Figure 16**).

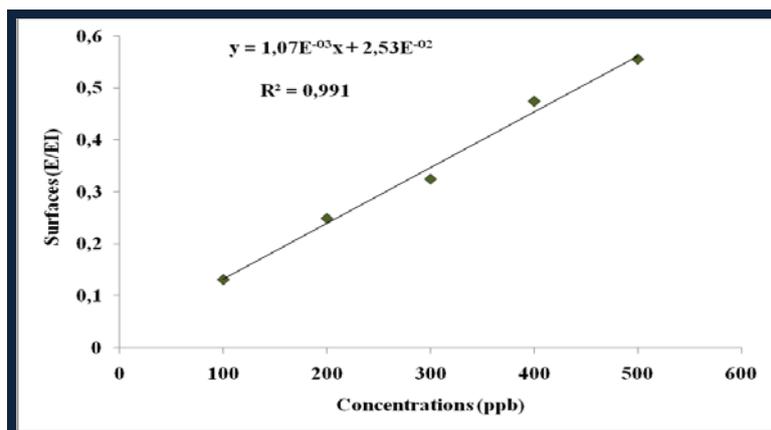


Figure 16: Courbe d'étalonnage de la lambda-cyhalothrine (étalon interne la fenpropathrine).

Tableau 25: Equations et coefficients de corrélation des courbes étalons en utilisant les standards internes le fenthion, la fenpropathrine et le fenvalérate.

Composé	Equation	R ²
Lambda-cyhalothrine (étalon interne le fenthion)	$y = 3E^{-05}x + 0,002$	0,984
Lambda-cyhalothrine (étalon interne la fenpropathrine)	$y = 1,07E^{-03}x + 2,53E^{-02}$	0,991
Deltaméthrine (étalon interne le fenvalérate)	$y = 2,76E^{-04}x - 1,09E^{-01}$	0,945

L'utilisation d'un étalon interne aide à corriger les lectures des molécules à doser, et par conséquent, avoir une meilleure corrélation, l'ajout du fenthion en tant qu'étalon interne nous a permis d'avoir un coefficient de corrélation ($R^2=0,984$), par contre l'utilisation de la fenpropathrine nous a permis d'améliorer la corrélation entre les différentes concentrations choisies dans l'intervalle, augmentant ainsi le coefficient de corrélation à ($R^2=0,991$) (Tableau 25). Selon MARTINEZ VIDAL *et al.*, (2002), un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,9 pourrait servir de critère permettant la validation de la méthode utilisée pour le dosage des résidus de pesticides.

La différence observée entre les deux coefficients de corrélation obtenus serait due à la différence de familles auxquelles appartiennent les deux standards analytiques internes, donc

l'utilisation d'un étalon interne de même famille chimique que les molécules à doser, améliore considérablement la corrélation et la linéarité entre les différents points de la courbe étalon.

2.2. La courbe d'étalonnage de la deltaméthrine

Afin de tracer la courbe d'étalonnage de la deltaméthrine (**Figure 17**), nous avons utilisé les surfaces des pics de l'étalon (E) (deltaméthrine) par rapport à celle de l'étalon interne (EI) (fenvalérate) en fonction des différentes concentrations des solutions de la gamme étalon.

L'étalon interne utilisé pour l'élaboration de la gamme étalon de la deltaméthrine est le fenvalérate, ce dernier appartenant à la même famille des pyréthrinoïdes de synthèse, permet l'obtention d'une bonne corrélation ($R^2 = 0,945$) (**Tableau 25**) témoignant ainsi une bonne linéarité entre les différents points de la gamme étalon.

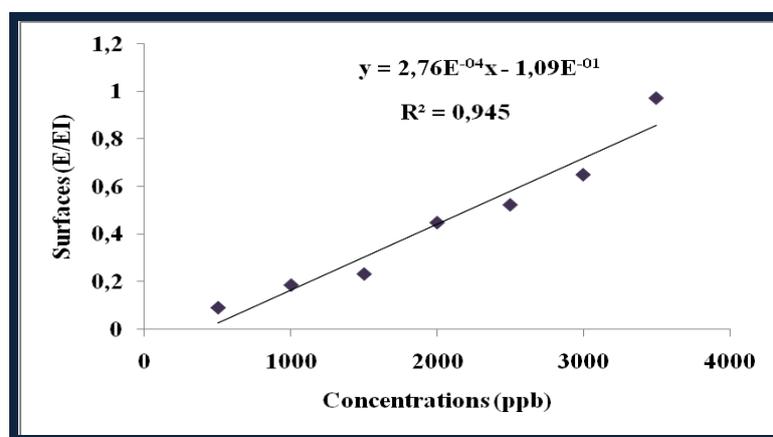


Figure 17: Courbe d'étalonnage de la deltaméthrine (étalon interne le fenvalérate).

La suite de l'analyse concernant l'élaboration des gammes matrices ainsi que la cinétique des résidus pour la deltaméthrine n'a pas été réalisée à cause d'une panne sévère et persistante jusqu'à présent survenue au niveau de la GC-MS, de ce fait nous étions obligés de continuer l'analyse par GC-NPD qui n'a pu détecter et quantifier que la lambda-cyhalothrine.

2.3. Détermination de l'effet matrice

L'effet matrice a été reporté par plusieurs auteurs dans la détermination des différentes classes de pesticides par GC-NPD et GC-ECD.

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

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

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

2.3.1. Cas de la fraise

Le tableau 26 résume les critères utilisés pour l'évaluation de l'existence d'un effet matrice, la gamme étalon utilisée est celle de la lambda-cyhalothrine avec l'étalon interne qui est le fenthion.

Tableau 26: Etude de l'effet matrice pour le cas de la fraise.

Gammes	Gamme étalon Lambda-cyhalothrine	Gamme matrice fraise
Critères de comparaison		
Ordonnée à l'origine	0,002713	0,002052
Pente	0,000022	0,000036
Coefficient de corrélation	0,740499	0,942261
Comparaison des ordonnées à l'origine	0,300 (NS)	
Comparaison des pentes	2,013 (NS)	

Nous constatons après la comparaison entre les ordonnées à l'origine (**Tableau 26**) et les pentes (**Figure 18**) un résultat non significatif (NS) par rapport au risque considéré qui est la présence d'un effet matrice, par contre la divergence remarquable obtenue entre le coefficient de corrélation de la courbe étalon qui est égal à 0,740499 et celui de la courbe matrice fraise égale à 0,942261 pourrait indiquer la présence d'un effet matrice qui serait du soit à la nature du fruit lui-même ou à son comportement, ou bien à l'étalon interne qui possède une nature chimique différente de la molécule à doser, d'où vient la nécessité d'utiliser la gamme matrice fraise afin de doser les résidus des pesticides au niveau des échantillons de ce fruit.

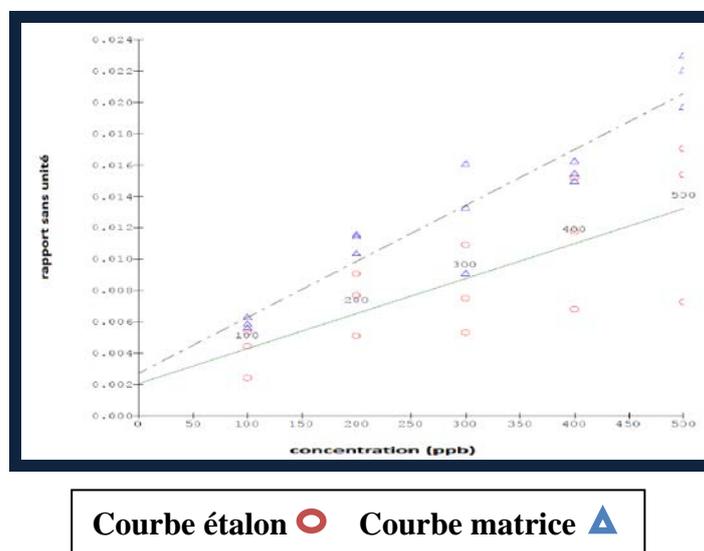


Figure 18: Comparaison entre les courbes étalon et matrice (cas de la fraise).

2.3.2. Cas de la tomate

Le tableau 27 comprend les critères étudiés pour l'évaluation de l'effet matrice pour le cas de la tomate, la gamme étalon utilisée est celle de la lambda-cyhalothrine avec l'étalon interne qui est la fenprothrin.

Tableau 27: Etude de l'effet matrice pour le cas de la tomate.

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

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

De plus, la comparaison entre les ordonnées à l'origine et entre les pentes (**Figure 19**) a donné un résultat non significatif pour le risque considéré qui est la présence d'un effet matrice, par conséquent, et en considérant ces paramètres, nous constatons que l'effet matrice est absent au niveau de la matrice tomate, de ce fait, la courbe étalon et la courbe matrice tomate pourront être utilisées pour le dosage des résidus de pesticides dans les échantillons de la tomate.

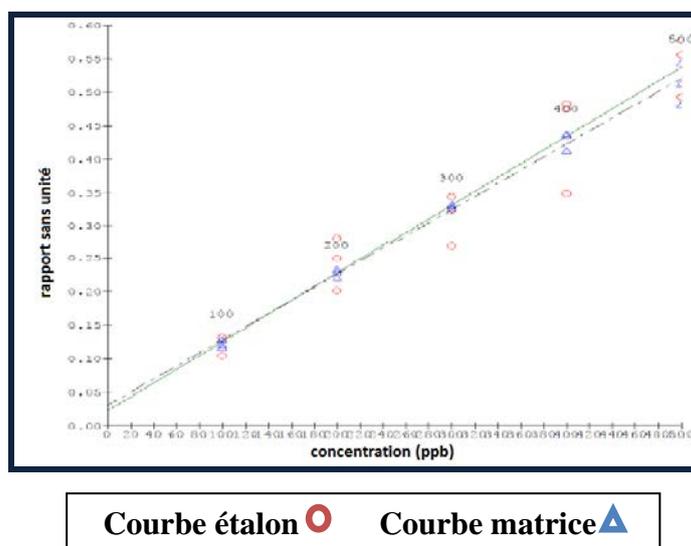


Figure 19: Comparaison entre les courbes étalon et matrice (cas de la tomate).

2.3.3. Cas de la courgette

Le tableau 28 indique les paramètres pris en compte pour l'évaluation de l'effet matrice, la gamme étalon utilisée est celle de la lambda-cyhalothrine avec l'étalon interne qui est le fenthion.

Tableau 28: Etude de l'effet matrice pour le cas de la courgette.

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

Nous constatons après l'analyse que les deux coefficients de corrélation sont divergents, il s'agit de 0,95597 pour la courbe matrice et 0,740499 pour la courbe étalon (**Tableau 28**).

La comparaison effectuée entre les ordonnées à l'origine (**Figure 20**) a donné un résultat non significatif contrairement à la comparaison entre les deux pentes où nous constatons que la différence est significative (S), ceci pourrait nous renseigner sur l'existence d'un effet matrice, d'où la nécessité d'utiliser une courbe matrice courgette pour la quantification des résidus de pesticides dans la même matrice.

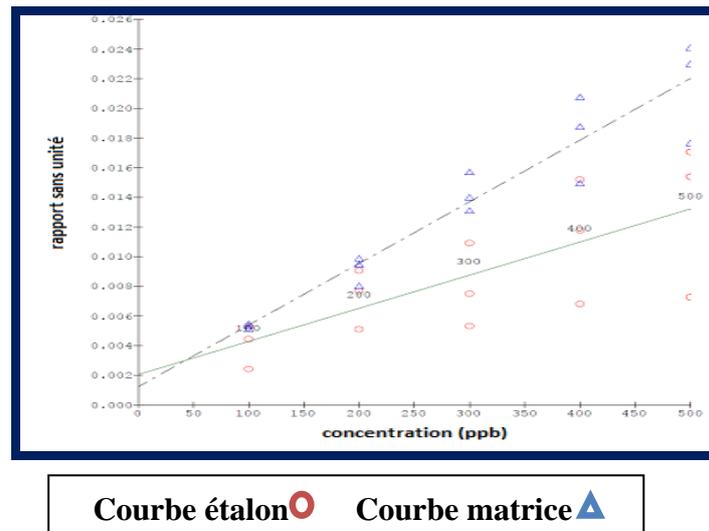


Figure 20: Comparaison entre les courbes étalon et matrice (cas de la courgette).

2.4. Les gammes matrices

Afin d'éviter les erreurs possibles dues à la présence d'un effet matrice, nous avons préparé des gammes matrices de la courgette et de la fraise (étalon interne le fenthion) ainsi que celle de la tomate (étalon interne la fenpropathrine) et cela pour le dosage des résidus de la lambda-cyhalothrine, les figures 21, 22 et 23 représentent respectivement ces courbes.

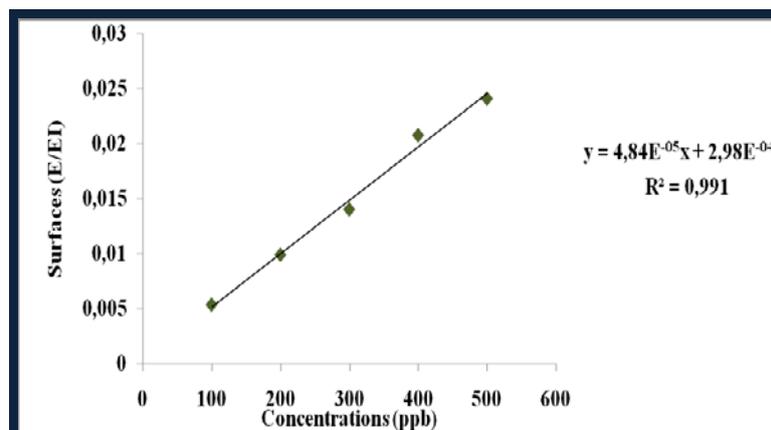


Figure 21: Courbe matrice courgette.

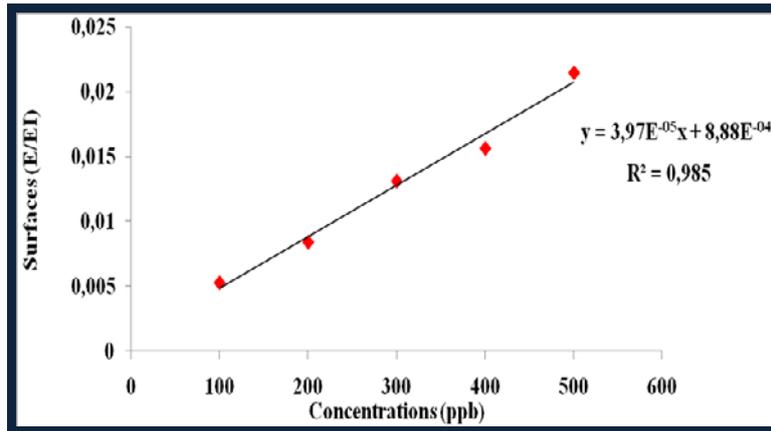


Figure 22: Courbe matrice fraise.

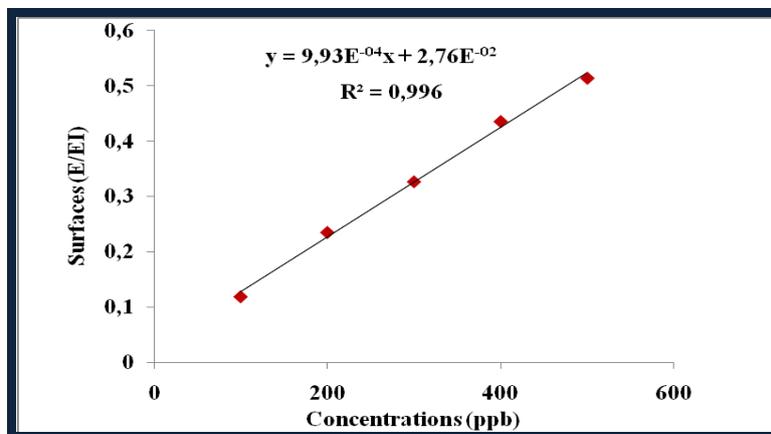


Figure 23: Courbe matrice tomate.

Tableau 29: Equations et coefficients de corrélation (R^2) des courbes matrices courgette, fraise et tomate.

Gamme matrice	Equation	R^2
Courgette	$y = 4,84E^{-05}x + 2,98E^{-04}$	0,991
Fraise	$y = 3,97E^{-05}x + 8,88E^{-04}$	0,985
Tomate	$y = 9,93E^{-04}x + 2,76E^{-02}$	0,996

Les coefficients de corrélation (R^2) qui apparaissent dans le tableau 29 et qui dérivent de la régression linéaire sont supérieurs à 0,99 pour le cas de la courgette et de la tomate et supérieur à 0,9 pour le cas de la fraise, ceci indique la forte corrélation existante entre les concentrations et les surfaces des pics.

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

3. Le rendement d'extraction

Le rendement d'extraction a été déterminé par le dosage sur GC-NPD des extractum des blancs d'échantillons dopés avant l'extraction avec la lambda-cyhalothrine et les étalons internes qui sont le fenthion pour la courgette et la fraise et la fenpropathrine pour la tomate, les rendements d'extraction obtenus apparaissent dans le tableau 30.

Tableau 30: Les rendements d'extraction pour la courgette, la fraise et la tomate.

Echantillons	Rendements d'extraction (%)
Courgette	136,12
Fraise	118,07
Tomate	110,70

D'après le tableau 30, nous remarquons que les rendements d'extraction pour la fraise et la tomate, qui sont respectivement 118,07% et 110,70% n'excèdent pas 120%, ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par **MARTINEZ VIDAL et al., 2002** et **FENOLL et al., 2007**.

4. Les limites de détection et de quantification

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

Tableau 31: Les LMRs, la LOD et la LOQ (mg/kg) de la lambda-cyhalothrine.

Type de culture	LMRs selon ACTA, 2010 (mg/kg)	LMRs selon Codex Alimentarius (mg/kg)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Courgette	0,02	0,05	0,007	0,02
Fraise	0,5	0,2		
Tomate	0,1	0,3		

En examinant le tableau 31 nous constatons que les LOD et LOQ de la lambda-cyhalothrine sont inférieures aux LMRs fixées par l'ACTA, 2010 et le Codex Alimentarius pour la courgette, la fraise et la tomate, ceci renseigne sur la sensibilité élevée de la GC-NPD et aussi sur son pouvoir à détecter et à quantifier les résidus de la lambda-cyhalothrine dans ces produits maraîchers.

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

5.1. Quantification des résidus dans la courgette

Les échantillons de courgette prélevés à J3, J6 et J11 sont respectivement échantillon J3, échantillon J6 et échantillon J11. Les résultats concernant la teneur en résidus de la lambda-cyhalothrine dans les échantillons de courgette apparaissent dans le tableau 32.

Tableau 32: Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette.

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

D'après le tableau 32, nous remarquons une diminution de la teneur en résidus qui est passée de 0,053 mg/kg dans l'échantillon J3, donc après 3 jours du premier traitement à 0,041 mg/kg dans l'échantillon J6, puis elle a continué à baisser pour atteindre 0,017 mg/kg dans l'échantillon J11. Cette cinétique des résidus (**Figure 24**) caractérisée par la baisse de leurs teneurs a été enregistrée malgré l'apport d'autres traitements avec la lambda-cyhalothrine au troisième et au sixième jours, ceci pourrait être expliqué par le respect du DAR préconisé pour la courgette et qui est égale à 3 jours, aussi, la diminution de la teneur en résidus observée durant les différents jours de prélèvement pourrait renseigner sur l'absence de la capacité cumulative des résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette.

Cependant, la teneur en résidus de la lambda-cyhalothrine quantifiée pour l'échantillon J3 est légèrement supérieure à la LMR fixée par le **Codex Alimentarius**, et inférieure par rapport à celle fixée par l'**ACTA, 2010** (**Tableau 31**).

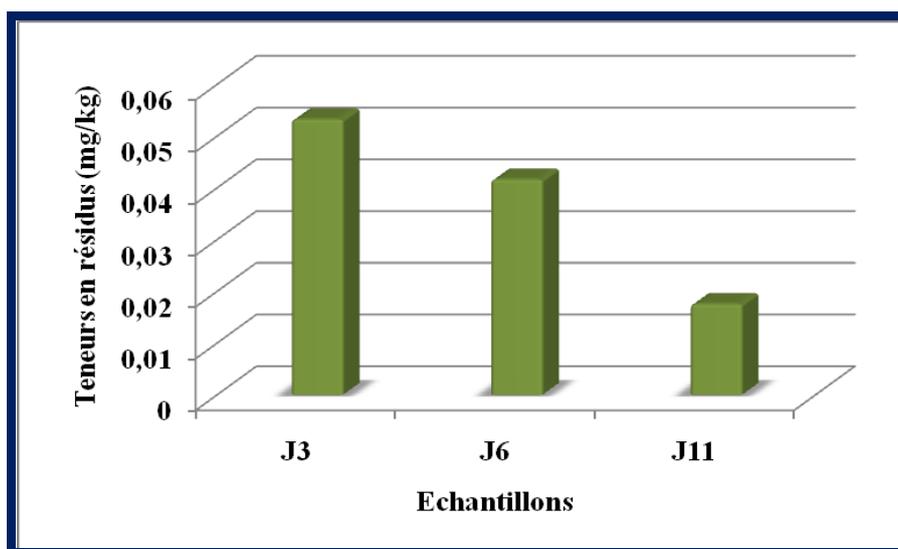


Figure 24: Teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la courgette.

5.2. Quantification des résidus dans la fraise

Les échantillons de fraise prélevés à J7, J14 et J21 sont respectivement échantillon J7, échantillon J14 et échantillon J21, les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans les échantillons de fraise sont présentées dans le tableau 33.

Tableau 33: Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la fraise.

Echantillons	Teneurs en résidus (mg/kg)
Echantillon J7	0,145
Echantillon J14	0,170
Echantillon J21	0,126

D'après les résultats qui apparaissent dans le tableau 33, nous constatons une évolution de la teneur en résidus de la lambda-cyhalothrine qui est passée de 0,145 mg/kg dans l'échantillon J7 correspondant au premier prélèvement, à 0,170 mg/kg dans l'échantillon J14. Cette augmentation a été observée malgré le prolongement du DAR préconisé à 7 jours, cette évolution a été suivie d'une baisse apparente (**Figure 25**) de la teneur en résidus de la lambda-cyhalothrine qui a atteint 0,126 mg/kg et cela dans l'échantillon J21 prélevé après 7 jours du troisième et dernier traitement.

Cependant, malgré l'ajout d'autres traitements au septième et au quatorzième jours, et qui ont engendré une évolution des teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine, ces dernières n'ont pas dépassé les LMRs fixées pour ce fruit, égales à 0,2 mg/kg et 0,5 mg/kg et qui apparaissent respectivement dans le **Codex Alimentarius** et l'**ACTA, 2010**. Les teneurs en résidus sont donc restées inférieures à ces LMRs pendant les différents temps d'échantillonnage, ce phénomène pourrait être expliqué par le prolongement du DAR à 7 jours, mais aussi, il pourrait nous renseigner sur l'absence de la capacité cumulative des résidus de la lambda-cyhalothrine dans la fraise.

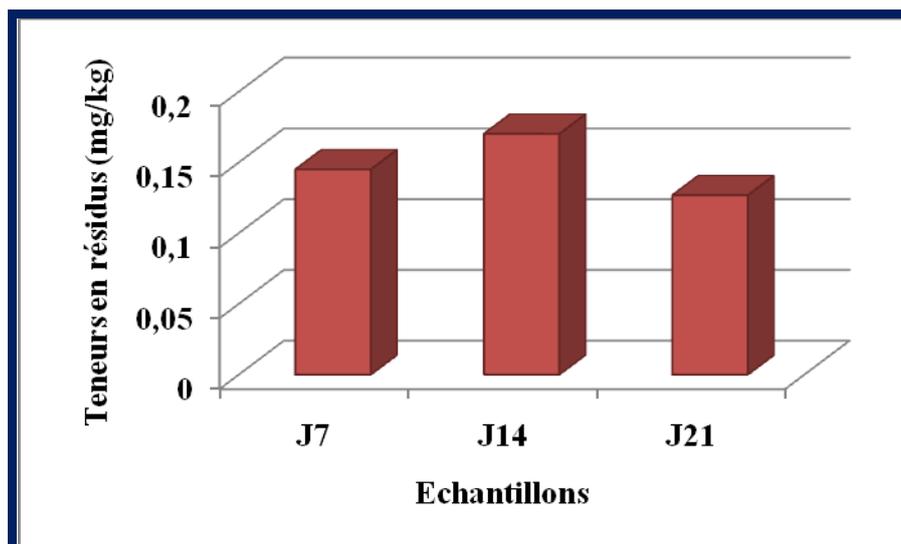


Figure 25: Teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la fraise.

5.3. Quantification des résidus dans la tomate

Les échantillons de tomate prélevés à J7, J14 et J21 correspondent respectivement à échantillon J7, échantillon J14 et échantillon J21, les résultats obtenus concernant les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate apparaissent dans le tableau 34.

Tableau 34: Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate.

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

Les résultats du tableau 34 montrent une évolution remarquable de la teneur en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate, elle est passée de 0,038 mg/kg dans l'échantillon J7 à 0,128 mg/kg dans l'échantillon J14 donc 7 jours après le deuxième traitement, ceci a été observé malgré le prolongement du DAR à 7 jours au lieu du préconisé qui est égal à 3 jours, cette augmentation est due à l'ajout d'un traitement avec la lambda-cyhalothrine au septième

jour, donc l'effet cumulatif dans cet intervalle de temps, des résidus de la lambda-cyhalothrine est apparent dans la tomate.

Concernant la teneur en résidus dans l'échantillon J14, elle est inférieure à la LMR fixée par le **Codex Alimentarius (Tableau 31)** pour la tomate.

Nous constatons également que l'évolution de la quantité de résidus a été suivie d'une diminution (**Figure 26**), pour atteindre 0,115 mg/kg dans l'échantillon J21 et qui correspond au dernier jour du prélèvement et cela malgré l'ajout d'un autre traitement au quatorzième jour, donc l'effet cumulatif n'a pas été observé durant cette période, par contre la LMR fixée par et l'ACTA, 2010 a été légèrement dépassée au vingt et unième jour.

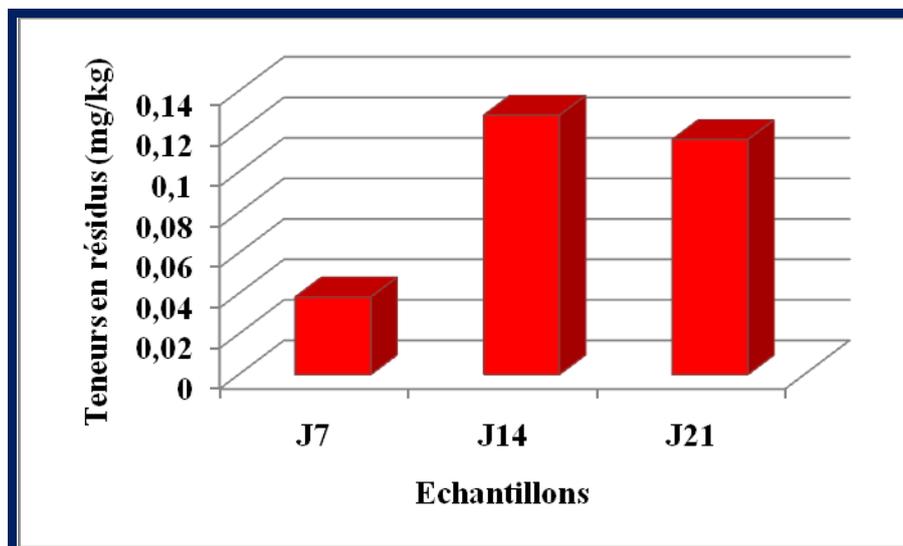


Figure 26: Teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dans la tomate.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Au terme de cette étude expérimentale, nous avons cherché à doser les résidus des pyréthrinoïdes de synthèse à savoir la lambda-cyhalothrine et la deltaméthrine respectivement par GC-NPD et GC-MS, qui ont été appliqué de façon répétitive, sur les produits maraîchers qui sont la courgette, la fraise et la tomate, nous avons également cherché à élaborer la cinétique de ces matières actives au cours d'une période déterminée.

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

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

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

Les teneurs en résidus de la lambda-cyhalothrine dosées à différents temps d'échantillonnage, restent tout de même inférieurs aux LMRs préconisées par le **Codex Alimentarius** et l'**ACTA, 2010**, prouvant ainsi la dégradation de cette matière active dans les échantillons de courgette, de fraise et de tomate.

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

Conclusion générale et perspectives

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

L'étude effectuée reste partielle car la quantification des résidus de la deltaméthrine n'a pas été faite en raison de la défaillance du matériel, de l'insensibilité de la GC-NPD vis-à-vis de cette molécule et aussi le temps limité pour la réalisation du travail. Cependant, l'étude de la cinétique de la lambda-cyhalothrine témoigne sur la non-persistance des pyréthriinoïdes de synthèse et plus précisément la lambda-cyhalothrine dans l'environnement, ceci est dû au respect des doses employées.

Si une étude plus approfondie doit être reprise, nous suggérons d'augmenter le nombre de traitements par ces matières actives afin de mieux refléter la réalité d'utilisation des produits phytosanitaires en Algérie, et aussi pour pouvoir fixer les DARs et les LMRs qui nous sont adaptés, au lieu d'avoir recours à ceux fixés par l'**ACTA** et le **Codex Alimentarius** qui ont été mis en place sous des conditions différentes par rapport aux nôtres.

Nous suggérons également l'utilisation d'appareillage plus sélectif vis-à-vis des molécules choisies tels que la GC-ECD ou la GC-MS-MS.

Nous pourrions également suggérer l'utilisation d'autres matières actives appartenant aux pyréthriinoïdes de synthèse pour le traitement des échantillons de fruits et légumes afin d'étudier leurs comportements et aussi leurs non-persistance dans l'environnement.

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

Enfin, il est donc recommandé de bien rincer et éplucher les fruits et légumes consommés, ceci doit s'appliquer surtout pour les produits qui peuvent être consommés crus à l'état naturel sans cuisson ou épluchage, comme pour le cas de nos fruits et légumes choisis pour ce travail à savoir, la courgette, la fraise et la tomate.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **ABHAUER J.**, 1990. Pesticide residues-Determination and evaluation in food and environment. In: **JAWICH D.** Etude de la toxicité de pesticides vis-à-vis de deux genres de levures: Approche cinétique et moléculaire. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse ,134p.
- [2] **ACTA**, 2005. Index Phytosanitaire ACTA 2005. France, Association de Coordination, 820p.
- [3] **ACTA**, 2010. Index Phytosanitaire ACTA 2005. France, Association de Coordination, 820p.
- [4] **AGARWAL D.K., CHAUHAN L.K., GUPTA S.K., SUNDARARAMAN V.**, 1994. Cytogenetic effects deltamethrin on rat bone marrow. *Mutat. Res.*, n. 311, p. 133-138.
- [5] **AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR)**, 2003. Toxicological profile for pyrethrins and pyrethroids. Atlanta, Department of Health and Human Services, Public Health Service, p.2.
- [6] **AIZEL L.**, 2004. Traitement des eaux contaminées par la métribuzine par couplage électrocoagulation-rayons UV. In : **SAIBA A.** Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach.102p.
- [7] **ALDRIDGE W.N.**, 1990. An assessment of the toxicological properties of pyrethroids and their neurotoxicity. *Crit. Rev. Toxicol.*, n. 21, p. 89-104.
- [8] **ALTENKIRCH H., HOPMANN D., BROCKMEIER B., WALTER G.**, 1996. Neurological investigations in 23 cases of pyrethroid intoxication reported to the German Federal Health Office. *Neurotoxicology*, n. 17, p. 645-651.
- [9] **ANONYME**, 2010. FAOSTAT, <http://www.faostat.fao.org>.
- [10] **ANONYME**, 2010. LMR de pesticides dans les fruits et légumes, Codex Alimentarius, 34p.
- [11] **ARPINO P.**, 2007. Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse. I, (P 1490). Techniques de l'Ingénieur, p.1-3.
- [12] **BACI L.**, 1995. Les contraintes au développement du secteur des fruits et légumes en Algérie : Faiblesse des rendements et opacité des marchés. *CIHEAM-Options méditerranéennes, sér. B.*, n. 14, p. 265-277.
- [13] **BARIL A., WHITESIDE M., BOUTIN C.**, 2005. Analysis of a database of pesticide residues on plants for wildlife risk assessment. *Environmental toxicology and chemistry*, vol. 24, n. 2, p. 360-371.

Références bibliographiques

- [14] **BELITZ H.D., GROSH W., SCHIEBERLE P.**, 2009. Food chemistry. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, p. 807-808.
- [15] **BELL E.M., HERTZ-PICCIOTTO I., BAUMONT J.J.**, 2001. A case-control study of pesticides and fetal death due to congenital anomalies. *Epidemiology*, n. 12, p. 148-156.
- [16] **BENZINE M.**, 2006. Les pesticides, toxicité, résidus et analyse. *Les technologies de laboratoire*, p. 18-23.
- [17] **BIOSECURITY NEW ZEALAND**, 2008. *Fragaria* (strawberry) post-entry quarantine testing manual. Nouvelle Zelande, Ministère de l'Agriculture et de la Foresterie, 39p.
- [18] **BLASCO C., FONT G., MANES J., PICO Y.**, 2005. Screening and evaluation of fruit samples for four pesticide residues. *Journal of AOAC International*, vol. 88, n. 3, p. 847-853.
- [19] **BLOCK G., LAGSETH L.**, 1994. Antioxidant and disease prevention. *Food. technol.*, vol. 48, n. 7, p. 80-84.
- [20] **CALDERON-SEGURA E., GOMEZ-ARROYO S., MOLINA-ALVAREZ B., VILLALOBOS-PIETRINI R., CALDERON-EZQUERRO C., CORTES-ESLAVA J., VALENCIA-QUINTANA P.R., LOPEZ-GONZALEZ L., ZUNIGA-REYES R., SANCHEZ-RINCON J.**, 2007. Metabolic activation of herbicide products by *Vicia faba* detected in human peripheral lymphocytes using alkaline single cell gel electrophoresis. *Toxicology in Vitro*, n. 21, p. 1143-1154.
- [21] **CALVET R., BARRIUSSO E., BEDOS C., BENOIT, CHARNAY M., P., COQUET P.**, 2005. Les pesticides dans le sol : Conséquences agronomiques et environnementales. In : **SAIBA A.** Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach.102p.
- [22] **CASIDA J.E., QUISTAD G.B.**, 1998. Golden age of insecticide research: Past, present, or future?. *Annu. Rev. Entomol.*, n. 63, p. 1-16.
- [23] **CHINN K., NARAHASHI T.**, 1986. Stabilization of sodium channel states by deltamethrin in mouse neuroblastoma cells. *J. Physiol.*, vol. 380, p. 191-207.
- [24] **CLARCK J.M., MATSUMURA F.**, 1987. The action of two classes of pyrethroids on the inhibition of brain Na-Ca and Na+Mg ATP hydrolyzing activities of the American cockroach. *Comp. Biochem. Physiol. C.*, n. 86, p. 135-145.
- [25] **CLUZEAU S., PATUNELLE M.C., LHOUTELLIER C.**, 2000. Index phytosanitaire, Association de coordination technique agricole, Paris, ACTA, 644 p.
- [26] **COLBORN T., VOM SAAL F.S., SOTO A.M.**, 1993. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and human. *Environ. Health. Perspect.*, n. 101, p. 378-384.

Références bibliographiques

- [27] **COSTA R., KRISTBERGSSON K.**, 2009. Predictive modeling and risk assessment, New York, Springer Science+Business Media, LLC, p.201.
- [28] **CPP**, 2002. Risques sanitaires liés à l'utilisation des produits phytosanitaires. Comité de la Prévention et de la Protection.<http://www.ecologie.gouv.fr/PPP-Rapport-2002-02>
Risques.html
- [29] **DANA M.**, 1980. The strawberry and its environment. In: **BIOSECURITY NEW ZEALAND**. *Fragaria* (strawberry)post-entry quarantine testing manual, Nouvelle Zelande, Ministère de l'Agriculture et de la Foresterie, p. 4.
- [30] **DELHAYE D.**, 2008. Effets indésirables et intoxications dus à l'utilisation de médicaments à base de perméthrine chez le chat: Etude épidémiologique. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 151p.
- [31] **DERACHE R.**, 1986. Toxicologie et sécurité des aliments. Paris, Lavoisier, p. 105-126.
- [32] **DURAND F.**, 1993. Risques toxiques des insecticides pyréthrinoïdes pour les carnivores domestiques : Etude épidémiologique d'après les cas du Centre antipoison vétérinaire de Lyon (1990-1992).Thèse de Doctorat, Lyon, 139 p.
- [33] **FAYARD G.**, 2010. L'analyse du pôle Européen d'innovation Fruits et Légumes sur la pertinence des travaux sur la qualité des fruits et légumes. Innovation Agronomique, p. 37-45.
- [34] **FENOLL J., HELLIN P., LOPEZ J., GONZALEZ A., FLORES P.**, 2007. Simplified multiresidue method for determination of pesticide residues in lettuce by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Anal. Bioanal. Chem.*, n. 389, p. 643-651.
- [35] **FROSH P.J., MENNE T., LEPOITTEVIN J.P.**, 2006. Contact dermatitis, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1136p.
- [36] **FUSSELL R.J., JACKSON A.K., REYNOLDS S.L., WILSON M.F.**, 2002. Assessment of the stability of pesticides during cryogenic sample processing. 1. Apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, n. 50, p. 441-448.
- [37] **GLICKMAN A.H., CASIDA J.E.**, 1982. Species and structural variations affecting pyrethroid neurotoxicity. In: **KAKKO I.**Toxic mechanism of pyrethroids studied in vitro. Academic Dissertation, Université de Tampere, 54p.
- [38] **HANK M.V., FLACHOWSKY H.**, 2010. Fruit crops. In: **KEMPKEN F., JUNG C.**, Genetic modification of plants: Agriculture, horticulture and forestry, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, p.307.
- [39] **HANS-PETER T., KIRCHHOFF J.**, 1992. Manual of pesticide residue analysis, Vol. II, DFG, Dt. Forschungsgemeinschaft, Pesticides Comm., New York, Weinheim, 481p.

Références bibliographiques

- [40] **HANSEN S.R.**, 2006. Pyrethrins and pyrethroid. In: **DELHAYE D.** Effets indésirables et intoxications dus à l'utilisation de médicaments à base de perméthrine chez le chat: Etude épidémiologique. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 151p.
- [41] **HUNTER D. J., HANKINSON S.E., LADEN F., COLDITZ G.A., MANSON J.E., WILETT W.C., SPEIZER F.E., WOLF M.S.**, 1997. Plasma organochlorine levels and the risk of breast cancer. *N. Engl. J. Med.*, n. 337, p. 1253-1258.
- [42] **HUSSAIN R., MALAVIYA M., SETH P.K.**, 1994. Effect of deltamethrin on regional brain polyamines and behavior in young rats. *Pharmacol. Toxicol.*, n. 74, p. 211-215.
- [43] **INDEX ALGERIENS DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES**, 2010. Algérie, Direction de la Protection des Végétaux et des Contrôles Technique.
- [44] **JAWICH D.**, 2006. Etude de la toxicité de pesticides vis-à-vis de deux genres de levures: Approche cinétique et moléculaire. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 134p.
- [45] **KAKKO I.**, 2004. Toxic mechanism of pyrethroids studied in vitro. Academic Dissertation, Université de Tampere, 54p.
- [46] **KEMPKEN F., JUNG C.**, 2010. Genetic modification of plants: Agriculture, horticulture and forestry, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, p.307.
- [47] **KERSANTE A.**, 2003. Rôle régulateur de la macrofaune lombricienne dans la dynamique de l'herbicide atrazine en sol cultivé tempéré. In: **SAIBA A.** Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach. 102p.
- [48] **KHAN S.M., KOUR G.**, 2007. Subacute oral toxicity of chlorpyrifos and protective effect of green tea extract. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, n. 89, p. 118-123.
- [49] **KRIEGER R.**, 2009. Handbook of pesticide toxicology. U.S.A., Elsevier Inc., 2278p.
- [50] **KUMARI B., MADAN V.K., KUMAR R., KATHPAL T.S.**, 2001. Monitoring of seasonal vegetables for pesticide residues. *Environmental Monitoring and Assessment*, n. 74, p. 263-265.
- [51] **LASKOWSKI D.A.**, 2002. Physical and chemical properties of pyrethroids. *Environ. Contam. Toxicol.*, n. 174, p. 49-170.
- [52] **LENG G., RANFT U., SUGIRI D., HADNAGY W., BERGER-PREISS E., IDEL H.**, 2003. Pyrethroid used indoors-Biological monitoring of exposure to pyrethroids following and indoor pest control operation. *International Journal of Hygiene Environmental Health*, n. 206, p. 85-92.

Références bibliographiques

- [53] **LIDEN C.**, 2006. Pesticides. In: **FROSH P.J., MENNE T., LEPOITTEVIN J.P.**, Contact dermatitis, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1136p.
- [54] **LOPEZ-LOPEZ T., GIL-GARCIA M.D., MARTINEZ-VIDAL J.L., MARTINEZ-GALERA M.**, 2001. Determination of pyrethroids in vegetables by HPLC using continuous on-line post-elution photoirradiation with fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, n. 447, p. 105-108.
- [55] **MALAVIYA M., HUSSAIN R., SETH P.K.**, 1993. Perinatal effects of two pyrethroid insecticides on brain neurotransmitter function in the neonatal rat. *Vet. Hum. Toxicol.*, n. 35, p. 119-122.
- [56] **MARGOUM C.G.B.**, 2003. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulement dans les fossés : Caractéristiques physico-chimiques et hydrodynamiques. In : **SAIBA A.** Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach.102p.
- [57] **MARTINEZ VIDAL J.L., ARREBOLA F.J., MATEU-SANCHEZ M.**, 2002. Multi-residue method for determination of pesticides in vegetable samples by GC-MS-MS. *Chromatographia*, n.56, p.475-481.
- [58] **MEREDITH S.S. CURREN, JERRY W. KING**, 2002. Comprehensive analytical chemistry: Sampling and sample preparation for food analysis. *Pawliszyn J.*, vol. 37, p. 869-894
- [59] **MERHI M.**, 2008. Etude de l'impact de l'exposition à des mélanges de pesticides à faibles doses: Caractérisation des effets sur des lignées cellulaires humaines et sur le système hématopoïétique murin. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 249p.
- [60] **MEYER E.K.**, 1999. Toxicosis in cats erroneously treated with 45 to 65% permethrin products. In: **DELHAYE D.** Effets indésirables et intoxications dus à l'utilisation de médicaments à base de perméthrine chez le chat: Etude épidémiologique. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 151p.
- [61] **MILLAN S., SAMPEDRO M.C., UNCETA N., GOICOLEA M.A., RODRIGUEZ E., BARRIO R.J.**, 2003. Coupling solid-phase microextraction and high-performance liquid chromatography for direct and sensitive determination of halogenated fungicides in wine. *Journal of Chromatography A*, n. 995, p. 135-142.
- [62] **MITCHELL J.C., DUPUIS G., TOWERS G.H.**, 1972. Allergic contact dermatitis from pyrethrum (*chrysanthemum spp.*): The roles of pyrethrosin, a sesquiterpene lactone, and of pyrethrin II. *Br. J. Dermatol.*, n. 86, p. 568-573.

Références bibliographiques

- [63] **MIYAMOTO J.**, 1993. A risk assessment of household insecticides. In: **KAKKO I.** Toxic mechanism of pyrethroids studied in vitro. Academic Dissertation, Université de Tampere, 54p.
- [64] **MOTOMURA H., NARAHASHI T.**, 2001. Interaction of tetramethrin and deltamethrin at the single sodium channel in rat hippocampal neurons. *Neurotoxicology*, n. 22, p. 329-339.
- [65] **MULLER-MOHNSEN H.**, 1999. Chronic sequelae and irreversible injuries following acute pyrethroid intoxication. *Toxicol. Lett.*, vol. 107, p. 161-176.
- [66] **NARAHASHI T.**, 2000. Neuroreceptors and ion channels as the basis for drug action: past, present and future. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, n. 294, p. 1-26.
- [67] **NEE M.**, 1990. The domestication of *Cucurbita* (Cucurbitaceae). In: **PROHENS J., NUEZ F.**, Handbook of plant breeding, New York, Springer Science Business Media, LLC, p.352.
- [68] **O'MALLEY M.**, 1997. Clinical evaluation of pesticide exposure and poisonings. In: **KAKKO I.** Toxic mechanism of pyrethroids studied in vitro. Academic Dissertation, Université de Tampere, 54p.
- [69] **OMS**, 1990. Public health impact of pesticides used in agriculture. Genève.
- [70] **OMS**, 2004. L'utilisation de pesticides en agriculture et ses conséquences pour la santé publique. In : **SAIBA A.** Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach.102p.
- [71] **OMS/FAO COMMISSION DU CODEX ALIMENTARIUS**, 1994. Résidus de pesticides dans les denrées alimentaires, n. 2, Rome, OMS/FAO, 477p.
- [72] **OULD KANKOU M.O.S.A.**, 2004. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie : Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides. In : **SAIBA A.** Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach.102p.
- [73] **PAULUHN J.**, 1999. Hazard identification and risk assessment of pyrethroids in the indoor environment. *Toxicol. Lett.*, n. 107, p. 193-202.
- [74] **PICKEN A.J.F., STEWART K., KLAPWIHK D.**, 1986. Germination and vegetative development. In: **AL SAYEDA H.** Transfert d'un insecticide systémique, l'imidaclopride, chez la tomate: Implication du transport phloémique. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 154p.
- [75] **PIHLSTROM T., BLOMKVIST G., FRIMAN P., PAGARD U., OSTERDAHL B.G.**, 2007. Analysis of pesticide residues in fruit and vegetables with ethyl acetate extraction

Références bibliographiques

using gas and liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 389, p. 1773-1789.

[76] **POLYRAKIS I.T.**, 2009. Environmental pollution from pesticides. In: **COSTA R., KRISTBERGSSON K.** Predictive modeling and risk assessment, New York, Springer Science+Business Media, LLC, p.201.

[77] **PROHENS J., NUEZ F.**, 2008. Handbook of plant breeding, New York, Springer Science Business Media, LLC, p.352.

[78] **RAKITSKY V.N., KOBLYAKOV V.A., TURUSOV V.S.**, 2000. Nongenotoxic (epigenetic) carcinogens: Pesticides as an example. A critical review. *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis*, n. 20, p.229-240.

[79] **RAY D.E., FORSHAW P.J.**, 2000. Pyrethroid insecticides: Poisoning syndromes, synergies, and therapy. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, n. 38, p. 95-101.

[80] **REMILLER J.**, 2009. Fruits et légumes : les nouveaux enjeux en 2009. In : **FAYARD G.** L'analyse du pôle Européen d'innovation fruits et légumes sur la pertinence des travaux sur la qualité des fruits et légumes. Innovation Agronomique, p. 37-45.

[81] **REYES-PEREZ E.**, 2009. Chimie multiphasique des pesticides dans l'air: Distribution et photoréactivité. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 123p.

[82] **SAIBA A.** Etude de l'adsorption d'un herbicide -la métribuzine- sur un sol cultivé. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach.102p.

[83] **SODERLUND D.M., CLARK J.M., SHEETS L.P., MULLIN L.S., PICCIRILLO V.J., SARGENT D., STEVENS J.T., WEINER M.L.**, 2002. Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity : Implication for cumulative risk assessment. *Toxicology*, vol. 171, n.1, p. 3-59.

[84] **SOLTANINEJAD K., FARYADI M., SARDARI F.**, 2007. Acute pesticide poisoning related deaths in Tehran during the period 2003-2004. *Journal of Forensic and Legal Medicine*, n. 14, p. 352-354.

[85] **STAUDT G.**, 1962. Taxonomic studies in the genus *Fragaria*. In: **BIOSECURITY NEW ZEALAND.** *Fragaria* (strawberry)post-entry quarantine testing manual, Nouvelle Zelande, Ministère de l'Agriculture et de la Foresterie, p. 4.

[86] **TABAREAN I.V., NARAHASHI T.**, 1998. Potent modulation of tetrodotoxin-sensitive and tetrodotoxin-resistant sodium channels by the type II pyrethroid deltamethrin. *J. Pharmacol. Exp. The.*, n. 284, p. 958-965.

[87] **TORRES C.M., PICO Y., MANES M.**, 1996. In: **MARTINEZ VIDAL J.L., ARREBOLA F.J., MATEU-SANCHEZ M.** Multi-residue method for determination of pesticides in vegetable samples by GC-MS-MS, *Chromatographia*, n.56, p.475-481.

Références bibliographiques

- [88] TUCKER S.B., FLANNIGAN S.A., 1983. Cutaneous effects from occupational exposure to fenvalerate. *Arch. Toxicol.*, n. 54, p. 195-202.
- [89] UENO E., OSHIMA H., SAITO I., MATSUMOTO H., 2001. In: XIN-GANG L., FENG-SHOU D., HAO H., YONG-QUAN Z. Residue analysis of propionylbrassinolide in fruit and vegetables by GC-MS. *Chromatographia*, vol. 69. p. 1-4.
- [90] VACLAVIK V.A., CHRISTIAN E.W., 2008. Essential of food science. New York, Springer Science Business Media, LLC. 571p.
- [91] VERSCHOYLE R.D., ALDRIDGE W.N., 1980. Structure-activity relationships of some pyrethroids in rats. *Arch. Toxicol.*, n. 45, p.325-329.
- [92] WHITAKER T.W., BEMIS P., 1964. Evolution in the genus *Cucurbita* . In: PROHENS J., NUEZ F., Handbook of plant breeding, New York, Springer Science Business Media, LLC, p.353.
- [93] WOLFF M.S., TONIOLO P.G., LEE E.W., RIVERA M., DUBIN N., 1993. Blood levels of organochlorine residues and risk of breast cancer. *Environ. Health. Perspect.*, n. 101, p. 378-652.
- [94] XIN-GANG L., FENG-SHOU D., HAO H., YONG-QUAN Z., 2009. Residue analysis of propionylbrassinolide in fruit and vegetables by GC-MS. *Chromatographia*, vol. 69. p. 1-4.
- [95] YANG X., XU D.C., QIU J.W., ZHANG H., ZHANG Y.C., DONG A.J., MA Y., WANG J., 2008. Simultaneous determination of 118 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry. *Chemical Papers*, vol. 63, n. 1, p.39.
- [96] YE F., XIE Z., WU X., LIN X., 2006. Determination of pyrethroid pesticides residues in vegetables by pressurized capillary electrochromatography. *Talanta*, n. 69, p. 97-102.
- [97] ZLOTKIN E., 1999. The insect voltage-gated channel as target of insecticides. *Annu. Rev. Entomol.*, n. 44, p. 429-455.
- [98] ZROSTLIKOVA J., HAJŠLOVA J., KOVALCZUK T., STIPAN R., POUŠTKA J., 2003. In: XIN-GANG L., FENG-SHOU D., HAO H., YONG-QUAN Z. Residue analysis of propionylbrassinolide in fruit and vegetables by GC-MS. *Chromatographia*, vol. 69. p. 1-4.

Annexes

Annexe 1

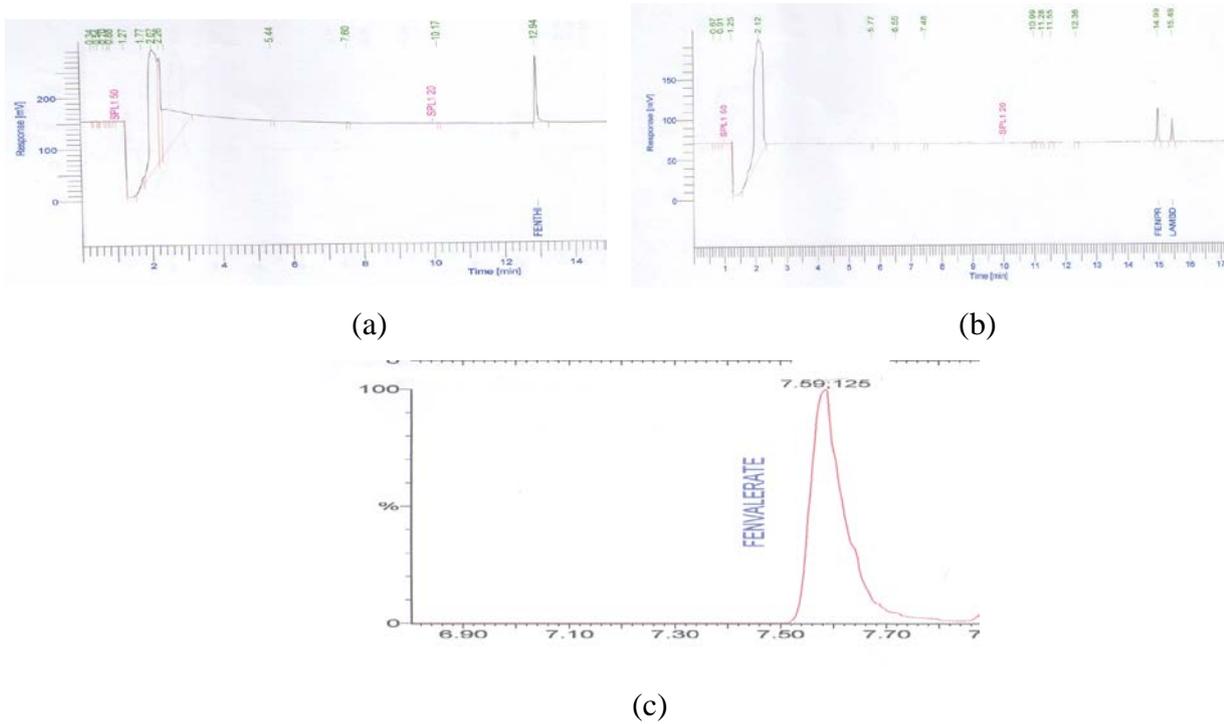


Figure 1: Chromatogrammes (a), (b) et (c).

(a) Optimisation du fenthion par GC-NPD ;

(b) Séparation entre la lambda-cyhalothrine et le fenthion par GC-NPD ;

(c) Optimisation du fenvalérate par GC-MS.

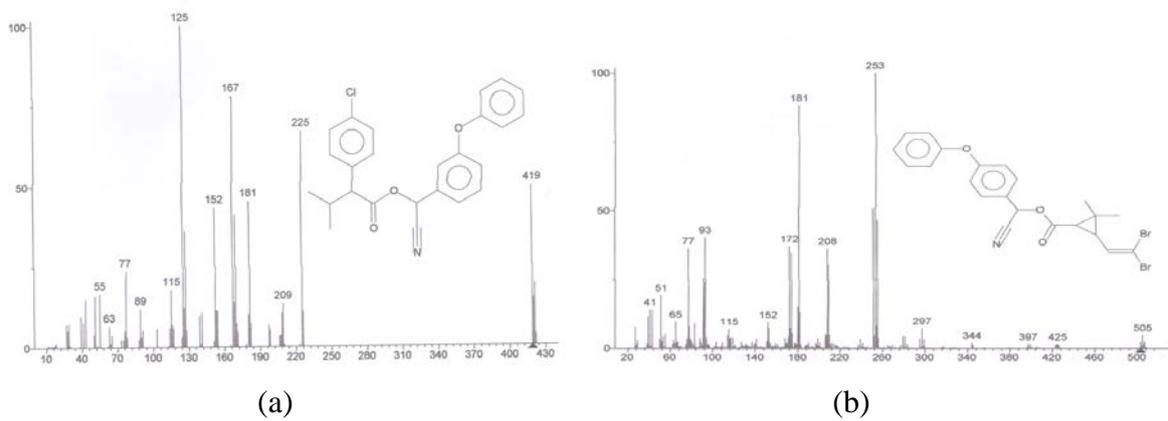


Figure 2 : Les spectres de masse des molécules par GC-MS.

(a) Les spectres de masse du fenvalérate ;

(b) Les spectres de masse de la deltaméthrine.

Annexe 2

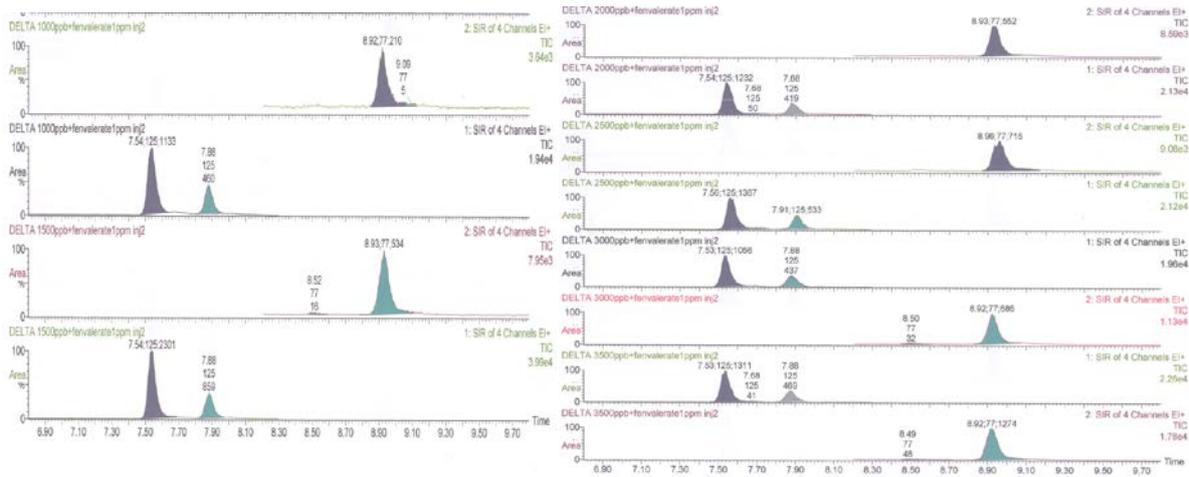
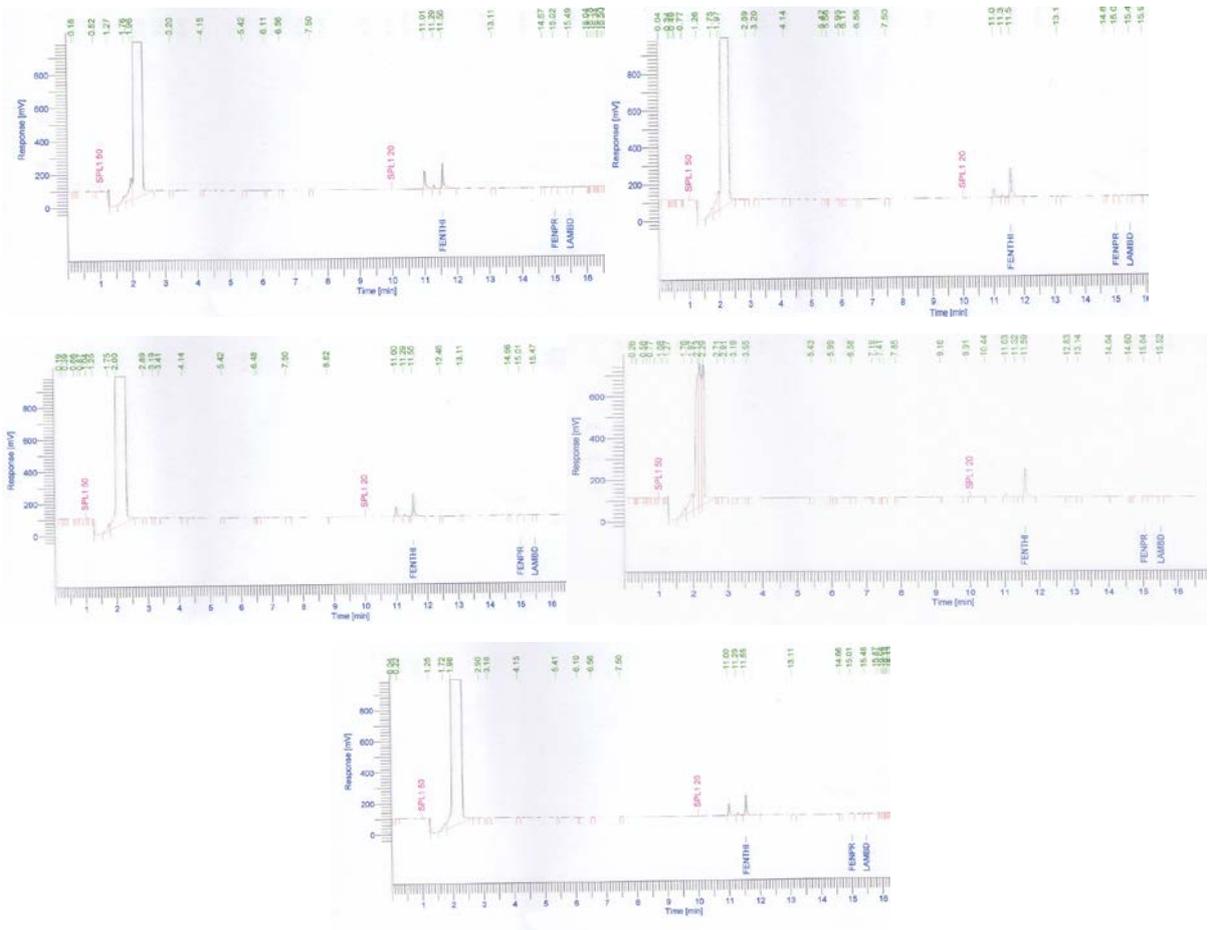
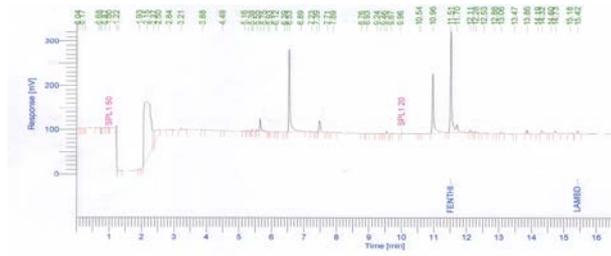


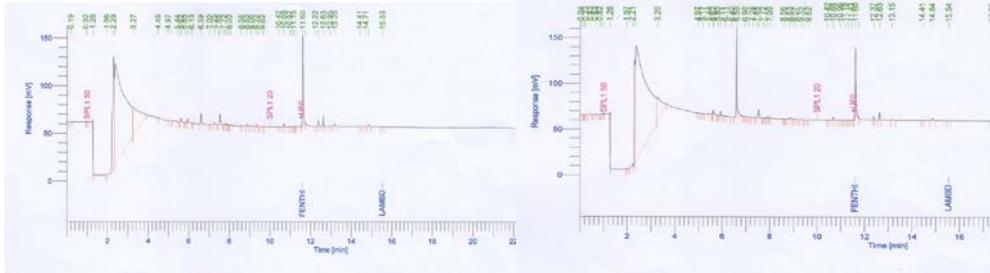
Figure 1 : Gamme étalon de la deltaméthrine [1000 ppb-3500 ppb] par GC-MS.



Annexe 3



(a)

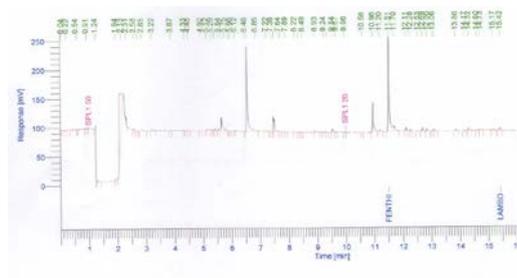


(b)

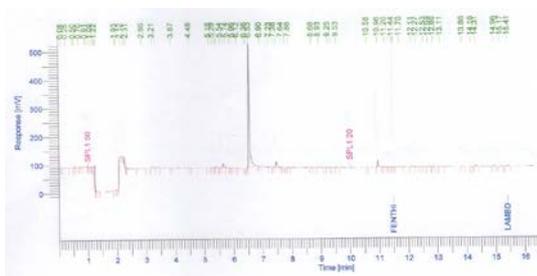
(c)

Figure 1: Chromatogrammes des échantillons de courgette.

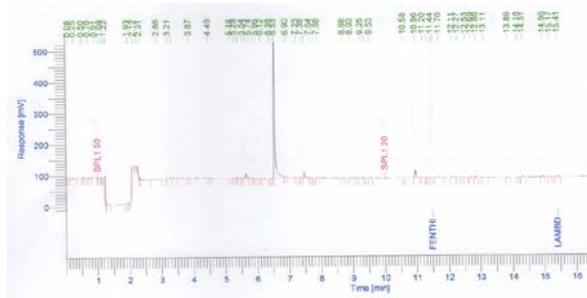
(a) Echantillon J3 ; (b) Echantillon J6 ; (c) Echantillon J11.



(a)



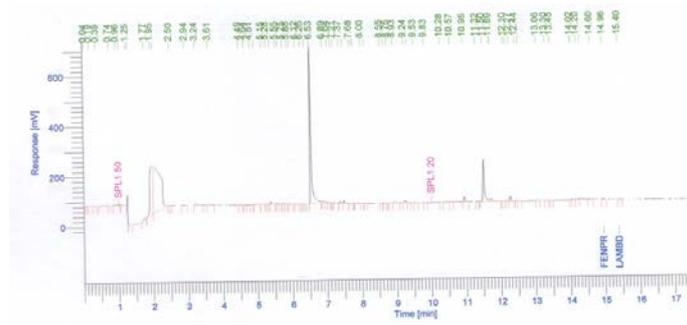
(b)



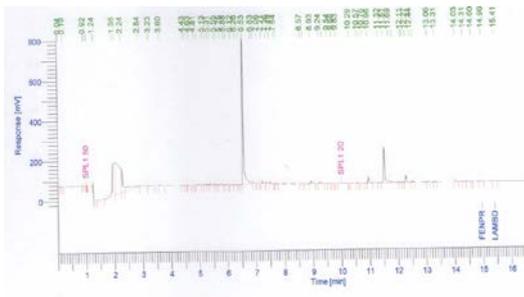
(c)

Figure 2 : Chromatogrammes des échantillons de fraise.

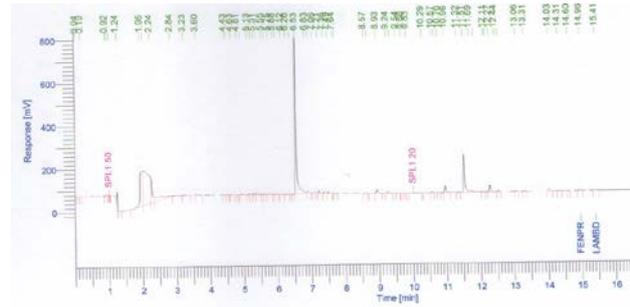
(a) Echantillon J7 ; Echantillon J14 ; Echantillon J21.



(a)



(b)



(c)

Figure 3 : Chromatogrammes des échantillons de tomate.

(a) Echantillon J7 ; (b) Echantillon J14 ; (c) Echantillon J21.

Résumé :

Le travail présenté ici a pour objectifs de quantifier et de tracer la cinétique de deux pyréthrinoïdes de synthèse (la lambda-cyhalothrine et la deltaméthrine) dans les échantillons maraîchers (la courgette, la fraise et la tomate), pour cela, ils ont été traités avec les deux matières actives à des fréquences et intervalles de temps prédéfinis, ils ont été par la suite prélevés puis les résidus ont été extraits et dosés par la GC-MS (la deltaméthrine) et la GC-NPD (la lambda-cyhalothrine), la quantification a été effectuée par les courbes matrices. Les résultats obtenus permettent de constater la présence d'un effet matrice pour la courgette et la fraise contrairement à la tomate ; concernant la cinétique des résidus, elle est caractérisée par une baisse de la quantité de la lambda-cyhalothrine pour la courgette, tandis qu'un cumul de résidus suivi d'une baisse ont été constatés pour la fraise et la tomate et cela durant l'intervalle de temps choisis pour les traitements.

Mots clés : pyréthrinoïde de synthèse, culture maraîchère, résidus de pesticides, cinétique de résidus.

Abstract :

This work has as purposes to quantify the amount of residues and to trace the kinetic of two synthetic pyrethroids (lambda-chyalothrin and deltamethrin) in samples of squash, strawberry and tomato. In order to realize this, the samples were already treated with lambda-cyhalothrin and deltamethrin according to a prederminated frequency and period of time, then they were taken and pretreated, the residues were extracted and quantified by the use of GC-MS (deltamethrin) and GC-NPD (lambda-cyhalothrin), the quantification was done due to curves of matrix. The results highlight the matrix effect for both squash and strawberry contrary to tomato. The kinetic of residues is characterized by the fall of lambda-cyhalothrin's amount in squash, while an increase followed by a rise was noticed for the case of both strawberry and tomato.

Key words: Synthetic pyrethroid, fruit and vegetable, pesticides residues, kinetic of residues.

المخلص

تهدف هذه الأطروحة الى تحديد كمية بقايا مبيد الحشرات (لمبدا سيالوترين و دلتمترين) و دراسة حركيتهما في عينات الكوسى' الفراولة و الطماطم. من أجل ذلك' عولجت العينات بالمبيدين بكميات و فترة زمنية محددتين من قبل' ثم تم إنتقاؤها و تحضيرها' إستخلصت بقايا المبيدين و حددت كمياتهما وفق منحنيات المادة. النتائج المحصل عليها سلطت الضوء على مدى تأثير المادة بالنسبة لعينات للكوسى و الفراولة مع غيابه بالنسبة للطماطم. فيما يخص دراسة الحركية' فهي تتميز بانخفاض كمية لمبدا سيالوترين فيما يخص الكوسى على غرار الحركية الملاحظة بالنسبة للفراولة و الطماطم.

الكلمات الدالة : مبيد الحشرات' زراعة الخضر و الفواكه' بقايا المبيدات الحشرية' حركية البقايا

