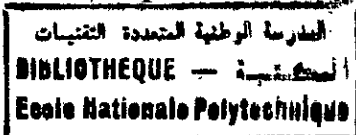


13/99

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département du Génie de l'Environnement

Projet de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur
d'Etat en Génie de l'Environnement

THEME

**Recherche et dosage de résidus de pesticides
dans différentes eaux du Grand Alger**

Proposé et dirigé par :

Mme K.M. MOUSSAOUI

Présenté par:

M.N. DALACHI

Soutenu le 29 Décembre 1999 devant le jury :

Président :

Mlle J. ARRAR

Examineurs :

Mme N. ABDI

Mme O. KITOUS

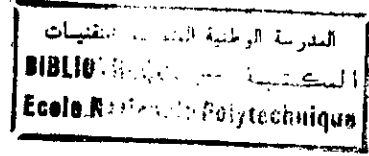
Rapporteur :

M. H. GRIB

Mme K.M. MOUSSAOUI

Promotion 1999

Dédicaces



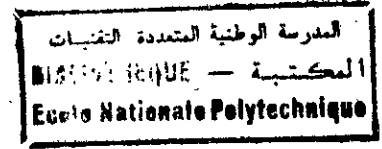
A ma chère mère, pour ses sacrifices, son soutien et sa compréhension.

A la mémoire de mon père.

A la mémoire de mes grands parents maternels et paternels.

A ma sœur Meriem et à mon frère Rafik.

Remerciements



Mes remerciements les plus sincères, s'adressent à Madame K.M. MOUSSAOUI, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir accepté dans son laboratoire " Pesticides et Environnement", et pour la disponibilité et le soutien total qu'elle m'a apporté sur le plan matériel, pédagogique et moral, soutien qui m'a permis de mener ce travail à son terme. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance, et de ma profonde gratitude.

Mes remerciements et ma gratitude vont également à Monsieur R. BOUSSAHEL, pour l'aide précieuse qu'il a apporté pour l'analyse des échantillons.

Je tiens à remercier Mademoiselle J. ARRAR, pour son soutien et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également Madame N. ABDI, Madame O. KITOUS et Monsieur H.GRIB d'avoir bien voulu examiner mon travail.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du corps enseignant de l'ENP.

Résumé

Le but de ce travail est d'évaluer les teneurs en résidus de deux classes de pesticides : organochlorés et organophosphorés, dans différentes eaux du Grand Alger.

Pour cela, l'étude a comporté trois étapes principales : prélèvement d'échantillons d'eau, extraction liquide-liquide des résidus de pesticides (à l'hexane pour les organochlorés et au dichlorométhane pour les organophosphorés) et enfin analyse des extraits par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire avec détecteur ECD pour les organochlorés et NPD pour les organophosphorés.

Les résultats obtenus montrent qualitativement la présence systématique de résidus de pesticides dans les différents échantillons analysés. D'un point de vue quantitatif, 50% des teneurs dépassent les LMR par substance individuelle (qui sont de 0,1 µg/L, sauf pour l'heptachlore (0,03 µg/L) et 80% des échantillons dépassent la LMR pour la totalité des pesticides (qui est de 0,5 µg/L).

Néanmoins, cette étude montre la difficulté à obtenir une bonne répétabilité des résultats par la méthode d'extraction utilisée; il s'avère en effet indispensable d'utiliser des solvants d'une très grande pureté et d'introduire une étape de purification des extraits obtenus. l'extraction en phase solide mérite également d'être testée.

Summary

The aim of this work is to investigate the level of residues of two pesticide classes : organochlorides and organophosphorus, in different waters in the Algiers area.

There major steps were necessary to conduct this present study : collect of water samples, liquid-liquid extraction of pesticide residues (with hexane for the organochlorides and with dichloromethane for the organophosphorus) and finally analysis of the extracts by gaz chromatography on a capillary column, coupled with an ECD detector for the organochlorides and NPD detector for the organophosphorus.

The qualitative results show a systematic presence of pesticide residues in the different analyzes samples. Quantification of the residues leads to 50% of samples that have a level higher than the individual MRL's (which are 0,1 µg/L, except for heptachlor which is 0,03 µg/L) and 80% of the samples that have a level higher than the total pesticides MRL's (which is 0,5 µg/L).

However, this study shows the difficulty to obtain a good reproducibility of the results with the extraction method utilized; in fact, it is necessary to use solvents of very high purity, and to introduce to the procedure a purification step of the extracts. Solid phase extraction should also be tested.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تقدير كميات بقايا إثنين من أصناف المبيدات organochlorés و organophosphorés في مختلف مياه الجزائر الكبرى، للسماح بتطوير، فيما بعد، مناهج للتطهير.

لهذا احتوت هذه الدراسة على ثلاثة مراحل أساسية : أخذ عينات من المياه، إستئصال سائل - سائل. (بـ hexane لـ organochlorés و dichlorométhane لـ organophosphorés)، و أخيرا تحليل المستخلصات بالكروماتوغرافيا الغازية على عمدة شعيرية متبوعة بكشف ECD للمبيدات organochlorés و NPD للمبيدات organophosphorés.

النتائج المحصل عليها تبين نوعيا وجود نظامي لبقايا المبيدات في مختلف العينات المحللة. من الناحية الكمية 50% فاقت الـ LMR لكل مبيد (0,1 µg/L) إلا Heptachlore (0,3 µg/L) و 80% فاقت الـ LMR لمجموع المبيدات (0,5 µg/L).

يبقى أن هذه الدراسة بينت صعوبة الحصول على نتائج معادة بالطريقة التي استعملت للإستئصال. فإنه تبين ضرورة استعمال محلات ذات طهارة عالية و إدخال مرحلة تطهير للمستخلصات المحصل عليها. كذلك ينبغي اختبار الإستئصال في الطور الجامد.

Mots clés : Résidus de pesticides, Pollution de l'eau, Extraction liquide-liquide, Chromatographie en phase gazeuse.

LISTE DES TABLEAUX



- Tableau 1 :** Différentes classes de pesticides selon la cible visée.
- Tableau 2 :** Teneurs de 4 pesticides dans les eaux de pluie.
- Tableau 3 :** Teneurs en pesticides des eaux de ruissellement .
- Tableau 4 :** Teneurs de 4 pesticides dans les eaux de surfaces avant et après application.
- Tableau 5 :** Persistance de certains pesticides dans le sol.
- Tableau 6 :** Persistance de certains pesticides en eau de rivière.
- Tableau 7 :** Effets toxiques des pesticides.
- Tableau 8 :** Valeurs de référence de classification des pesticides selon leur toxicité.
- Tableau 9 :** Normes américaines relatives aux teneurs des eaux potables en résidus de pesticides pour divers pesticides.
- Tableau 10 :** Exemples de rendements d'extractions obtenus en utilisant l'extraction liquide- liquide par trois extractions successives au dichlorométhane (60 ml) d'un échantillon d'eau de 1000 ml.
- Tableau 11 :** Exemples de rendements d'extractions de 7 pesticides par LLME suivie de chromatographie en phase gazeuse.
- Tableau 12 :** Principaux types de phases utilisés en SPE, pour l'extraction des pesticides.
- Tableau 13 :** Exemples de taux de récupération de 45 pesticides par SPE, dans une eau potable, une eau souterraine et une eau de rivière.
- Tableau 14 :** Exemples d'application de la SFE à l'extraction des pesticides dans l'eau.
- Tableau 15 :** Pourcentage de récupération de 38 organophosphorés (dont quelques métabolites) lors de la purification sur florisil.
- Tableau 16 :** Limites de détection de divers pesticides par GC-ECD.
- Tableau 17 :** Limites de détection de divers pesticides organophosphorés par GC-FPD.
- Tableau 18 :** Principales phases stationnaires utilisées en GC pour les pesticides.
- Tableau 19 :** Les principaux pesticides utilisés au niveau de la pépinière d'El Alia.

Tableau 20 : Principaux pesticides utilisés au niveau de l'ITCMI.

Tableau 21 : Temps de rétention des divers pesticides organochlorés étudiés.

Tableau 22 : Calcul des facteurs de proportionnalité.

Tableau 23 : Aires des pics du chromatogramme de l'extrait-concentré provenant de l'échantillon 2, prélevé à la pépinière le 11/09/99.

Tableau 24 : Teneurs en pesticides organochlorés de différents échantillons d'eau.

Tableau 25 : Teneurs en pesticides organopchlorés de différents échantillons de l'eau de la pépinière d'El Alia .

Tableau 26 : Teneurs en pesticides organochlorés de différents échantillons de l'eau de Robinet.

Tableau 27 : Teneurs en pesticides organochlorés de différents échantillons de l'eau de puits de l'ITCMI.

Tableau 28: Teneurs en pesticides organochlorés de l'eau de robinet (01/12/1999).

Tableau 29: Teneurs en pesticides organochlorés des eaux de puits 1 et 2 ITCMI (04/12/99).

Tableau 30 : Temps de rétention des pesticides organophosphorés et de l'étalon interne dans la solution étalon multirésidus.

Tableau 31 : Teneurs en pesticides organophosphorés de différents échantillon d'eau.

LISTE DES FIGURES



- Figure 1 :** Schématisation de différentes méthodes d'échantillonnage
- Figure 2 :** Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.
- Figure 3 :** Grandeurs de rétention en chromatographie.
- Figure 4 :** Programmation de température lors de l'analyse des pesticides organochlorés par GC-ECD.
- Figure 5 :** Chromatogramme d'une solution étalon multirésidus de pesticides organochlorés à 0,4 mg/L.
- Figure 6 :** Chromatogramme d'un extrait provenant de l'échantillon 2 prélevé à la pépinière le 11/09/99.
- Figure 7 :** Chromatogramme d'un extrait provenant de l'eau du robinet prélevé le 01/12/1999.
- Figure 8 :** Programmation de température lors de l'analyse des pesticides organophosphorés par GC-NPD.
- Figure 9 :** Chromatogramme d'une solution étalon multirésidus des pesticides organophosphorés à 0,3 mg/L.
- Figure 10 :** Chromatogramme d'un extrait provenant de l'eau du robinet prélevé le 21/04/1999.

SOMMAIRE



INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE THEORIQUE	
I LES PESTICIDES ET LEURS RESIDUS DANS L'ENVIRONNEMENT	
I.1 Généralités sur les pesticides	3
I.1.1 Définitions	3
I.1.2 Modes d'emploi	5
I.1.3 Modes d'action	6
I.1.4 Classification	7
I.2 Pollution des eaux par les résidus de pesticides	10
I.2.1 Modes de pollutions des eaux par les résidus de pesticides	10
a) Pollutions ponctuelles	10
b) Pollutions diffuses	11
I.2.2 Persistance des pesticides	15
I.3 Toxicité des pesticides	17
I.4 Réglementation, recommandations d'utilisation des pesticides et normes	20
I.4.1 Réglementation	20
I.4.2 Recommandation d'utilisation des pesticides	20
I.4.3 Normes	22

II METHODES D'EVALUATION DE LA POLLUTION DES EAUX PAR LES RESIDUS DE PESTICIDES

II.1 L'échantillonnage	23
II.2 L'extraction	26
II.2.1 L'extraction liquide-liquide	26
II.2.2 L'extraction en phase solide	29
II.2.3 L'extraction en phase supercritique	31
II.3 La purification	34
II.4 L'analyse chromatographique	37
II.4.1 Principe	37
II.4.2 Appareillage	38
II.4.3 Couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse	44
II.4.4 Grandeurs de rétention	44
II.4.5 Analyse qualitative et quantitative	45

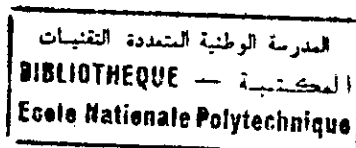
PARTIE EXPERIMENTALE

I Prélèvement des échantillons	47
I.1 Choix des lieux de prélèvements	47
I.1.1 Pépinière d'El Alia	47
I.1.2 Institut Technique des Cultures Maraîchères et Industrielles (ITCMI) de Staouéli	48
I.1.3 Eau du robinet	49

I.2 Modes de prélèvements	50
II Choix des pesticides à rechercher	51
II.1 Pesticides organochlorés	51
II.2 Pesticides organophosphorés	53
III Procédure d'extraction - concentration	56
III.1 Extraction	56
1) Matériel et réactifs utilisés	56
2) Procédure d'extraction	57
III.2 Concentration	57
1) Matériel utilisé	57
2) Procédure de concentration	57
III.3 Facteur de concentration et taux de recouvrement	58
1) Calcul du facteur de concentration	58
2) Calcul du taux de recouvrement ou rendement d'extraction	58
IV L'analyse chromatographique	59
IV.1 Dosage des pesticides organochlorés	59
IV.1.1 Matériel utilisé	59
IV.1.2 Conditions opératoires	59
IV.1.3 Etalonnage	60
IV.1.4 Résultats et interprétations	64

IV.2 Dosage des pesticides organophosphorés	70
IV.1.1 Matériel utilisé	70
IV.1.2 Conditions opératoires	70
IV.1.3 Etalonnage	71
IV .1.4 Résultats et interprétations	73
Conclusion générale	76
Bibliographie	78

INTRODUCTION GENERALE



La pollution des eaux est de nos jours une préoccupation internationale et la recherche de techniques de traitement et d'élimination de cette pollution est un objectif primordial pour les chercheurs.

Cependant, avant d'envisager un traitement, une étape d'évaluation qualitative et quantitative des polluants est indispensable. C'est ainsi que, du fait de l'utilisation accrue de pesticides en agriculture, la recherche et le dosage de leurs résidus dans l'eau se fait, à l'heure actuelle dans les pays développés, au même titre que les analyses classiques physico-chimiques et microbiologiques, et la qualité des eaux fait l'objet d'un contrôle continu.

Des normes de plus en plus strictes (de l'ordre du ppb) sont imposées en ce qui concerne les teneurs limites maximales en résidus de pesticides admissibles dans les eaux, et en particulier dans les eaux destinées à la consommation humaine.

En Algérie, l'étude de la contamination des eaux par les pesticides n'est pas encore prise en charge. Néanmoins, même si les quantités de pesticides qui y sont utilisées sont nettement moins importantes que dans les pays développés, les risques n'en sont pas pour autant moindres du fait de l'existence de mauvaises pratiques agricoles (non respect des précautions d'usage par les agriculteurs, usage trop intensif, non respect des doses à appliquer...).

Le but de ce travail est d'apporter une contribution à l'évaluation de la contamination des eaux par les résidus de pesticides, première étape nécessaire avant d'envisager un traitement en vue de l'élimination de ces derniers. C'est ainsi que nous nous sommes d'abord intéressés à certaines eaux de la région du Grand Alger.

Pour cela, quatre étapes principales ont été nécessaires :

- Etude bibliographique.
- Choix et prélèvements d'échantillons représentatifs d'eau.
- Extraction des résidus de pesticides contenus dans l'eau.
- Analyse des extraits obtenus.

- **La partie bibliographique** concerne plus particulièrement :

- Des notions générales sur les pesticides.
- Les différents modes de contamination des eaux par les résidus de pesticides et les conséquences pour l'homme et l'environnement.
- Les différentes méthodes d'évaluation de la contamination des eaux par les résidus de pesticides. Il apparaît en effet que, vu les faibles teneurs en résidus de pesticides contenues dans les eaux, mais qui peuvent engendrer des nuisances, les méthodes d'extraction doivent être choisies de manière à obtenir un taux de récupération maximum, et les méthodes d'analyse doivent être très sensibles.

- **La partie expérimentale** a consisté en :

- le choix des lieux de prélèvement d'échantillons d'eau susceptibles d'être contaminés par des résidus de pesticides : une eau de forage au niveau de la pépinière d'El Alia, une eau de puits situés à l'Institut Technique des Cultures Maraîchères et Industrielles de Staouéli, et l'eau du robinet prélevée au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique.
- Le choix des résidus de pesticides à rechercher : il s'est fait sur la base de plusieurs facteurs (probabilité de présence, risques de toxicité, disponibilité des standards de ces pesticides pour leur analyse). C'est ainsi que huit organochlorés (Lindane ; Heptachlore ; 2,4 – DDE ; 4,4 – DDE ; α - Endosulfan ; β - Endosulfan ; 2,4 – DDT et 4,4 – DDT) et quatre organophosphorés (Parathion – méthyl ; Malathion ; Chlorpyrifos - méthyl et Diazinon) ont été sélectionnés.
- La recherche de la méthode d'extraction la plus appropriée : cette phase est la plus délicate, car la bibliographie montre que la fiabilité des résultats d'analyse en dépend principalement. Nous avons opté, pour des raisons pratiques, pour l'extraction liquide – liquide (à l'hexane pour les organochlorés et au dichlorométhane pour les organophosphorés), selon une méthode relevée dans la bibliographie [1].
- L'analyse des extraits obtenus, par chromatographie en phase gazeuse avec une colonne capillaire, couplée à un détecteur à capture d'électrons pour les organochlorés, et un détecteur à azote et phosphore (NPD) pour les organophosphorés.

I LES PESTICIDES ET LEURS RESIDUS DANS L'ENVIRONNEMENT

I.1 GENERALITES SUR LES PESTICIDES

Le souci de l'homme d'atteindre une productivité agricole toujours plus grande a fait qu'il cherche impérativement à protéger ses cultures et ses récoltes. Les premiers moyens de lutte contre les insectes et les parasites furent des pesticides minéraux : soufre, bouillie bordelaise (sulfate de cuivre), dérivés arsenicaux.

A partir de 1940, on découvrit les propriétés insecticides du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT). Après cela, les chimistes développèrent un très grand nombre de pesticides synthétiques, appartenant à différentes familles (voir paragraphe relatif à la classification).

Bien que les molécules synthétiques découvertes furent d'une très grande efficacité à faibles doses, et malgré le fait que l'industrie chimique chercha à développer des pesticides de moins en moins toxiques, ceux-ci peuvent encore provoquer de nombreux désagréments [2]:

- toxicité vis-à-vis de l'homme et des espèces non-nuisibles (espèces pollinisatrices) ;
- Persistance et phénomène de bioaccumulation dans la chaîne alimentaire;
- Phénomènes de résistance des insectes et parasites visés, amenant à l'augmentation des doses de traitement et à une hypothétique efficacité;
- Pollution de l'écosystème : sol, eau et air (pour les pesticides volatiles).

I.1.1 Définitions

Plusieurs définitions du terme **Pesticide** (ou produit phytosanitaire, ou encore produit agropharmaceutique) ont été avancées :

- Le terme pesticide dérive du mot anglais "pest", qui désigne tout animal ou plante (virus, bactérie, champignon, mollusque, insecte, rongeur,...) susceptible d'être nuisible à l'homme et son environnement. Les pesticides sont des substances chimiques, naturelles ou de synthèse, utilisées en agriculture pour contrôler les différentes sortes de nuisibles, à l'exception des produits à usage vétérinaire [3].

- Selon la **FAO** : " un pesticide est une substance, ou un mélange de substances, utilisé pour empêcher d'agir, détruire ou neutraliser un ravageur, un vecteur de maladies humaines ou animales nocives ou gênantes au cours de la production, de la transformation, de l'entreposage, du transport ou de la commercialisation de denrées alimentaires, de produits agricoles, de bois et de dérivés du bois, ou d'aliments pour animaux, ou encore susceptible d'être administré à des animaux, pour détruire les insectes, arachnides ou autres parasites à la surface de leur corps ou à l'intérieur de leur organisme." [4].

Le domaine des pesticides est entouré d'un vocabulaire spécifique qu'il est bon de préciser dès le début [5,6].

Dans l'environnement en général, et dans l'eau en particulier, on parle de **résidus** de pesticides :

"Un **résidu** est une substance chimique qui persiste dans un milieu donné après qu'elle même ou d'autres composés lui donnant naissance aient été introduits volontairement ou non dans le dit milieu et dont la présence est de ce fait qualitativement ou quantitativement anormale" [5].

Adjuvant :

Substance dépourvue d'activité biologique, mais capable d'améliorer les qualités physico-chimiques d'une préparation.

Catégorie d'emplois :

Groupe fixé par l'homologation d'emplois auxquels est destiné un produit phytosanitaire. En Algérie, l'homologation est effectuée par l'Institut Nationale de la Protection des Végétaux (INPV).

Cholinestérase :

Enzyme nécessaire au fonctionnement du système nerveux de l'homme et des insectes. 90% des insecticides agissent en perturbant son fonctionnement normal.

Concentration d'emploi :

Masse de matière active ou de préparation contenue dans l'unité de volume de produit à épandre.

Dose :

Quantité de matière active ou de préparation appliquée par unité de matériel traité, unité se rapportant à une longueur (mètre), une surface (ha ou mètre carré), un volume (litre, hectolitre, mètre cube) ou une masse (kilogramme, quintal, tonne).

Emploi :

Usage fixé par l'homologation, auquel est destiné un produit phytosanitaire.

Emulsion :

Mélange hétérogène constitué par la dispersion de fines globules d'un liquide dans un autre liquide formant une phase continue.

Formulation : voir préparation

Lutte intégrée :

Emploi combiné et raisonné de toutes les méthodes dont on dispose contre les différents ennemis d'une culture, de façon à maintenir leur nocivité à un niveau assez bas pour que les dégâts occasionnés soient économiquement tolérables.

Lutte raisonnée :

Emploi rationnel de produits phytosanitaires, se définissant notamment par le choix des produits, de la dose, de l'époque d'application et des techniques à mettre en œuvre.

Matière active :

Constituant d'une préparation auquel est attribuée en tout ou en partie son efficacité.

Mélange de produits phytosanitaires :

Mélange effectué au moment de l'emploi par l'utilisateur.

Noms communs :

Etant donné la complexité des noms chimiques des pesticides, un système de normalisation s'est avéré indispensable. Un certain nombre d'organismes internationaux, régionaux et nationaux (ISO, CE, AFNOR,...) sont chargés de faire adopter une dénomination commune proposée par l'obteneur du brevet pour chaque matière active mise à la disposition du public. Le nom commun une fois adopté a une valeur internationale.

Persistance :

Durée pendant laquelle la substance ou la préparation est décelable non dégradée dans un milieu considéré.

Phytotoxicité :

Propriété d'une substance ou d'une préparation qui provoque chez une plante des altérations passagères ou durables.

Préparation (ou formulation) :

C'est le mélange : matière active et adjuvants.

Rémanence :

Durée pendant laquelle les effets d'un traitement restent perceptibles.

Systemique (Endothérapique) :

Qualifie la propriété d'une substance ou d'une préparation capable d'agir après pénétration et migration d'un organe à un autre de la plante traitée.

Teneur :

Quantité de matière active contenue dans une unité de masse ou de volume d'une préparation. La réglementation impose d'exprimer la teneur en matière active, en masse pour masse ou en masse pour volume, selon qu'il s'agisse d'un produit solide ou liquide.

I.1.2 Modes d'emploi

La matière active n'est pas utilisée telle quelle; c'est pour cela qu'on parle de formulations ou de préparations commerciales. Les doses d'applications sont très variables, selon le type de matière active. Cette dernière est répandue sous forme de poudre fine ou par pulvérisation d'une suspension ou d'une émulsion de particules préparées par addition d'eau (parfois d'un solvant pétrolier) au moment de l'emploi. Elle est formulée de différentes façons :

- poudre pour poudrage,
- poudre mouillable,
- solution émulsionnable,
- émulsion concentrée,
- granulés,
- liquide,
- gaz fumigènes,

I.1.3 Modes d'action.

Selon la nature des nuisibles auxquels ils sont destinés, les pesticides sont dénommés différemment.

Le tableau 1 résume cette nomenclature.

Tableau 1: Différentes classes de pesticides selon la cible visée.

Classe	Cible visée
Insecticides	Insectes nuisibles
Herbicides	Mauvaises herbes
Fongicides	Champignons pathogènes
Acaricides	Acariens
Rodenticides	Rongeurs
Nématocides	Nématodes (vers parasites)
Molluscicides	Mollusques
Avicides	Oiseaux nuisibles

Le mode d'action des pesticides varie selon la nature des organismes à détruire :

a) Insecticides

On distingue plusieurs voies d'élimination possibles des insectes nuisibles :

- l'*ingestion* : l'action exercée sur les insectes, a lieu par pénétration dans le tube digestif;
- le *contact* : ce mode d'action permet d'atteindre de nombreux insectes non sensibles aux produits d'ingestion. L'intérêt de cette voie est que l'insecticide agit non seulement sur les insectes directement touchés par le toxique, mais aussi sur ceux qui viennent ultérieurement au contact des plantes traitées (pucerons, doryphores), des murs des étables ou des habitations (mouches domestiques, moustiques);
- l'*inhalation* : les insecticides, appliqués sous forme de gaz ou de vapeurs, pénètrent dans l'organisme par le système respiratoire;
- la *systemie* : qui permet aux produits systémiques de pénétrer dans les plantes à travers les tissus des feuilles ou par les racines à partir du sol et de circuler dans la plante, où ils sont absorbés par les insectes piqueurs (pucerons, cicadelles, aleurodes) ou les acariens.

b) Fongicides

Les fongicides s'opposent aux maladies cryptogamiques des plantes en empêchant la germination des spores contaminatrices ou le développement du mycélium. Deux types d'actions sont possibles :

- Action préventive: ce type de fongicides agit par contact, précisément sur les mécanismes enzymatiques de production d'énergie dans les spores des champignons;
- Action curative : elle résulte de fongicides systémiques, agissant sur la biosynthèse des champignons visés.

c) Herbicides

Les herbicides agissent sur les mauvaises herbes soit par contact s'ils détruisent les parties de plantes sur lesquelles ils sont déposés, soit par pénétration et diffusion, lorsqu'ils sont absorbés par les feuilles ou les racines et exercent leur effet toxique sur l'ensemble du végétal. Il existe des herbicides totaux détruisant toute végétation herbacée et des herbicides sélectifs épargnant la plante cultivée. La sélectivité peut être due à la morphologie de la plante, qui défavorise la pénétration, et à la physiologie particulière de l'espèce (ou même de la variété), peu sensible à l'action des herbicides ou capable de les dégrader. Un autre type de sélectivité (dit de position) repose sur le développement relatif de la plante et des mauvaises herbes ou sur les positions de leurs graines par rapport à la couche de sol contenant le produit qui peut être absorbé.

I.1.4 Classification

Les pesticides peuvent donc être classés selon leur utilisation, c'est à dire selon la nature du nuisible auxquels ils sont destinés ; une autre classification, plutôt utilisée par les agronomes[4], consiste à les classer selon la façon dont ils se comportent à l'égard de la plante. Les pesticides peuvent être aussi classés selon leur structure chimique.

Nous adopterons, dans le cadre de cette étude, une classification [4] tenant compte des cibles visées et des différentes familles chimiques, plus appropriée pour notre travail, et nous donnerons des exemples de pesticides les plus courants appartenant à ces familles.

a/ INSECTICIDES :

a-1/ Minéraux : Phosphure d'aluminium, arséniate de calcium

a-2 / Organiques

- organochlorés : aldrine, hexachlorocyclohexane (HCH), DDT.
- organophosphorés
 - * non endotherapiques : azinphos-méthyl, dichlorvos, parathion.
 - * endotherapiques : parathion-méthyl, fénitrothion, malathion.
- Carbamates
 - * non endotherapiques : carbaryl, méthomyl.
 - * endotherapiques : aldicarbe, carbofuran.
- Pyréthrinoïdes de synthèse : perméthrine, deltaméthrine, cyperméthrine.

a-3/ Microbiens

- Bactériens : *Bacillus thuriniensis*.
- Viraux : virus des polyédroses.

b / ACARICIDES SPECIFIQUES

- Organochlorés : Chlorobenzilate, dicofol, tétradifon.
- Organostaniques : cyhexatin.
- Composés dinitrés : binacryl, dinocap.

c/ FONGICIDES

c-1 / Minéraux : bouillie bordelaise, oxychlorure de cuivre.

c-2/ Organiques

- Dithiocarbamates : mancozèbe, thirame, zinèbe.
- Phtalmides : captafol, captane, folpel.
- composés dinitrés : binapacryl.
- Organomercuriels : phénylmercure.

d/ HERBICIDES

d-1/ Minéraux : arsenite de sodium, chlorate de sodium.

d-2/ Organiques

- Dérivées phénoliques : bromophénoxine, dinosèbe , nitrofène.
- Acides phénoxylés : MCPA, 2,4-D, 2,4,5-T.
- Carbamates : asulame, bendiocarbe, chlorprophame.
- Urées substituées : diuron, linuron, monolinuron.
- Hydrocarbures aliphatiques halogénés : dalapon, TCA.

- Triazines : amétryne, atrazine, simazine, terbutryne.
- Diazine : bromacil, lénacil, pyrazone.
- Ammoniums quaternaires : diquat, paraquat, pyrazolium.
- Dérivés de l'acide benzoïque : chlorfenprop- methyl, dicamba.
- Dinitroanilines : nitraline, profluraline, trifluraline.
- Benzotriles : bromoxynil, chlorthiamides.
- Amides et anilides : diphénamide, propachlor, propanil.

e/ NEMATOCIDES

- Hydrocarbures halogénés : chloropicrine, dichloropropène, dibromure d'éthyle.
- Produit libérant l'isothiocyanate de méthyl : dazomet, métam.
- Organophosphorés : dichlofenthion, fensulfothion, phénamiphos.
- Carbamates : aldicarbe, carbofuran.

I.2 POLLUTION DES EAUX PAR LES RESIDUS DE PESTICIDES

L'étude du devenir des pesticides dans l'environnement, consécutif à leur utilisation dans le domaine agricole, demeure d'une grande complexité en raison de la variété des substrats dans lesquels ils peuvent se retrouver, du très grand nombre de matières actives utilisées et surtout de la grande variété de familles chimiques auxquelles elles appartiennent (voir la classification exposée dans le paragraphe précédent). Ajouté à cela les nombreuses formulations possibles pour une même matière active, qui peut faire qu'elle soit libérée de manière différente.

Pour ce qui est des eaux, substrats qui font l'objet de notre investigation, l'étude du transport et de la persistance des pesticides dépend de plusieurs facteurs:

1 – propriétés physico- chimiques et biologiques du produit utilisé :

- Solubilité dans l'eau;
- Volatilité;
- Diffusion dans le sol, l'air et l'eau;
- Temps de demi-vie dans différents milieux,...

2- Conditions climatiques, édaphiques (liées aux sols), ...

I.2.1 Modes de pollution des eaux par les résidus de pesticides :

D'une manière générale, les résidus de pesticides peuvent se retrouver dans l'eau, de deux manières différentes : ponctuelle ou diffuse .

a) Pollutions ponctuelles

Pollutions accidentelles

Ce type de pollutions est dû en général :

- à des erreurs de manipulations;
- à la difficulté de manipulation des produits et des matériels avant et après le traitement;
- à la maîtrise insuffisante de la gestion des emballages, quand cette gestion n'est pas inexistante;
- Aux négligences liées à une méconnaissances des risques.

Pollutions chroniques

Certaines pratiques répétées sont à l'origine de contaminations ponctuelles chroniques, comme la vidange des fonds de cuves dans la cour de la ferme, l'enfouissement ou l'incinération des emballages en un même lieu. Des traitements préparés ou effectués dans les bâtiments d'exploitation (traitements des semences, des produits une fois récoltés) sont aussi des sources de pollution chroniques.

Ce type de pollutions (ponctuelles), bien que spectaculaires parfois, est pourtant plus ou moins maîtrisable.

Un certain nombre de recommandations quant à l'aménagement de périmètres de sécurité (zones à ne pas traiter) autour des puits et forages, des cours d'eau, la gestion des emballages usagés peuvent amener à diminuer d'une manière significative les risques que ce type de pollutions se produise [7,8].

b) Pollutions diffuses

Ce type de pollutions liées aux traitements en plein champs peuvent se produire selon trois modes : par voie atmosphérique, par ruissellement, ou encore par infiltration.

Pollution par voie atmosphérique

En règle générale, le traitement est effectué en plein air. Une fraction des quantités épandues peut alors manquer sa cible et être entraînée hors champ par voie aérienne.

Certains pesticides ont une volatilité relativement élevée, causant leur évaporation plus ou moins rapide après leur application, et se trouvent dispersés dans l'atmosphère. Par conséquent, les pesticides se retrouvent jusqu'à des régions éloignées du lieu d'application[9].

Les précipitations contribuent alors à leur transport vers les eaux. Cette pollution touche particulièrement les eaux superficielles et les eaux souterraines en relation directe avec elles (nappes alluviales, gravières,...).

Les concentrations de pesticides (en particulier ceux persistants : organochlorés) retrouvées loin des lieux d'application, peuvent égaler celles retrouvées dans les régions agricoles lors des périodes de traitements [9].

Il apparaît qu'il y a une corrélation entre l'activité agricole au sol et les teneurs de pesticides volatils (lindane par exemple) dans l'atmosphère, les pics de pollution atmosphérique par le lindane correspondent aux périodes de traitement par celui-ci; il a été mis en évidence aussi que la température joue un rôle important dans la volatilisation du lindane par les phénomènes de désorption [9,10, 11].

La même constatation à été faite par Donald et al [12], cette fois pour quatre organochlorés : DDT, HCH, chlordane, dieldrin.

Le tableau 2 présente les teneurs de 4 pesticides dans les eaux de pluie, pendant l'application et après l'application .

Tableau 2 : Teneurs de 4 pesticides dans les eaux de pluie [13].

Composé	Nombre d'échantillons	Détection (%) ^(a)	Limite de détection (µg/L)	Concentration médiane (µg/L)	Concentration maximum (µg/L)
Eaux de Pluies (pendant l'application : Avril - mai)					
Acetochlor	12	75,0	0,05	0,36	2,5
Alachlor	12	100,0	0,05	0,88	13,7
Alachlor-ESA	12	50,0	0,10	0,10	2,4
Metolachlor	12	100,0	0,05	0,60	6,2
Eaux de pluies après application (juin)					
Acetochlor	16	18,8	0,05	<0,05	0,15
Alachlor	16	68,8	0,05	0,12	0,43
Alachlor-ESA	16	8,3	0,10	<0,10	0,23
Metolachlor	16	68,8	0,05	0,08	0,31
Eaux de pluies après application (juillet)					
Acetochlor	13	0,0	0,05	<0,05	
Alachlor	13	38,5	0,05	<0,05	0,14
Alachlor-ESA	13	0,0	0,10	<0,10	
Metolachlor	13	23,1	0,05	<0,05	0,11

^(a) pourcentage d'échantillons contenant des résidus.

Diffusion par ruissellement

Contrairement au mode de diffusion précédent, le ruissellement constitue un mode de pollution direct des eaux de surfaces par les pesticides.

L'évaluation des pourcentages de pesticides, par rapport aux quantités appliquées entraînées par ruissellement vers les milieux aquatiques, a fait l'objet de quelques études [14].

Le tableau 3 présente les résultats obtenus pour certains pesticides.

Le pourcentage de pesticides entraînés par les eaux de ruissellement (relativement aux quantités appliquées au sol) dépend d'un certain nombre de facteurs :

- propriétés physico-chimiques des pesticides appliqués : solubilité dans l'eau, coefficient de partage carbone-eau (K_{OC}),
- la nature du sol et plus précisément la texture du sol,
- le micro-relief (pente de la région traitée).

Tableau 3 : Teneurs en pesticides des eaux de ruissellement [14].

Pesticide	Texture du sol	Pente (%)	% de pesticides dans les eaux de ruissellement
Atrazine	argileuse	14	4,8-5
Atrazine	limoneuse	14	2,6
Atrazine	argileuse	10-15	2,5-15,9
Carbaryl	sableuse	10	0,1
Carbofuran	sableuse	9	0,9
Carbofuran	limoneuse	10	1,9
DDT	argileuse	2-4	1,0-2,8
DDT	limoneuse	8	0,7
Dieldrine	argileuse	14	2,3
Dieldrine	sableuse	10	0,02
Endosulfan	limoneuse	8	0,25-0,35
Endrin	limoneuse	8	0,01-1,0
Endrin	sableuse	0,2	0,1
Fluometuron	argileuse	0,1-4	<3,0
Methyl parathion	sableuse	4	0,01-0,02
Methyl parathion	limoneuse	2	0,13-0,25
Propachlor	argileuse	10-15	3,1
Toxaphene	limoneuse	2-4	0,4-0,6
Trifluralin	limoneuse	4	0,3-0,5
Trifluralin	limoneuse	2	0,5-0,8

Le ruissellement entraîne les produits phytosanitaires essentiellement sous trois formes :

- par dissolution,
- sous forme d'émulsion,
- adsorbés sur des particules du sol qui constituent dans l'eau des matières en suspension.

La contamination par ruissellement produit des pics de pollutions lorsque des épisodes pluvieux intenses correspondent aux périodes de traitements (généralement au printemps et en été).

En automne et en hiver, alors que le ruissellement est intense, les teneurs des cours d'eau en produits phytosanitaires sont très faibles ou nulles (inférieures au seuil de détection) du fait d'un effet de dilution et de l'éloignement de la date d'application des produits.

Le tableau 4 donne un exemple de relation entre les pics de pollutions des eaux de surfaces et les périodes d'application.

Tableau 4 :Teneurs de 4 pesticides dans les eaux de surfaces avant et après application [13].

Composé	Nombre d'échantillons	Détection (%) ^(a)	Limite de détection (µg/L)	Concentration médiane (µg/L)	Concentration maximale (µg/L)
Eaux de surface avant application (mars-avril)					
Acetochlor	53	0,0	0,05	<0,05	
Alachlor	53	18,9	0,05	<0,05	0,24
AlachlorESA	53	100,0	0,10	0,80	5,20
Metolachlor	53	47,2	0,05	<0,05	0,83
Eaux de surface après application (mai – juin)					
Acetochlor	51	35,3	0,05	<0,05	1,2
Alachlor	51	78,4	0,05	0,84	10,1
AlachlorESA	51	100,0	0,10	5,2	27,8
Metolachlor	51	94,1	0,05	1,8	10,6

(a) : pourcentage d'échantillons contenant des résidus

Diffusion par infiltration

Le mécanisme élémentaire mis en jeu au cours de la diffusion par infiltration est celui de la pénétration, dans le sol et le sous-sol, de substances entraînées par l'eau. En profondeur, les phénomènes de dégradation (biologique notamment) deviennent souvent faibles et le délai de transfert au travers de la zone non saturée est alors un facteur principal de retard de contamination de l'eau souterraine. L'absence de certains produits dans des nappes relativement profondes ne signifie pas forcément l'absence de contamination du sous-sols mais peut être due au fait que les produits infiltrés ne les ont pas encore atteints [2].

L'existence de cheminements souterrains préférentiels (fissuration, fracturation, présence de strates à forte perméabilité,...) peut compliquer ce mécanisme simple. La contamination gagne alors rapidement les zones ainsi affectées alors que le reste de l'aquifère est contaminé avec retard. A la limite, quand ces phénomènes prennent une grande importance (Karstification), on peut retrouver des situations similaires à celles des eaux de surface.

Ce mécanisme simple peut encore être compliqué par d'éventuelles réactions de type physico-chimique entre les substances dissoutes dans l'eau et le terrain constituant le sous-sol (phénomènes de sorption par exemple).

De nombreux modèles s'efforcent de fournir des éléments d'appréciation du risque de pollution du sous-sol et des nappes qu'il renferme, parmi lesquels on peut citer celui de Gustafson [15], dans lequel il définit un coefficient empirique GUS dépendant du temps de demi-vie dans le sol ($t_{1/2}$) et du coefficient de partition carbone/eau (K_{OC}) d'un pesticide donné:

$$GUS = (4 - \log K_{OC}) \log [t_{1/2}(\text{sol})]$$

$$K_{OC} : [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$$

$$t_{1/2} : [\text{jours}]$$

Selon ce modèle, les pesticides susceptibles de contaminer les eaux souterraines ont des GUS supérieures à 2,8, ceux ayant des coefficients GUS inférieurs à 1,8 ne présenteraient pas de risque de contamination pour les eaux souterraines, tandis que ceux ayant des GUS compris entre 1,8 et 2,8 présentent des propriétés intermédiaires.

Selon Cohen et al, cités par Suzuki et al [16], les pesticides susceptibles de contaminer les eaux de surface doivent avoir des K_{OC} inférieurs à $300-500 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et des $t_{1/2}$ supérieurs à 2-3 semaines.

Ce type de modèle permet de donner une orientation quant aux probabilités de retrouver un pesticide dans les eaux souterraines, sans pour autant permettre d'être catégorique, car ces modèles ne prennent pas en compte d'autres paramètres tels que les quantités utilisées, les solubilités,..., ces dernières jouant un rôle important dans les parts relatives du ruissellement et de l'infiltration quant à la diffusion des pesticides.

I.2.2 Persistance des pesticides

La persistance d'un pesticide dans l'environnement après son application au cours d'un traitement dépend de la nature de la molécule chimique qui le compose. Les pesticides organochlorés sont connus pour être très persistants. La persistance est également liée à plusieurs facteurs :

- le milieu : sol, eau, atmosphère, sous-sol,...
- les conditions biologiques et microbiologiques,
- les conditions physiques : température, pH,...

Les tableaux 5 et 6 présentent les durées de persistance de certains pesticides dans le sol et dans l'eau.

Tableau 5 : Persistance de certains pesticides dans le sol [14].

Insecticides	Durée dans le sol	Herbicides	Durée dans le sol
DDT	4 à 30 ans	Polorant	1 à 2 ans
Dialdrine	5 à 25 ans	Limuron	8 à 14 mois
Lindane	3 à 10 ans	Atrazine	10 à 12 mois
Heptachlore	3 à 5 ans	Almazine	10 à 12 mois
Aldrine	2 à 3 ans	Fenuron	8 à 10 mois
Endosulfan	2 mois à 2 ans	Molinuron	3 à 10 mois
Parbaryl	4 à 6 mois	Diclobenit	6 mois
Parathion	3 à 6 mois		
Toxaphene	2 mois		
Malathion	1 à 2 semaines		

Tableau 6: Persistance de certains pesticides dans des eaux de rivière [14].

Les chiffres donnés expriment le pourcentage de composé initial trouvé.

COMPOSE	SEMAINE				
	1	2	3	4	5
ORGANOCHLORES					
Lindane	100	100	100	100	100
Heptachlore	100	25	0	0	0
Aldrine	100	100	80	40	20
Endosulfan	100	30	5	0	0
Dialdrine	100	100	100	100	100
DDE	100	100	100	100	100
DDT	100	100	100	100	100
DDD	100	100	100	100	100
Chlordane	100	86	86	86	86
ORGANOPHOSPHORES					
Parathion	100	50	30	5	0
Methyl parathion	100	25	10	0	0
Malathion	90	25	10	0	0
Diethion	100	90	75	50	50
Trithion	100	0	0	0	0
Fenthion	0	50	10	0	0
Dimethoate	100	100	85	75	50
Merphos	80	0	0	0	0
CARBAMATES					
Sevin	90	0	0	0	0
Fenion	80	20	0	0	0
Metacyl	100	10	0	0	0
Monuron	80	20	0	0	0

1.3 TOXICITE DES PESTICIDES

Bien que bénéfiques pour l'agriculture, certains pesticides présentent une toxicité vis à vis des plantes, des animaux, des poissons, des oiseaux et des hommes.

Nous pouvons distinguer deux formes de toxicité : toxicité à court terme et à long terme.

Dans le premier cas les effets sont immédiats :

- mort pour des doses dites létales (toxicité aiguë)
- troubles, maladies, lésions pour des doses sublétales (toxicité subaiguë)

Dans le deuxième cas, les effets sont beaucoup moins contrôlables d'autant plus qu'il est difficile d'effectuer des études sur les êtres humains. Pour les animaux, par contre, de nombreux pesticides sont mis en cause pour leurs effets cancérigènes, tératogènes et mutagènes.

Sur 50 pesticides référencés par le Centre International de Recherche sur le Cancer, jusqu'à 1988, 27 présentent des preuves suffisantes d'effets cancérigènes sur les animaux [4], parmi lesquels : le dicofol, l'endrine, le lindane, le 2,4,5 T, le dichlorvos, le carbaryl,...

Des effets tératogènes ou des signes de toxicité foetale ont été observés, au moins chez certaines espèces mammaliennes pour les pesticides suivants : carbaryl, captane, folpet, difolatan, les organomercurels, 2,45,-T, pentachloronitrobenzène, paraquat, manèbe, zirame, zinèbe et bénomyl.

Les paramètres essentiels dont on doit tenir compte, concernant la toxicité d'un pesticide sont :

- **LMR** (limite maximale de résidus) : concentration en résidus la plus élevée légalement acceptable pour que les denrées restent commercialisables. Elle s'exprime en mg/kg (ou en p.p.m).
Il existe pour chaque produit des LMR nationales et des LMR internationales qui sont utilisées lors des échanges internationaux de denrées.
Les LMR sont fixées en tenant compte de la DJA, du panier de la ménagère et des résidus retrouvés dans les conditions de la bonne pratique agricole.
- **DL 50** (dose létale 50) : dose d'une substance provoquant la mort de 50% d'un lot d'animaux d'expérience. Elle s'exprime en milligramme ou en gramme par kilogramme (mg/kg ou en g/kg) de poids vif de l'animal.
- **DJA** (dose journalière acceptable) : quantité de produit pouvant être quotidiennement absorbé au cours d'une vie d'homme sans manifestation d'effets secondaires. (en mg/kg de poids corporel).
- **DES** (dose sans effet) : dose la plus élevée d'un produit qui ne provoque aucun effet décelable chez les animaux à expérimentation. Elle s'exprime en mg/kg.

Etant donné la variété des familles chimiques auxquelles les pesticides appartiennent, les effets toxiques sont d'autant plus variés.

Le tableau 7 rassemble quelques effets toxiques provoqués par les pesticides sur l'être humain.

Tableau 7: Effets toxiques des pesticides [4].

EFFETS BIOCHIMIQUES	
Effet	Mécanisme(s) et agents (s) étiologique (s)
Induction enzymatique	Induction des enzymes microsomaux hépatiques (oxydases à fonction mixte) provoquée par les pesticides organochlorés.
Inhibition enzymatique	Inhibition des oxydases à fonction mixte des microsomes hépatiques, par exemple de l'aldéhyde-oxydase, par les dithiocarbamates. Inhibition de la cholinestérase sanguine par les organophosphorés et les carbamates.
EFFETS CUTANES PROVOQUES PAR CERTAINS PESTICIDES	
Effet	Agent(s) étiologique(s)
Dermatite de contact	Paraquat, captafol, 2,4 -D et mancozèbe
Sensibilisation cutanée, réaction allergique et érythème	Barbane, bénomyl, DDT, lindane, zinebe, malathion
Réactions photoallergiques	HCB, Bénomyl, zinebe
Chloracné	Organochlorés
EFFETS NEUROLOGIQUES PROVOQUES PAR CERTAINS PESTICIDES	
Effet	Agents étiologique (s)
Neurotoxicité retardée	Certains organophosphorés
Altération du comportement	Certains organophosphorés
Lésions du système nerveux central	Organochlorés et organophosphorés ; insecticides et fongicides organomercuriels
Névrite périphérique	Herbicides chlorphénoxylés, pyréthrianoïde et certains insecticides organophosphorés

En ce qui concerne les effets mutagènes, carcinogènes et tératogènes, beaucoup moins de données sont disponibles.

De nombreuses études citées par M. Patlak [17], tendent à prouver une relation directe entre l'exposition prolongée aux pesticides et le cancer du sein. D'autres effets cités dans une autre étude seraient [18] :

- taux élevé du cancer de la prostate et du testicule,
- endométrie
- malformations congénitales de l'appareil reproducteur masculin.

Dans le tableau 8, des valeurs de référence de classement des pesticides sur la base d'essais biologique sont données.

Tableau 8 : Valeurs de référence de classification des pesticides selon leur toxicité [4].

Valeur de référence	DL ₅₀ (orale, rat) (mg/kg)		DL ₅₀ (cutané, rat) (mg/kg)		CL ₅₀ ^(a) (inhalatoire, rat) (mg/L d'air)
	<i>Liquide</i>	<i>Solide</i>	<i>Liquide</i>	<i>Solide</i>	<i>Gaz ou assimilé</i>
Très toxique	<25	<5	<50	<10	< 0,5
Toxique	25-200	5 -50	50 - 400	10 -100	0,5- 2
Nocif	200 -2000	50 - 500	400 - 4000	100 -1000	2 – 20

(a) : concentration d'une substance provoquant la mort de 50% d'un lot d'animaux d'expérience.

I.4 Réglementation, recommandations d'utilisation des pesticides et normes

I.4.1 Réglementation

La réglementation algérienne concernant l'utilisation et le contrôle des produits phytosanitaires est d'introduction récente (environ 10 ans). Les deux textes de bases sont :

- La loi 87-17 du 1^{er} Août 1987 relative à la protection phytosanitaire.
- Le décret 95-405 du 2 Décembre 1995 relatif au contrôle des produits phytosanitaires à usage agricole.

La réglementation couvre la fabrication, l'homologation, l'utilisation, la commercialisation, l'importation, l'emballage et le contrôle des pesticides.

L'autorité phytosanitaire en Algérie est l'INPV. Elle est chargée notamment de l'homologation qui est un préalable à la commercialisation de tout produit phytosanitaire. Pour chaque spécialité commerciale, un dossier de demande d'homologation est présenté à l'INPV ; il comprend [19] :

- Un dossier biologique qui doit montrer et prouver l'efficacité biologique du pesticide sur les ravageurs ciblés.
- Un dossier toxicologique qui expose les données relatives aux différentes caractéristiques toxicologiques spécifiques à ce pesticide.
- Un dossier analytique qui présente les caractéristiques physico-chimiques de ce pesticide.
- Une fiche descriptive qui constitue la fiche d'identité de ce pesticide.
- Des échantillons de référence du pesticide pour les analyses de laboratoire.

L'évaluation du dossier d'homologation est effectuée par deux comités techniques :

- Comité d'évaluation biologique : il est chargé des essais d'évaluation biologique et doit se prononcer sur l'efficacité du pesticide sur la base des résultats des expérimentations.
- Comité de toxicologie : il émet un avis favorable lorsque le produit ne présente pas de risques majeurs pour les utilisateurs et pour l'environnement.

I.4.2 Recommandations d'utilisation des pesticides

L'utilisation correcte des produits phytosanitaires permet d'atteindre plusieurs objectifs :

- Protection de l'utilisateur.

- Obtention d'une efficacité de traitement maximale, et par conséquent, une diminution de la fréquence et de l'intensité des traitements, réduisant ainsi les quantités de pesticides susceptibles d'être dispersés dans l'environnement.
- Diminution des risques de pollution directe de l'environnement, lors de l'utilisation (mélange, gestion des emballages,...).

Dans ce qui suit sont présentées les recommandations à suivre lors de l'utilisation des pesticides [6-8,19] :

1- Stocker correctement les produits :

Eviter tout transvasement et conserver les produits rangés par famille dans leur emballage d'origine, dans des locaux fermés à clef, à l'écart de tout aliment. Ces locaux doivent être frais et ventilés pour éviter l'accumulation des vapeurs; ils doivent être protégés du gel, de l'humidité ou des fortes chaleurs pour éviter la détérioration des produits.

2- Rechercher la meilleure efficacité du traitement :

- Choisir le ou les produits adaptés ;
- Lire attentivement l'étiquette et respecter les indications, doses, délais avant récolte, précautions d'emploi conseillées ;
- Utiliser un pulvérisateur bien réglé, bien entretenu et ne pas traiter à trop forte pression ;
- Tenir compte des conditions climatiques : pour limiter la dérive et l'évaporation des produits, éviter de traiter s'il y a trop de vent et aux heures les plus chaudes de la journée; traiter le soir de préférence.

3 – Respecter les règles générales d'hygiène :

- Utiliser des bottes et des vêtements de travail, ainsi que les accessoires de protection réservés à cet usage et, si possible, imperméables; les laver immédiatement après le traitement ;
- Ne pas fumer, ne pas boire ou manger durant toute la durée d'exposition aux produits;
- Après chaque traitement, se laver correctement au savon les mains ou mieux, prendre une douche.

4 – Eliminer les reliquats et les emballages vides :

- Repasser à grande vitesse sur la culture pour vider le fond de cuve ;
- Nettoyer le pulvérisateur, si possible sur les lieux même du travail; ne pas jeter les produits résiduels et les eaux de rinçage sur les bas-côtés des routes ou dans les fossés, mares ou cours d'eau.

5 – Connaître les gestes d'urgence :

- En cas de contact de produits avec la peau ou les yeux, effectuer un lavage immédiat, abondant et prolongé ;

- En cas d'absorption de produit, alerter les secours d'urgence, téléphoner au centre Anti-Poisons le plus proche et consulter un médecin en indiquant le nom du produit utilisé.

I.4.3 Normes

Pour chaque pesticide est fixé une dose journalière admissible permettant d'évaluer la quantité maximale de résidus de pesticide que peut absorber un être humain et cela que ce soit dans les aliments ou dans l'eau potable. Les DJA sont fixées par des Normes OMS/FAO . Pour chaque pesticide une DJA est fixée selon les connaissances toxicologiques disponibles. Les DJA sont régulièrement révisées selon l'évolution des connaissances relatives à la toxicité des différents pesticides.

Pour les eaux destinées à la consommation humaine, les normes européennes prescrivent une LMR de pesticides [18]:

* de 0,1 µg/l pour chaque substance à l'exception des substances suivantes :

- aldrine et dieldrine : 0,03 µg/l
- heptachlore et epoxyde d'heptachlore : 0,03 µg/l

* de 0,5 µg/l pour le total des pesticides mesurés .

Les normes américaines sont définies pour un certains nombre de pesticides (les plus utilisés au Etats-Unis). Les écarts entre les différentes normes peuvent être considérables (voir tableau 9).

Tableau 9 : Normes américaines relatives aux teneurs des eaux potables en résidus de pesticides pour divers pesticides [20].

Pesticide	Niveau maximum de contamination (µg/l)
Endrin	2
Lindane	0,2
Metoxychlor	40
Toxaphene	3
Diquat	20
Glyphosate	700
Simazine	4
Dinoseb	7
Carbofuran	40
Atrazine	3
Alachlor	2
Heptachlore	0,4
Heptachlore epoxide	0,2
2,4 -D	70
2,4,5-T	50

II. METHODES D'EVALUATION DE LA POLLUTION DES EAUX PAR LES RESIDUS DE PESTICIDES

II.1. L'ECHANTILLONNAGE

L'échantillonnage et la conservation des échantillons sont en cause pour 80% des erreurs d'analyses [18]; les sources d'erreurs peuvent être dues :

- aux lieux et au moment de l'échantillonnage : fluctuation de la présence de pesticides en fonction de la profondeur de l'échantillonnage, de la saison;
- aux matériaux utilisés pour le prélèvement, le transport et le stockage des échantillons, pouvant influencer l'évolution des molécules : sensibilité à la lumière, volatilisation, thermolabilité,...;
- Aux traitements sur le terrain: les interférences possibles sont l'adsorption sur les matières en suspension, l'action des oxydants résiduels, la coprécipitation; il peut se produire aussi une dégradation physique, chimique et/ou biologique;
- A la durée et aux conditions de stockage.

En fait la validité de l'analyse, quelque soit sa qualité, ne peut être attestée que dans les conditions suivantes [21]:

- l'échantillon analysé est bien représentatif de la masse d'eau considérée;
- Cet échantillon ne s'est pas altéré entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse.

Il existe plusieurs méthodes pour la prise de décision des points de prélèvements. Les plus souvent utilisées sont les suivantes [22] :

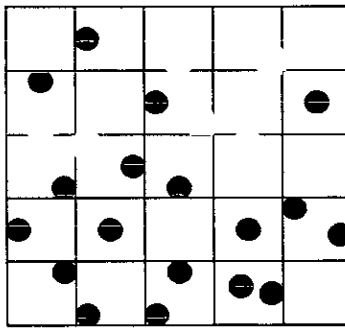
- 1- Echantillonnage aléatoire simple: pour ce type d'échantillonnage, toutes les parties de l'aire étudiée ont des probabilités égales et indépendantes de recevoir les points de prélèvement; cette méthode peut être désavantageuse si les variations spatiales ont un intérêt pour le chercheur. (voir figure 1-a)
- 2- Echantillonnage systématique : uniquement le premier point de prélèvement est aléatoire; tous les autres sont déterminés à intervalles fixes; cependant si une moyenne est recherchée, cette méthode peut donner des résultats biaisés (voir figure 1-b).
- 3- Echantillonnage aléatoire stratifié : dans ce cas, l'aire étudiée est divisée en strates, et dans chaque strate le point de prélèvement est déterminé d'une manière aléatoire. Cette

méthode permet de tenir compte des variations spatiales tout en adoptant une stratégie d'échantillonnage aléatoire (voir figure 1-c).

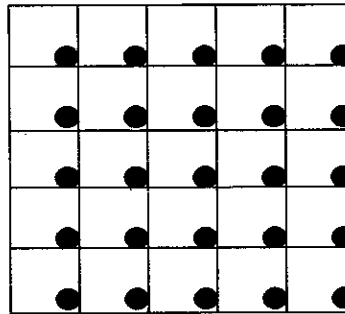
Un autre problème relatif à l'échantillonnage est l'obtention d'échantillons représentatifs dans le temps. Plusieurs variables peuvent fluctuer d'une manière régulière ou quasi régulière et il est d'ailleurs possible que les variations soient cycliques. Dans ce cas, la période d'observation doit être un multiple des cycles de variations [22].

En vue de l'analyse des résidus de pesticides, les prélèvements doivent être effectués dans des flacons en verre (pour éviter les phénomènes d'adsorption sur les parois) et de préférence bruns (pour éviter les phénomènes de photodégradation); les flacons doivent être rincés abondamment à l'eau de distribution, séchés, puis bouchés avec des bouchons en Téflon rodés [23].

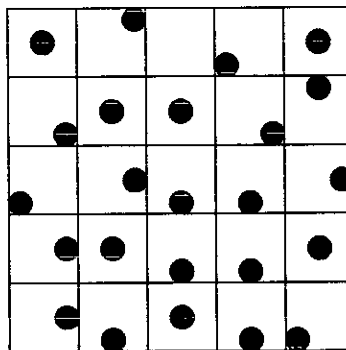
Les durées de conservation avant extraction varient d'un auteur à un autre : de 48h à une semaine. Quoiqu'il en soit, plus tôt l'extraction est effectuée, moins grands sont les risques de dégradation de l'échantillon. La conservation doit être faite à une température de 4°C [24].



(a) : Echantillonnage aléatoire simple



(b) : Echantillonnage systématique



(c) : échantillonnage aléatoire stratifié

Figure 1 : Schématisation de différentes méthodes d'échantillonnage

II.2 L'extraction

Etant donné l'ordre de grandeur des concentrations en résidus de pesticides se trouvant dans les eaux naturelles ou destinées à la consommation humaine (de l'ordre du $\mu\text{g/l}$), l'extraction, puis la concentration des échantillons constituent des étapes préalables et essentielles au dosage. Diverses méthodes d'extraction ont été développées, et plusieurs études tendent à améliorer le taux de récupération (appelé encore rendement d'extraction) des pesticides, qui est défini par le rapport de la quantité de pesticide extraite par le procédé sur la quantité initialement présente dans l'échantillon prélevé.

$$R = \text{Masse mesurée d'un ajout de pesticide} / \text{Masse réelle de cet ajout}$$

La détermination des rendements d'extraction se fait par la préparation de solutions d'eaux dopées au pesticide dont on veut déterminer le rendement d'extraction (à des concentrations connues). Après avoir effectué l'extraction, l'analyse quantitative de l'extrait permet de déterminer le rendement.

L'importance donnée à l'amélioration des rendements est due au fait que des taux de récupération élevés sont synonymes d'une bonne répétabilité [1].

L'extraction est toujours suivie d'une concentration de l'échantillon, qui consiste en une évaporation de l'extrait jusqu'à un volume de 0,5 à 1 ml, soit par évaporateur rotatif sous vide, soit dans un bain marie sous un léger jet d'azote gazeux.

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

II.2.1. Extraction liquide-liquide (LLE)

L'extraction liquide-liquide (LLE) représente l'approche classique et la plus ancienne pour l'extraction des pesticides à partir d'échantillons d'eau. Elle consiste en une extraction par un solvant (agitation dans une ampoule à décanter et séparation renouvelées plusieurs fois successivement).

Les solvants utilisés sont très divers et sont utilisés seuls ou en mélanges, selon la polarité des molécules étudiées. Les plus courants sont : l'éther de pétrole, le dichlorométhane, le chloroforme, le benzène, l'hexane, ... le dichlorométhane étant le solvant le plus utilisé en raison de sa capacité à extraire des composés avec un large spectre de polarité, et de son évaporation facile [25].

Les méthodes de l'Environmental Protection Agency (EPA) 8120 [26] et 8140 [27] qui sont une référence internationale, utilisent l'extraction liquide-liquide pour l'analyse respective de 15 organochlorés et 21 organophosphorés.

Cette approche présente cependant des inconvénients :

- Elle n'est pas apte à une automatisation de la procédure analytique ;

- Elle requière de grands volumes de solvants souvent toxiques ;
- Elle est longue;
- Il risque de se produire des émulsions stables, spécialement avec des eaux fortement polluées.

Mais en dépit des inconvénients cités ci-dessus, l'extraction liquide-liquide demeure très utilisée, essentiellement en raison de sa simplicité de mise en œuvre, et de sa fiabilité grâce à l'obtention de taux de récupération élevés (voir tableau 10).

Par ailleurs, **l'extraction liquide-liquide en continu** est recommandée pour les échantillons qui risquent de former des émulsions ou qui posent tout autre problème lors de l'extraction en ampoule à décanter.

L'extraction en continu est effectuée dans des extracteurs en continu, conçus pour l'extraction de larges volumes d'échantillons, avec des solvants plus lourds que l'eau. Les extracteurs sont alimentés par des flacons contenant 500 ml de dichlorométhane avec reflux pendant 18h. L'appareillage permet aussi d'ajuster le pH de l'échantillon d'eau et de rassembler les différentes fractions d'extraits. La LLE en continu est recommandée dans la mesure où c'est une méthode efficace et qui permet une économie de main-d'œuvre mais elle consomme beaucoup de solvant et de temps [13].

La micro extraction liquide-liquide (LLME) a été développée comme une alternative simple pour l'analyse de polluants organiques dans l'eau [28].

Le principe de la (LLME) est l'extraction de grands volumes d'eau par de très petites quantités de solvant et qui peut directement être utilisée pour l'analyse chromatographique sans étape d'évaporation. Ceci est particulièrement utile pour le dosage de composés volatils. Une agitation vigoureuse et une dessiccation par le sulfate de sodium anhydre est nécessaire à l'obtention de taux de récupération convenables [25].

Le tableau 11 présente un exemple de rendements d'extractions par cette méthode ainsi que les limites de détections de 7 pesticides.

Les rendements d'extraction moyens et les déviations standards ont été déterminés à partir de 5 essais. L'extraction a été faite à partir d'échantillons d'eau dopés par 5µg/l de pesticide, avec deux solvants : Dichlorométhane et Methyl tert-butyl éther.

Tableau 10 : Exemples de rendements d'extractions obtenus en utilisant l'extraction liquide- liquide par trois extractions successives au dichlorométhane (60 ml) d'un échantillon d'eau de 1000 .ml [29]. Les déviations standards ont été calculées pour trois essais.

<i>Substance</i>	Rendement d'extraction (%)
Atrazine	83 ± 9
Simazine	92 ± 3
Terbuthylazine	93 ± 7
Cyanazine	70 ± 11
Ametryne	95 ± 4
Desmetryne	86 ± 5
Metribuzine	85 ± 5
Secbumeton	84 ± 7
Terbumeton	82 ± 9
Metamitrone	78 ± 6
Isdoproturon	88 ± 5
Diuron	90 ± 4
Neburon	84 ± 8
Linuron	80 ± 6
Chlortoluron	89 ± 4
Methabenzthiazuron	88 ± 6
Metolachlore	92 ± 10
Metazachlore	88 ± 7
Napropamide	89 ± 5
Flusilazole	96 ± 3
Tebuconazole	92 ± 5
Penconazole	89 ± 5
Hexaconazole	89 ± 3
Triadimenol	85 ± 6
Tridemorph	83 ± 10
Prochloraz	86 ± 11

Tableau 11 : Exemples de rendements d'extractions de 7 pesticides par LLME suivie de chromatographie en phase gazeuse [28].

Pesticide	Dichlorométhane			Methyl tert-butyl éther		
	Taux de récupération (%)	Déviati on standard	Limite de détection (µg/l)	Taux de récupération (%)	Déviati on standard	Limite de détection (µg/l)
Diethyl atrazine	91	8	0,24	108	8	0,2
Simazine	114	8	0,09	97	9	0,07
Atrazine	107	3	0,06	102	4	0,05
Terbumeton	119	8	0,1	95	3	0,1
Terbutylazine	109	5	0,06	98	3	0,05
Metribuzin	105	6	0,15	104	2	0,15
Terbutryn	122	4	0,08	99	2	0,07

II.2.2 Extraction en phase solide (SPE)

L'extraction en phase solide est considérée comme une nouvelle approche pour le prétraitement des échantillons aqueux. Elle offre de nombreux avantages :

- Economie de temps et de solvant;
- Elimination des émulsion;
- Faciliter d'automatisation;
- Coûts réduits.

Lors de l'extraction en phase solide, les pesticides sont retenus sur une phase solide par adsorption, puis desorbés par un petit volume de solvant approprié.

Les étapes fondamentales associées à la SPE comprennent entre autre : le conditionnement de la colonne par rinçage avec le solvant utilisé lors de l'élution, suivi de méthanol et d'eau pour augmenter la reproductibilité des résultats et minimiser les phénomènes de percée. Il n'est pas obligatoire que l'adsorbant sèche avant l'ajout de l'échantillon aqueux [25].

Les avantages de la SPE ne sont pas encore complètement explorés, en ce qui concerne l'extraction des pesticides provenant de toutes les matrices. Néanmoins, la SPE se trouve adaptée aux analyses environnementales et donne de bons résultats. C'est pourquoi actuellement la SPE devient de plus en plus prédominante dans les méthodes analytiques utilisées pour les résidus de pesticides.

L'échantillon est passé à travers la colonne à des débits qui sont en général de l'ordre de 5 à 10 ml/min. Des solvants légers sont utilisés pour l'élution des impuretés; finalement, les composés recherchés sont élués avec des solvants lourds. L'acétate d'éthyle et le dichlorométhane sont les solvants d'élution les plus utilisés pour la SPE [25].

Différents types d'adsorbants et de techniques ont été développés et appliqués. Le tableau 12 résume les principaux types de phases solides utilisées :

Tableau 12 : Principaux types de phases solides utilisés en SPE, pour l'extraction des pesticides [30].

Groupe	Type de phase	Phase	Classification des composés à extraire d'après leur polarité
1	C ₈ C ₁₈ Ph CN	Greffée octyl Greffée octadécyl Greffée phényl Greffée cyano	Composés non polaires à modérément polaires
2	CN Si Diol Florisil NH ₂	Greffée cyano Silice gel Greffée Diol Silicate de Mg Greffée amino	Composés polaires

L'octadécyl non polaire (C₁₈) est l'adsorbant le plus utilisé pour l'analyse des pesticides. Il est utilisé pour l'extraction de composés de différentes classes chimiques et couvrant une large gamme de polarités [25]:

- triazines ainsi que certains de leurs métabolites polaires ;
- les herbicides dérivés de l'urée ;
- les N-méthylcarbamates et leurs métabolites polaires;
- les organochlorés et les organophosphorés;
- les triazoles et les pesticides pyrimidines.

Des méthodes multirésidus incluant un grand nombre de pesticides (supérieur à 128) de différentes classes ont été développées en utilisant le C₁₈ [31].

Un mélange d'adsorbant C₁₈ et de greffée phényl (Ph) dans une seule colonne est aussi utilisé pour les procédés multirésidus, dans le but d'augmenter le pouvoir de rétention et d'élargir la gamme de composés extraits [25].

Le C₁₈ n'est en revanche pas efficace pour l'extraction des composés à polarité très élevée : diméthoate, méthomyl et aldicarbe possèdent des taux de récupération très bas. L'utilisation d'adsorbants plus polaires tels que Ph, cyanopropil (CN) n'a pas donné non plus de résultats satisfaisants [25].

Les composés acides comme les acides phénoxy alcanoïques et les autres herbicides acides ont été extraits avec succès sur le C₁₈ sous des conditions acides (pH<2); l'ajustement du pH de l'eau au dessous du pK des herbicides acides est essentiel pour l'augmentation de la capacité de rétention pour ces composés.

La phase solide C₁₈ apparaît comme inadéquate dans certains cas, particulièrement pour les pesticides à polarité très élevée ou extrêmement non polaires.

Un adsorbant qui constitue une alternative particulièrement efficace est le carbopack B, composé de particules sphériques non poreuses de graphite.

Le volume de l'échantillon à extraire est généralement de 0,5 à 1 l et il peut atteindre 8 à 10 l.

Dans le tableau 13, des exemples de taux de récupérations par SPE de différents pesticides appartenant à différentes classes sont donnés et cela pour trois types d'eaux : eau potable, eau souterraine et eau de rivière.

Une variante de l'extraction en phase solide est la **microextraction en phase solide (SPME)**. Le support solide est dans ce cas une fibre de silice fondue recouverte d'un polymère organique, le tout constituant une sonde rattachée à une microseringue. Cette technique utilisée "on line" à l'avantage de ne pas utiliser de solvant, en dehors de celui de la phase mobile du chromatographe utilisé pour l'analyse[32].

II.2.3 L'extraction en phase supercritique (SFE)

L'utilisation de la SFE pour des applications analytiques est relativement récente. Elle se trouve extrêmement adaptée à l'extraction de pesticides à partir d'échantillons solides, mais elle peut être aussi bien utilisée pour l'extraction de pesticides à partir d'échantillons liquides après avoir préconcentré l'échantillon avec un adsorbant (C₁₈).

Le principe de la méthode consiste en l'utilisation des fluides supercritiques comme solvants d'extraction, ceux-ci étant supercritiques pour une température et une pression données (31,1° C et 72,8 bar pour le CO₂ qui est le plus utilisé).

L'intérêt de l'utilisation des fluides supercritiques réside dans le fait que ces derniers présentent des propriétés intermédiaires entre les liquides et les gaz : d'un point de vue cinétique, la viscosité des fluides supercritiques est de 5 à 20 fois inférieure à celle des liquides, ce qui entraîne des valeurs de coefficients de diffusion des solutés dans les fluides supercritiques plus grandes que celles mesurées dans les liquides. Il s'ensuit une meilleure pénétration des fluides supercritiques [34].

Le tableau 14 donne un exemple d'application de la SFE à différents pesticides et sous différentes conditions.

Tableau 13: Exemples de taux de récupération de 45 pesticides par SPE, dans une eau potable, une eau souterraine et une eau de rivière [25]. Les taux de récupération donnés sont des moyennes calculées pour six essais ; les déviations standards sont également indiquées.

Pesticide	Classe	Taux de récupération (%)					
		Eau potable		Eau souterraine		Eau de rivière	
		25 ^a	250 ^a	50 ^a	500 ^a	200 ^a	2000 ^a
Omethoate	Organophosphoré	97±7	95±4	97±5	97±5	95±6	93±4
Butoxycarboxim	Carbamoyoloxime	95±3	96±3	94±6	95±4	90±4	92±3
Aldicarbe	Carbamoyoloxime	90±7	92±3	89±6	92±4	92±8	92±5
Oxamyl	Carbamoyoloxime	96±5	97±3	94±6	94±3	93±5	93±4
Demeton sulfoxide	Organophosphoré	97±4	98±3	97±5	96±4	98±4	99±4
Methomyl	Carbamate	95±5	97±4	93±4	94±3	96±5	97±3
Demeton sulfone	Organophosphoré	95±5	98±3	97±4	98±3	103±6	99±4
Monocrotophos	Organophosphoré	97±3	98±2	99±4	98±3	100±4	99±3
Trichlorfon	Organophosphoré	98±8	98±3	96±6	95±4	99±5	98±3
Dimethoate	Organophosphoré	94±5	97±3	93±4	96±3	95±6	97±4
Chloridazon	Pyridazinone	84±6	95±3	85±5	94±3	92±4	98±3
Carbendazim	Imidazole	76±6	82±6	78±5	81±5	81±6	83±4
Butocarboxim	Carbamate	94±4	96±3	94±5	96±4	95±4	95±4
Aldicarbe	Carbamate	95±5	95±4	94±5	94±3	96±5	97±3
Carbetamide	Triazine	98±3	96±4	97±3	97±3	97±5	99±4
Cyanazine	Carbamate	99±3	102±3	98±4	100±2	101±3	99±3
Propoxur	Carbamate	97±4	98±4	101±4	98±2	96±3	98±4
Carbofuran	Carbamate	92±5	95±3	91±4	94±4	92±5	91±3
Simazine	Phenlyurea	97±3	98±2	99±3	102±3	95±5	97±3
Carbaryl	Phenylurea	94±5	97±3	96±6	96±4	93±4	95±4
Ethiofencar	Phenylurea	81±8	82±6	81±7	81±6	80±6	82±7
Pirimicarbe	organophosphoré	98±3	100±3	99±4	98±3	97±3	99±3
Monolinuron	Triazine	93±5	95±3	93±4	94±3	90±4	98±2
Chlortoluron	Carbamate	93±3	95±4	92±4	93±2	95±4	93±5
Atrazine	Phenlyurea	102±3	99±3	98±3	100±3	99±3	99±3
Metazachlor	Anilide	98±4	97±3	99±4	99±3	98±4	91±3
Isoproturon	organophosphoré	93±5	92±4	94±5	95±4	94±4	93±5
Methabenzthiazuron	Benzamide	82±6	90±4	85±4	91±4	92±5	94±3
Diuron	Thiocarbante	92±3	93±3	93±5	94±5	91±3	92±3
Azinphos- methyl	Organophosphoré	102±4	99±3	103±4	98±3	98±3	99±2
Terbutylazine	Triazine	100±3	99±2	98±3	101±3	101±3	99±3
Mercaptodimethur	Carbamate	98±4	98±2	96±4	96±3	98±3	97±4
Linuron	Phenylurea	92±5	93±4	92±5	95±3	94±4	92±3
Propanil	Anilide	103±3	98±3	100±4	97±3	96±3	100±3
Malathion	Organophosphoré	99±4	98±4	101±5	99±3	100±2	99±2
Pryzamide	Benzamide	97±3	97±2	103±3	97±3	99±2	98±3
Molinate	Thiocarbamate	93±5	96±3	92±4	96±4	94±4	97±3
Ethoprophos	Organophosphoré	98±4	97±3	100±4	98±3	96±3	98±2
Metolachlor	Acetanilide	98±4	99±3	97±5	99±3	99±3	98±3
Neburon	Phenylurea	92±5	94±4	93±5	94±3	93±4	92±4
Propiconazole	Triazole	94±4	96±3	95±5	96±4	95±4	94±3
Diazinon	Organophosphoré	102±3	100±3	103±4	100±3	102±3	100±2
Phoxim	Organophosphoré	97±3	96±4	97±5	100±2	98±3	99±4
Pirimiphos- methyl	Organophosphoré	98±3	99±2	97±4	98±3	99±3	98±3
Prochloraz	Imidazole	98±4	97±3	98±3	98±3	99±3	98±3

^a Concentration initiale (ng/l).

Tableau 14 : Exemples d'application de la SFE à l'extraction des pesticides dans l'eau [35].

Pesticides analysés	Prétraitement	Conditions opératoires de la SFE	Taux de récupération
Lindane, dieldrine, aldrine	Préconcentration sur du C ₁₈	CO ₂ ; 50°C , 135 bar	Aldrine : 98,1% Dieldrine : 72% Lindane : 91,4%
α-HCH, β-HCH heptachlore, heptachlore epoxide, α-chlordane, β-chlordane, endosulfan, dieldrine, endrine, methoxychlore, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4' - DDT	Préconcentration sur du C ₁₈	CO ₂ ; 60°C, 400 bar	>70%
Dichlorvos, diazinon, malathion	Préconcentration sur du C ₁₈	CO ₂ + 0,3 ml méthanol, 50°C, 350 bar	Dichlorvos : 95,6 % Diazinon : 93% Malathion : 84,6%
Fenitrothion, fenamiphos, parathion	Cryo - concentration	CO ₂ , 50°C , 200 bar	Environ 100%
Atrazine, simazine	Cryo - concentration	CO ₂ , 50°C, 200 bar	Environ 100%

II.3 La purification

Cette étape de préanalyse sert à éliminer les matières organiques autres que les résidus de pesticides, qui risquent de poser des problèmes d'interférences et de créer des confusions lors de l'analyse chromatographique.

Pour les eaux naturelles non fortement polluées et les eaux destinées à la consommation humaine, la purification n'est pas systématiquement pratiquée; elle l'est obligatoirement pour les eaux fortement polluées et les effluents industriels [22].

La purification se fait par adsorption des molécules gênantes par un adsorbant approprié. Les adsorbants les plus utilisés sont : la silice (silicagel) , l'alumine activée et le florasil (silicate de magnésium), ce dernier étant le plus utilisé; il nécessite de grandes précautions, tant pour sa conservation (fort pouvoir adsorbant) que pour la préparation de la colonne dans laquelle il peut être utilisé sous différents états (anhydre et activé à haute température, ou désactivé à 5% d'eau). La bonne marche de la purification dépend de l'homogénéité des zones d'activation dans la colonne[13].

L'élution des produits adsorbés est réalisée ensuite en plusieurs étapes, par des solvants de polarités croissantes. Les auteurs relevés citent des solvants variables selon l'état du florasil et les produits recherchés :

- Ainsi dans le cadre d'une recherche conjointe des organophosphorés et des organochlorés, Mestres [36] conseille 3 éluations successives avec de l'éther de pétrole purifié, puis avec un mélange éther de pétrole / éther sulfurique; les organophosphorés sont dans les derniers éluats (Voir tableau 15).
- La norme AFNOR (Association Française de Normalisation) pour le dosage des organophosphorés dans les eaux résiduaires, prévoit deux éluations sur florasil désactivé, d'abord par un mélange éther de pétrole/ éther sulfurique, ensuite par l'éther de pétrole seul [13].
- Pour les effluents industriels, l'EPA conseille 4 éluations sur florasil également avec des mélanges variables éther / éther de pétrole[13].
- Pour l'analyse d'un mélange comprenant 42 halogénés et 38 phosphorés, Thomson et al [37] effectuent 4 éluations sur colonne de silicagel avec de l'hexane, un mélange benzène/hexane, puis acétonitrile/benzène, et acétone/chlorure de méthylène.
- Pour la purification de différentes classes de pesticides, Ambrus et al [38] utilisent une colonne de 10 mm de diamètre remplie de florasil désactivée, après avoir conditionné la colonne avec 15 ml d'hexane et avoir passé l'extrait à travers la colonne; l'élution est effectuée en utilisant les solvants suivants :

- 1/ 40 ml de n-hexane
- 2/ 16 ml n-hexane-benzène (4+6)
- 3/ 16 ml benzène
- 4/ 20 ml de benzène- éthyl acetate (1+1)
- 5/ 50 ml d'éthyl acétate

A l'issue de la phase de purification, les matières organiques gênantes ne sont donc plus présentes, et les pesticides sont répartis entre les différents éluats. Leur identification peut se faire ultérieurement.

Dans le cas où la séparation sur florisol se révèle inefficace, certains auteurs préconisent une purification par la méthode du "double partage" entre deux solvants, par mélange et décantation successives des pesticides recherchés:

Mestres [31] a obtenu un rendement de 99 à 100% sur le diazinon, le malathion, le thimet, le prathion, le parathion-méthyl, en effectuant un partage entre l'extrait initial en solution dans l'hexane et une solution à 80% d'acétonitrile dans l'eau. Les produits passent en milieu acétonitrile (par 4 agitations successives) ; la solution est évaporée, puis reprise à l'hexane.

Tableau 15 : Pourcentage de récupération de 38 organophosphorés (dont quelques métabolites) lors de la purification sur florasil [36].

Composé	Concentration (ppm)	Taux de récupération (%)					
		Extraction seule	Purification				Total
			I ^a	II ^a	III ^a	IV ^a	
Azinphos Méthyl	320	78	-	-	88	-	88
Carbophention	48	99	-	93	-	-	93
Carbophenoxon	80	94	-	-	-	-	0
Chlorpyrifos	4	99	-	87	-	-	87
Crufomate	90	80	-	-	-	58	58
DEF	24	102	-	-	90	-	90
Diazinon	20	108	-	-	104	-	104
Diazoxon	10	92	-	-	-	72	72
Dichlorfenthion	1.6	102	-	102	-	-	102
Dicrotophos	120	17	-	-	-	15	15
Dimethoate	24	40	-	-	-	60	60
Dioxathion	28	103	-	72	17	-	89
Disulfoton	2,6	92	-	-	-	-	0
EPN	60	99	-	96	-	-	96
Ethion	20	100	-	94	-	-	94
Ethoprop	2	97	-	-	96	-	96
Fenithrothion	12	99	-	84	-	-	84
Fenthion	12	93	-	76	-	-	76
Fonofos	20	98	-	78	-	-	78
Leptophos	200	107	-	91	-	-	91
Malaoxon	80	104	-	-	-	50	50
Malathion	4	100	-	-	78	-	78
Methamidophos	200	5	-	-	-	-	0
Mevinphos	6	69	-	-	32	33	65
Monocrotophos	72	0	-	-	-	-	0
Naled	56	92	-	-	45	-	45
Oxydemeton Methyl	300	67	-	-	-	-	0
Paraoxon éthyl	40	99	-	-	90	-	90
Paraoxon methyl	36	98	-	-	93	-	93
Parathion éthyl	16	101	-	99	-	-	99
Parathion methyl	16	99	-	93	-	-	93
Phencapthon	60	99	-	98	-	-	98
Phorate	1,3	98	-	56	-	-	56
Phosolane	400	102	-	91	-	-	91
Phosmet	220	82	-	-	85	-	85
Phosphamidon	80	43	-	-	-	43	43
Ronnel	4	100	-	96	-	-	96
Ronnoxon	120	99	-	-	92	-	92

a : fractions d'éluats

II.4 L'analyse chromatographique

Pour l'analyse de routine des pesticides et en particulier des résidus de pesticides, les méthodes chromatographiques sont de loin les plus utilisées et les plus performantes.

Les méthodes multirésidus sont en général préférées pour inclure le maximum de pesticides possibles dans une seule analyse. Ceci fait que l'analyse d'un grand nombre de pesticides, bien que coûteuse, reste d'un rapport coût/efficacité très intéressant. La chromatographie en phase gazeuse (GC) a été prédominante ces dernières décennies en raison de la puissance de séparation des colonnes capillaires et du choix possible de différents détecteurs de grandes sensibilités.

L'introduction de la GC couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) ou GC-MS/MS de routine, suivie d'identification automatique (comparaison complète du spectre avec ceux d'une banque de données) et de quantification a beaucoup amélioré les performances des méthodes GC multirésidus, non seulement, en raison de l'immensité de son champ d'application, mais aussi en raison de la qualité des données produites [39].

L'introduction récente dans l'agriculture d'un nombre toujours croissant de pesticides polaires et/ou thermolabiles a fait que la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) est devenue à présent de plus en plus utilisée.

Comme pour la GC-MS la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) est en train de devenir une méthode de choix, spécialement pour les pesticides non identifiables par GC (sans dérivation), la diminution des prix ainsi que l'utilisation facile du logiciel qui gère le système sont d'autres arguments en faveur d'un tel choix. Les temps d'analyse sont de plus très courts.

II.4.1 Principe

C'est une méthode physique de séparation des composants d'un mélange. Les séparations sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe dite phase stationnaire, l'autre en mouvement dite phase mobile. De la sorte, l'opération de partage des espèces à séparer entre les deux phases se trouve répétée automatiquement un très grand nombre de fois pour chaque espèce entre deux phases. Alors que la phase mobile tend à entraîner les espèces à séparer dans son mouvement, la phase stationnaire tend à les retarder, d'autant plus fortement que les interactions mises en jeu sont plus intenses, nombreuses et plus énergétiques; il en résulte que les analytes ont, pour la plupart, des vitesses de déplacement différentes et inférieures à celles de la phase mobile, d'où la notion de rétention et la possibilité de séparation. Couplée à un système de détection en continu au sein d'un chromatographe, un tel système de séparation permet des analyses fines d'une grande qualité dans la mesure où les différents constituants des mélanges sont séparés avant d'être déterminés quantitativement[40].

Suivant l'état physique de la phase mobile, on distingue :

- **la chromatographie en phase gazeuse (GC)** : la phase mobile est un gaz, dit gaz vecteur, et les solutés sont introduits sur la colonne directement s'il s'agit d'un échantillon gazeux ou après volatilisation dans la chambre d'injection chauffée s'il s'agit d'un échantillon liquide (éventuellement après dilution dans un solvant adéquat);
- **la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)** : la phase mobile est constituée d'un solvant liquide pur ou le plus souvent d'un mélange plus ou moins complexe de solvants liquides de grande pureté; elle est introduite sur la colonne à débit constant par un système de pompage.

On note également l'utilisation récente de la chromatographie en phase supercritique où la phase mobile est un fluide à l'état supercritique (état intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux), généralement le CO₂.

La méthode utilisée dans la partie expérimentale pour l'analyse étant la chromatographie en phase gazeuse, nous la décrivons dans ce qui suit :

II.4.2 Appareillage

La figure 2 représente le schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.

a) Four :

Le four des chromatographes est à bain d'air, pourvu de résistances chauffantes et d'un système de ventilation et de brassage pour l'homogénéisation de la température. La régulation de cette dernière est assurée à l'aide d'un régulateur électronique, par l'intermédiaire d'un couple thermoélectrique, ou d'une sonde équivalente, autour duquel la variation n'excède pas $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$, pour un intervalle de températures allant de la température ambiante à 500°C.

Au lieu de maintenir la température constante dans l'enceinte, on peut l'astreindre à suivre une loi de variation donnée, qui comporte souvent des paliers à température constante encadrant une ou plusieurs montées généralement linéaires. On parle alors de **chromatographie à programmation de température**. Pour l'analyse multirésidus de pesticides, l'analyse se fait généralement en programmation de température, afin de diminuer le temps de l'analyse, étant donné la variété de molécules à analyser.

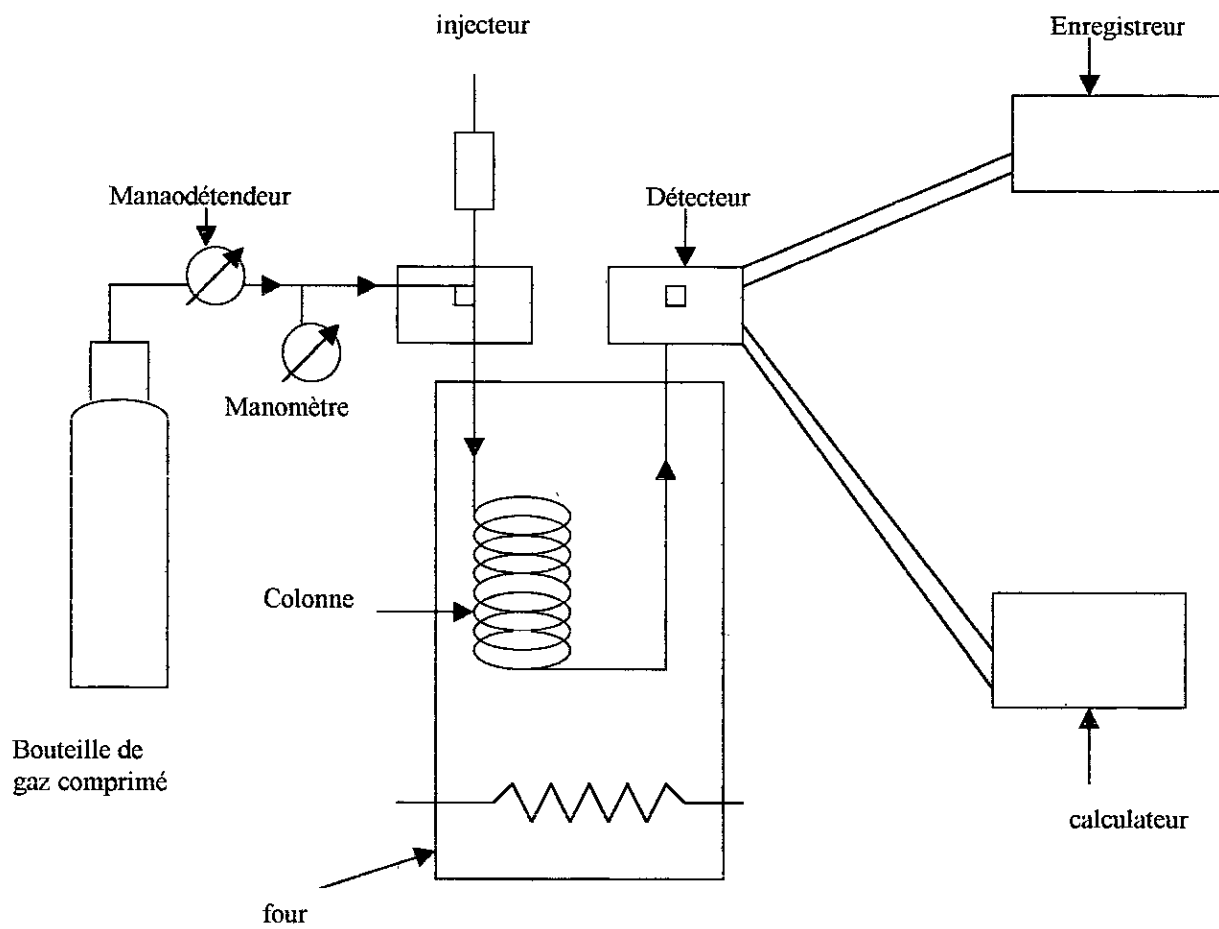


Figure 2 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse [41].

b) Alimentation en gaz vecteur

Les gaz vecteurs les plus utilisés sont l'hélium, l'azote et l'hydrogène. Ils sont prélevés dans une bouteille sous pression contenant un produit de pureté connue. Un manodétendeur permet d'obtenir la pression d'entrée recherchée.

Pour l'analyse de traces de pesticides, il est indispensable de sécher le gaz vecteur, en le faisant traverser une petite colonne de tamis moléculaire, et de le purifier des hydrocarbures grâce à une colonne de charbon actif, cela pour éliminer les interférences. Ces colonnes doivent être régénérées périodiquement [41].

c) Systèmes d'injection

Une condition demandée à la chambre d'injection est d'avoir un volume interne aussi petit que possible, pour limiter les volumes morts de l'appareil. Pour assurer la vaporisation instantanée de l'échantillon, l'injecteur est habituellement maintenu à une température d'au moins 30° C plus élevée que celle du four contenant la colonne.

Les seringues utilisées pour l'injection ont des capacités variant de 0,5 à 10 µl. Le nettoyage des seringues avec un solvant volatil entre chaque injection doit être effectué de manière systématique[41].

A l'heure actuelle, la majorité des laboratoires sont équipés de passeurs d'échantillons automatiques, qui effectuent toutes les opérations successives : prélèvement de l'échantillon, injection, nettoyage de la seringue,... ceci dans le but d'améliorer la reproductibilité de l'injection.

d) Détection

La fonction du détecteur consiste à repérer les effluents sortant à tour de rôle de la colonne. Les détecteurs sont dits universels ou spécifiques selon qu'ils donnent une réponse pour toutes les molécules éluées par la colonne ou pour une ou plusieurs familles de produits bien déterminés. La spécificité d'un détecteur peut être d'un très grand apport lors de l'analyse de traces de pesticides.

d-1) Détecteurs universels

Détecteur à conductivité thermique(Catharomètre)

Il est fondé sur une comparaison continue entre le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur pur et le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur chargé de molécules du soluté [41]. C'est un appareil simple et robuste mais relativement peu sensible, donc peu utilisé pour l'analyse de traces de pesticides.

Détecteur à ionisation de flamme (FID)

C'est un détecteur beaucoup plus sensible que le catharomètre, ce qui permet son utilisation pour l'analyse de traces. Son principe consiste à brûler dans une flamme d'hydrogène l'effluent apporté par le gaz vecteur. Sous l'effet d'un champ électrostatique, il

se forme des ions carbonés de charge positive qui sont précipités sur une électrode où ils créent un courant d'ionisation qui est amplifié[41].

d-2) Détecteurs spécifiques

Détecteur à capture d'électrons (ECD)

Il est largement utilisé pour l'analyse des résidus de pesticides, en raison de sa très grande sensibilité à l'égard des composés électronégatifs : dérivés halogénés (Pesticides organochlorés) , dérivés nitrés (Triazines).

Ce détecteur est muni d'une source d'électrons libres telle que le tritium ou plus souvent le ^{63}Ni . Le passage de substances ayant une affinité pour les électrons libres produit des ions qui sont recueillis par une électrode et forment un courant d'ionisation, qui est amplifié [41].

Détecteur thermo-ionique (NPD)

Caractérisé par une très grande sensibilité et une spécificité aux composés azotés et phosphorés, il est largement utilisé pour l'analyse de traces de triazines ainsi que pour les pesticides organophosphorés .

Comme pour le détecteur à ionisation de flamme, il y a combustion de l'effluent dans une flamme d'hydrogène, mais à très faible débit de celui-ci pour que la flamme soit très froide. Ainsi les hydrocarbures ne s'ionisent pratiquement pas. Mais la flamme est entretenue par chauffage électrique d'une pastille de sel alcalin (césium ou rubidium), qui libère des électrons susceptibles d'entrer en réaction avec des composés azotés ou phosphorés. Puis les ions formés sont collectés et le courant d'ionisation formé est amplifié [41].

Détecteur à photométrie de flamme (FPD)

Il filtre à travers des fenêtres spéciales, la lumière produite par la combustion du soluté dans une flamme air - hydrogène riche en ce dernier. Un tube photomultiplicateur permet de mesurer l'intensité de la lumière transmise, qui est proportionnelle à la quantité d'espèces brûlées par unité de temps[41].

Ce type de détecteur présente une grande sensibilité pour les composés phosphorés et donc pour les pesticides organophosphorés.

d-3) Limites de détections des résidus de pesticides dans l'eau lors du dosage par GC

Les limites de détections des pesticides dosés dépendent aussi bien du détecteur utilisé que du pesticide étudié.

La limite de détection est définie comme la concentration minimale d'échantillon qui, traversant la cellule de détection, conduit à un signal égal à deux fois la valeur du bruit de fond, ce dernier étant défini comme la variation du signal de sortie d'un détecteur que l'on ne saurait attribuer au passage dans la cellule du soluté lui-même [30].

Les tableaux 16 et 17, présentent les limites de détection de deux groupes de pesticides. Le premier groupe étant dosé par GC-ECD (tableau 17), tandis que pour le deuxième la méthode utilisée est la GC-FPD(tableau 18).

Tableau 16 : Limites de détection de divers pesticides par GC-ECD [42].

Pesticides	Limite de détection (ng/l)
Trifluralin	3
Lindane	1
Triallate	4
Alachlor	10
Captan	8
Folpet	20
O,p' – DDE	2
P,p' – DDE	2
Oxyfluoren	1
o,p' – DDT	2
p,p'-DDT	2
Bromopropylate	3
Dicofol	2
Tétradifon	2
Deltaméthrine	5

Tableau 17 : Limites de détection de divers pesticides organophosphorés par GC-FPD [42].

Pesticides	Limites de détections (ng/l)
Diméthoate	37
Fonofos	7
Diazinon	6
Fenitrothion	6
Malathion	8
Fenthion	27
Chlorpyriphos	7
Methidathion	12
Phosnet	33
Azinphos-méthyl	21
Phosalone	8

e) La colonne chromatographique

C'est le cœur du système chromatographique où se produit la migration différentielle des solutés, conduisant à leur séparation. On distingue les colonnes à remplissage et les colonnes capillaires. A l'heure actuelle, pour l'analyse de résidus de pesticides, les colonnes capillaires se sont imposées, pour leur très grande puissance de séparation, et pour la réduction significative des temps d'analyse.

Le tableau 18 présente les références des principales phases stationnaires utilisés en GC pour l'analyse des pesticides.

Tableau 18 : Principales phases stationnaires utilisées en GC pour les pesticides [43].

Composition	Références commerciales	Polarité
Polydiméthylsiloxane	HP-1, HP-1MS, DB-1, BP-1, SPB-1, GB-1, CP-SIL 5, RSL-150, Rtx-1, OV-1, SE-30	Non polaire
(5%)-diphenyl-(95%)-diméthylpolysiloxane	HP-5, HP-5 MS, DB-5, DB-5MS, DB-ht, SPB-5, XTI-5	Non polaire
(5%)-diphényl-(95%) diméthylsiloxane copolymère	HP-5 Trace Analysis, MTx-5, SPB-5, GC-5, CP-SIL, 8CB/MS, RSL-200, OV-5, SE-54, SE-52, Rtx-5, Rtx 5MS, PTE-5 MDN-5/S, BPX-5, BP-5	
(6%) cyanopropylphenyl – (94%) diméthylsiloxane copolymère	HP-35, DB-35, Rtx-35, SPB-35, AT-35.	Intermédiaire
(14%)-cyanopropyl-phenyl- (86%) diméthylsiloxane copolymère	HP-1701, DB-1701, Rtx-1701, SPB-7, SPB-1701, BP-10, OV-1701, CP SIL 24 CB.	Intermédiaire
(50%)- diphényl – (50%)- méthylsiloxane copolymère	HP-50+, DB-17, DB-17ht, 007-17, OV-17, SPB-50, SP2250, Rtx-50, CP-SIL 19, RSL 300, BPX-200	Intermédiaire
(50%)-trifluoropropyl-(50%)-méthylsiloxane	HP-210, DB-210, Rtx-200	polaire

II.4.3 Couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse.

Le principe de la spectrométrie de masse consiste en un bombardement dans un vide poussé des molécules d'un composé par un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel. Les molécules ainsi bombardées sont fragmentées en ions; chacun des ions possédant un rapport masse/charge (m/e) bien déterminé qui est caractéristique du composé étudié.

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse est une méthode puissante qui permet d'augmenter la sensibilité et la certitude de l'identification, pour l'analyse multirésidus des pesticides; elle est utilisée aussi bien comme une méthode confirmative pour des résultats obtenus par GC-ECD ou GC-NPD que comme une méthode primaire d'identification. Trois modes de spectrométrie de masse sont utilisés : impact électronique (EI), ionisation chimique positive (PCI) et ionisation chimique négative (NCI). La GC-MS en mode EI est couramment utilisée pour l'analyse de différentes classes de pesticides. Les modes NCI et PCI sont des alternatives efficaces permettant une meilleure sélectivité et/ou sensibilité que le mode EI [25]. Une autre méthode dite GC-MS-MS consiste à coupler la chromatographie en phase gazeuse à deux spectromètres de masse en tandem; elle est utilisée lors de la présence de nombreuses interférences.

II.4.4 Grandeurs de rétention :

Elles sont résumées sur la figure 3.

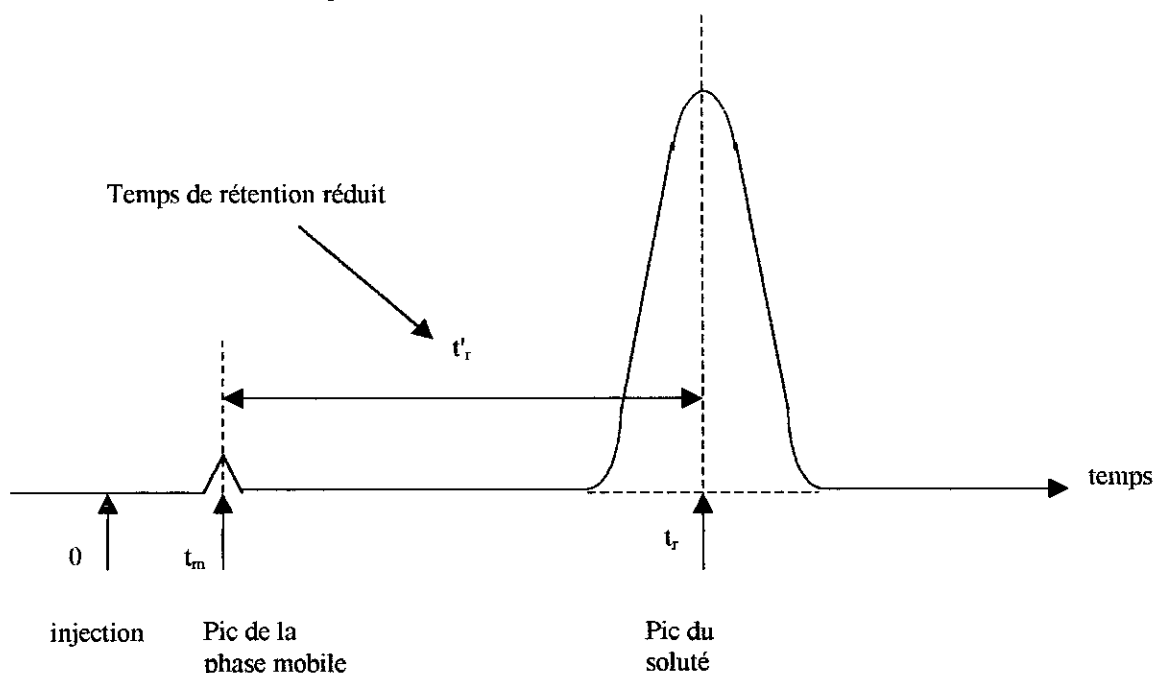


Figure 3 : Grandeurs de rétention en chromatographie.

II.4.5 Analyse qualitative et quantitative

L'identification ou l'analyse qualitative d'une solution complexe se fait par la méthode des empreintes digitales, c'est à dire que sans avoir besoin d'identifier chaque pic d'un chromatogramme, on injecte les étalons correspondants aux substances recherchées. A chaque étalon est donc associé un temps de rétention donné pour des conditions opératoires données. L'injection de la solution inconnue permet par comparaison des temps de rétention des pics obtenus de confirmer ou d'infirmer la présence d'une substance donnée.

Une fois identifiés le ou les solutés présentant un intérêt dans le chromatogramme, l'analyse quantitative peut être effectuée grâce à la relation :

$$C_i = k_i A_i$$

qui relie la concentration C du soluté i injecté, à l'aire du pic A représentant ce soluté. Il est donc nécessaire de mesurer les aires des pics et de déterminer, pour chaque soluté, le coefficient de proportionnalité k_i .

La mesure de l'aire du pic s'effectue actuellement automatiquement par un intégrateur électronique.

La détermination des coefficients de proportionnalité se fait par étalonnage interne ou externe.

a) Etalonnage externe

Dans ce cas, on injecte le composé à quantifier à différentes concentrations, on porte les valeurs du signal obtenu (aires des pics) en fonction des concentrations des solutions d'étalonnage. On obtient alors la droite d'étalonnage d'équation :

$$A = aC + b$$

Avec

A: aires des pics

a : pente de la droite d'étalonnage

C: concentration de la solution d'étalonnage

b : intersection de la droite d'étalonnage avec l'axe des ordonnées

b) Etalonnage interne

Dans ce cas, on injecte dans la solution étalon en plus du ou des composés recherchés un composé dit étalon interne, et l'on détermine le rapport :

$$K = (A/A_e)/(C/C_e)$$

Avec :

A : aire du composé à quantifier

A_e : aire de l'étalon interne

C : concentration du composé à quantifier

C_e : concentration de l'étalon interne

L'étalon interne est ensuite injecté dans l'échantillon à analyser à une concentration donnée, la concentration du composé à quantifier est obtenu grâce au rapport k calculer dans la solution d'étalonnage.

L'étalon interne doit être choisi de façon à ce qu'il ne soit confondu avec aucun pic du chromatogramme, tout en ayant un temps de rétention proche de ceux des composés à quantifier.

I PRELEVEMENTS DES ECHANTLLONS

I-1 Choix des lieux de prélèvements.

Les lieux les plus exposés à la contamination des eaux par les pesticides sont ceux proches des zones où il y a des activités agricoles.

Dans le cadre du présent travail notre choix s'est porté sur 3 lieux de prélèvements : un forage situé au niveau de la pépinière d'El Alia (El Harrach), des puits situés au niveau de l'Institut Technique des Cultures Maraîchères et Industrielles (ITCMI) de Staouéli et l'eau du robinet au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique. Dans ce qui suit nous les présentons.

I.1.1- Pépinière d'El Alia

La pépinière d'El Alia (Etablissement de Développement des Espaces Verts d'Alger : EPIC EDEVAL) est un établissement publique a caractère commercial, et dont l'activité principale consiste en l'approvisionnement du gouvernorat du Grand Alger en plantes ornementales. Elle utilise donc des pesticides pour le traitement de ces plantes, et les risques de contamination de la nappe phréatique qui se trouve au dessous, sont une préoccupation pour les responsables de cette pépinière.

L'intérêt du choix de ce lieu de prélèvement se trouve renforcé par le fait qu'en plus de l'usage fait de l'eau de forage pour l'irrigation, celle-ci est également utilisée pour l'alimentation en eau potable, par camions citernes, de la résidence universitaire BOURAOUI d'El Harrach.

Notre enquête sur site nous a permis de constater que les traitements effectués sont à caractère curatif; les quantités de pesticides appliquées sont modérées. Cependant les informations que nous avons obtenues ne concernent que ces dernières années; aucune information relative aux traitements appliqués auparavant, notamment en ce qui concerne les pesticides organochlorés, n'a pu être obtenue.

Le tableau 19 présente les principaux pesticides utilisés au niveau de la pépinière. On remarque l'utilisation prédominante des insecticides, ce qui constitue une tendance générale en Algérie.

Tableau 19 : Les principaux pesticides utilisés au niveau de la pépinière d'El Alia.

Préparation commerciale	Matière active	Famille chimique	classe
Bayfidan	Triadimenol	Triazole	Fongicide
Confidor	Imidaclopride	Dérivés des chloronicotiniles	Insecticide
Décis	Deltaméthrine	Pyréthriinoïdes	Insecticide
Dursban	Chlorpyriphos	Organophosphorés	Insecticide
Karaté	Lambda-Cyhalothrine	Pyréthriinoïdes	Insecticide
Lannate	Méthomyl	Carbamates	Insecticide
Methyl Paratox	Prathion-Méthyl	Organophosphorés	Insecticide
Reldan	Chlorpyriphos-Méthyl	Organophosphorés	Insecticide
Roundup	Glyphosate	Organophosphorés	Herbicide
Ultracide	Méthidathion	Organophosphorés	Insecticide

I.1.2- Institut Technique des Cultures Maraîchères et Industrielles (ITCMI) de Staouéli

L'ITCMI est un institut chargé d'effectuer des études dans le domaine des cultures maraîchères, dans le but d'augmenter les rendements de production. Contrairement à la pépinière, des traitements aux pesticides sont effectués systématiquement et de manière intensive et les risques de contamination des eaux de puits sont donc élevés, d'autant plus que cet institut fonctionne depuis 1972 .

Des prélèvements ont été effectués au niveau des puits se situant en plein champ de cultures. L'eau des puits est utilisée principalement pour l'irrigation, mais nous avons noté également son utilisation comme eau potable notamment par des employés habitant sur le site.

Le tableau 20 présente les pesticides les plus utilisés au niveau de l'ITCMI. Comme pour la pépinière ces informations ne concernent que ces dernière années.

Tableau 20 : Principaux pesticides utilisés au niveau de l'ITCML.

Préparation commerciale	Matière active	Famille chimique	Classe
Appolo	Clofentzine	Tétrazines	Acaricide
Cymbuche	Cyperméthrine	Pyréthroïdes	Insecticide
Danitol	Fenprothrine	Pyréthroïdes	Insecticide
Décis	Deltaméthrine	Pyréthroïde	Insecticide
Karaté	Lambda – Cyhalothrine	Pyréthroïdes	Insecticide
Lannate	Méthomyl	Carbamates	Insecticide
Mitak	Amitraze	Formanides	Insecticide
Omite	Propargite	Sulfonates	Acaricide
Pirimor	Pyrimicarbe	Carbamates	Insecticide
Zolone	Phosalone	Organophosphorés	Insecticide

I.1.3 – Eau du robinet

L'eau du robinet au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique provient du barrage de Keddara. Celui-ci se trouve dans une région qui n'est pas à caractère agricole, mais il est alimenté par le barrage de Beni-Amrane qui se situe dans une région où une activité agricole est pratiquée.

Un autre mode de pollution possible de l'eau du barrage, par les pesticides, est atmosphérique, notamment pour les pesticides organochlorés, très persistants et donc susceptibles de s'accumuler à des teneurs qui peuvent être élevées. Les pesticides peuvent être ensuite entraînés par les précipitations, vers les eaux de surface même situées loin des régions agricoles.

Les eaux de barrage subissent toujours un traitement en vue de leur potabilisation, mais le traitement classique d'une eau potable ne prévoit pas l'élimination des pesticides. Il est donc nécessaire et important de contrôler l'éventuelle présence de certains de leurs résidus, dans l'eau utilisée par les consommateurs.

I.2 Modes de prélèvements

Tous les échantillons ont été prélevés dans des flacons en verre brun d'un litre, munis de bouchons en Téflon. Les extractions ont été effectuées au maximum dans les 24 heures suivant le prélèvement.

Dans notre cas, les lieux de prélèvement étaient préalablement ciblés, l'échantillonnage n'était donc pas à caractère aléatoire. Pour les eaux souterraines (eau de puits ITCMI et eau de forage de la pépinière), l'eau est aspirée à la surface à l'aide de pompes ; les échantillons ont donc été prélevés à partir de conduites alimentées par ces pompes.

Les prélèvements ont été effectués à des moments où la température ambiante n'était pas trop élevée, pour éviter une dégradation éventuelle des échantillons ; ces derniers ont été transportés immédiatement après au laboratoire où ils ont été placés dans une glacière en attendant l'extraction.

Les extraits ont ensuite été conservés dans une glacière également.

II CHOIX DES PESTICIDES A RECHERCHER

Il est impossible, sur un échantillon d'eau donné, de rechercher les résidus de tous les pesticides. On se limite en générale à ceux qui sont les plus susceptibles de s'y retrouver, et aux plus dangereux.

De plus, le choix des pesticides à rechercher se fait en fonction de la disponibilité des standards pour l'analyse. C'est ainsi que nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail à deux classes de pesticides : les organochlorés et les organophosphorés. Les premiers, bien qu'interdits à présent en Algérie, sont connus pour être très persistants dans l'environnement.

II.1 Pesticides organochlorés

1 Le DDT

Le DDT se présente sous la forme de deux isomères : 2,4 – DDT et 4,4 – DDT; le principal produit de dégradation est le DDE (2,4 – DDE et 4,4 – DDE).

Les noms complets de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) de ces différents composés sont :

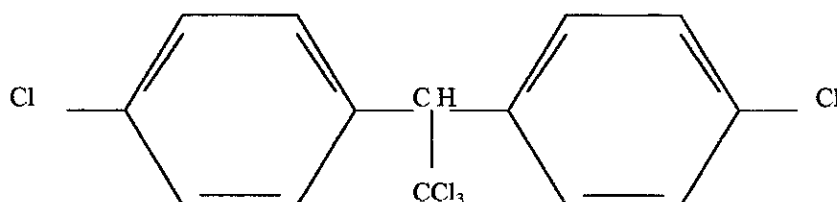
4,4-DDT : 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl) éthane.

2,4-DDT : 1,1,1-trichloro-2-(2-chlorophényl),2-(4-chlorophényl) éthane.

4,4-DDE : 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophényl) éthane.

2,4-DDE : 1,1-dichloro-2-(2-chlorophényl),2-(4-chlorophényl) éthane .

La formule développée du 4,4 – DDT est :



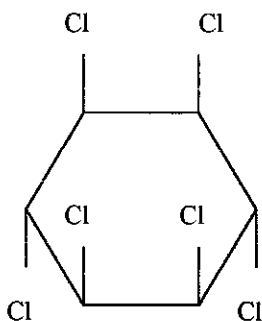
Le DDT est un poison touchant le système nerveux, en affectant la balance de sodium des membranes nerveuses. En raison de ses propriétés lipophiles, il tend à s'accumuler dans la chaîne alimentaire et dans l'environnement. Sa solubilité dans l'eau est de 2 mg/L à 25°C.

Le DDT et ses produits de dégradation sont considérés comme des polluants majeurs de l'environnement. Les DL_{50} par ingestion du DDT sont de 113-118 mg/kg pour le rat, de 150-300 mg/kg pour la souris et de 300 mg/kg pour le lapin.

2. Le lindane

Le lindane est l'isomère gamma de l'hexachlorocyclohexane (son nom IUPAC est : 1,2,3,4,5,6- γ -hexachlorocyclohexane).

La formule développée du lindane est :

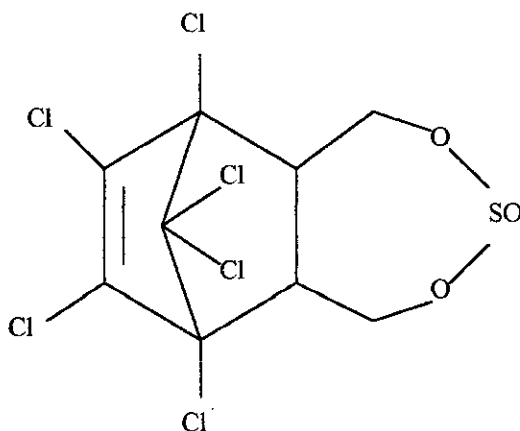


Le lindane est extrêmement stable à la lumière et à la chaleur, il est donc très persistant dans l'environnement. Sa solubilité dans l'eau est de 7,3 mg/L à 25°C. Sa DL_{50} par ingestion est de 88-270 mg/kg pour le rat et 59-246 mg/kg pour la souris.

3- L'endosulfan

L'endosulfan est un mélange de deux isomères : α -endosulfan et β -endosulfan. Le nom IUPAC complet est : (1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylene= bisméthylène) sulfite.

La formule développée de l'endosulfan est :

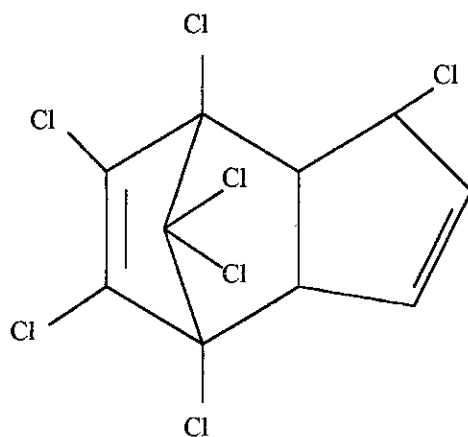


Les solubilités respectives de l' α -endosulfan et du β -endosulfan sont de 0,32 et 0,33 mg/l à 20 °C . L'endosulfan est stable à la lumière; son produit de dégradation majoritaire est l'endosulfan sulfate. Sa DL₅₀ pour le rat par ingestion est de 76 mg/ kg.

4 – L'heptachlore :

Son nom IUPAC est : 1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindene.

La formule développée de l'heptachlore est :



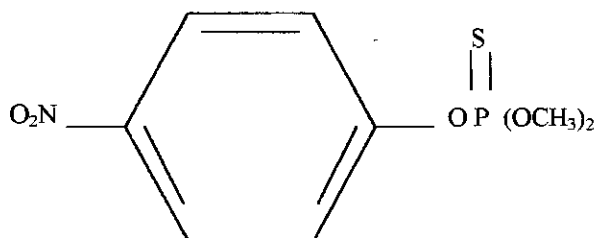
L'heptachlore est stable à la lumière et à la chaleur, il est très persistant dans l'environnement; sa solubilité dans l'eau est de 0,056 mg/L à 20°C. Son produit de dégradation le plus répandu est l'heptachlore époxyde. Sa DL₅₀ par ingestion est de 147-220 mg/kg pour le rat, et de 68 mg/kg pour la souris.

II.2 Pesticides organophosphorés

1- Le parathion-méthyl

Son nom IUPAC est : *O,O*-diméthyl *O*,4-nitrophényl phosphorothioate.

La formule développée du parathion – méthyl est :

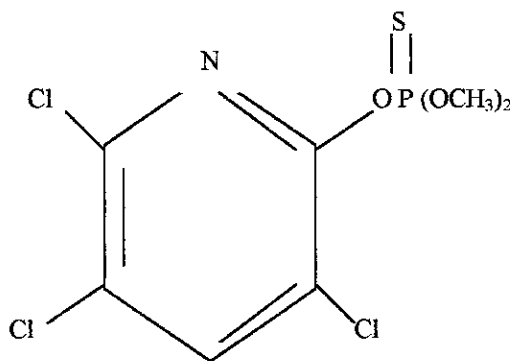


Le parathion-méthyl agit par inhibition de la cholinestérase. Sa solubilité dans l'eau est de 60 mg/L à 25 °C. Contrairement aux pesticides organochlorés il se dégrade rapidement dans l'environnement. La DL₅₀ du parathion-méthyl est de 14 mg/kg pour le rat et de 30 mg/kg pour la souris.

2 - Le chlorpyriphos –méthyl

Son nom IUPAC est : *O,O* – diméthyl *O*-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate.

La formule développée du chlorpyriphos – méthyl est :

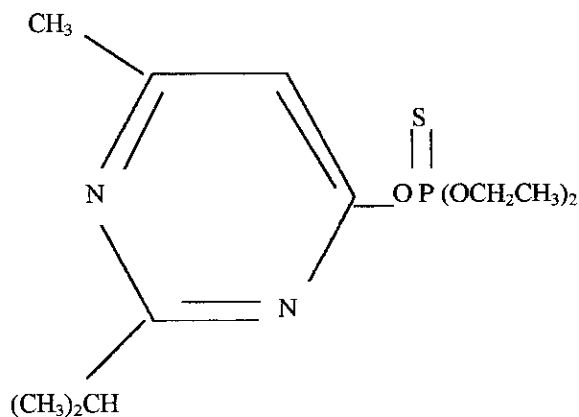


Le chlorpyriphos-méthyl agit par inhibition de la cholinestérase. Sa solubilité dans l'eau est de 5mg/L à 25°C. Sa DL₅₀ par ingestion est de 1630 mg/kg pour le rat et de 2000 mg/kg pour le lapin. Le chlorpyriphos n'est pas persistant dans l'environnement.

3- Le diazinon

Son nom IUPAC est *O,O*-diéthyl *O*-2-isopropyl-6-méthylpyrimidin-4-yl phosphorothioate.

La formule développée du diazinon est :

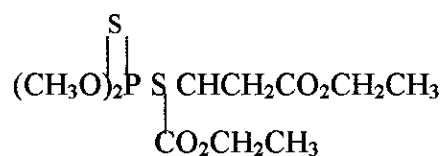


Le diazinon agit par inhibition de la cholinestérase. Sa solubilité dans l'eau est de 60 mg/L à 20 °C. Sa DL₅₀ par ingestion est de 1250 mg/kg pour le rat et de 80-135 mg/kg pour la souris. Il est peu persistant dans l'environnement.

4 - Le malathion.

Son nom IUPAC est : diethyl (dimethoxythiophosphorylthio) succinate.

La formule développée du malathion est :



Le malathion agit par inhibition de la cholinestérase. Sa solubilité dans l'eau est de 145 mg/L à 25°C. Sa DL₅₀ par ingestion est de 1375-2800 mg/kg pour le rat et de 775-3320 mg/kg pour la souris.

III PROCEDURE D'EXTRACTION - CONCENTRATION

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, plusieurs méthodes d'extraction des résidus de pesticides à partir de divers substrats existent.

Celle que nous avons choisie d'utiliser dans le cadre de ce travail est l'extraction liquide-liquide. Ce choix est motivé par le fait qu'elle est simple à mettre en œuvre à notre niveau, d'une part, et que c'est à l'heure actuelle la seule qui soit normalisée, d'autre part.

Néanmoins, plusieurs variantes de cette méthode sont utilisées par différents laboratoires. Celle mise au point pour le contrôle des teneurs des eaux potables en résidus de pesticides par la SAGEP (Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris), qui est certifiée ISO 9002 , nous a semblé la mieux appropriée pour notre travail.

Deux solvants sont utilisés :

- le **dichlorométhane** pour l'extraction des pesticides organophosphorés : malathion, parathion methyl, diazinon, chlopyrifos - méthyl.
- l '**hexane** pour les pesticides organochlorés : lindane, 2,4-DDT, 4,4-DDT, 2,4-DDE, 4,4-DDE, heptachlore, α -endosulfan, β -endosulfan.

Le dichlorométhane de par sa polarité, se trouve adapté à l'extraction des pesticides organophosphorés, tandis que pour les organochlorés il donne de mauvais résultats. Pour les organochlorés l'hexane (solvant non polaire) est plus adapté.

III-1 Extraction

1 Matériel et réactifs utilisés.

Réactifs :

- Dichlorométhane pour analyses de marque Fluka, pur à 99,9%.
- Hexane pour analyses de marque Cheminova, pur à 99%. "**L'autre marque à retrouvée dans le labo**"
- Sulfate de Sodium anhydre (Na_2SO_4), de marque Riedel de Haen et Panreac, mis à l'étuve à 200°C à pendant au moins 12 h.

Verrerie de laboratoire :

- Ampoules à décanter de 1L, munies d'un robinet en Téflon
- Béchers
- Entonnoirs
- Fioles

2 Protocole d'extraction :

- 1 – Introduire dans l'ampoule à décanter 500 ml de l'échantillon d'eau à analyser et ajouter 50 ml de solvant d'extraction. Agiter pendant 20 minutes.
- 2 - Recueillir, après décantation, la phase organique dans une fiole.
- 3- Rajouter à la phase aqueuse 25 ml de solvant d'extraction. Agiter pendant 20 minutes.
- 4 - Recueillir, après décantation, la phase organique.
- 5- Répéter l'opération avec 25 ml de solvant d'extraction.
- 6- Rassembler les phases organiques dans un bêcher contenant 10 g de sulfate de sodium anhydre; laisser en contact environ 30 mn en agitant de temps à autre pour éliminer toute trace d'eau dans l'extrait.
- 7- Filtrer la phase organique sur un tampon en coton afin d'éliminer les cristaux de sulfate de sodium anhydre; rincer le tampon en fin de filtration avec quelques millilitres de solvant.

III.2 Concentration

Après extraction, la phase organique obtenue est concentrée avec un évaporateur rotatif sous vide :

1- Matériel utilisé :

- Evaporateur rotatif de marque Buchi muni d'une pompe à vide et d'une pompe à eau pour la recirculation de l'eau dans le circuit de refroidissement de l'évaporateur rotatif.

2- Procédure de concentration :

- 1- Remplir le bac de l'évaporateur rotatif avec de l'eau.
- 2 - Dévisser le ballon de l'évaporateur rotatif, Introduire l'extrait à concentrer dans le ballon et revisser.
- 3- Enclencher la pompe à eau.
- 4- Régler la température à 30°C (ne pas dépasser 35°C pour ne pas dégrader les pesticides).
- 5- Enclencher la pompe à vide (pour accélérer l'évaporation).
- 6- Amorcer la rotation du ballon de l'évaporateur rotatif.

7- Lorsque le volume de l'extrait est réduit à environ 2 ml, transvaser dans un récipient plus petit et rajouter les quelques millilitres du solvant provenant du rinçage du ballon. Les extraits obtenus sont ensuite réduits à un volume de 0,5 ml sous un faible courant d'azote avant l'analyse chromatographique.

III.3 Facteur de concentration et taux de recouvrement.

III.3.1 Calcul du facteur de concentration (f) .

Le facteur de concentration est défini par le rapport entre le volume de l'échantillon d'eau à analyser (500 ml) et le volume final de l'extrait (0,5 ml). Soit $f = 1000$, dans notre cas. Le facteur de concentration permet de calculer la concentration de l'échantillon analysé à partir de celle de l'extrait injecté.

III.3.2 Calcul du taux de recouvrement de l'extraction ou rendement d'extraction (R).

La procédure d'extraction utilisée ne conduit jamais à des taux de recouvrement de 100%. Pour les pesticides étudiés, le taux de recouvrement est souvent compris entre 70% et 80 %.

Le calcul du taux de recouvrement se fait par la préparation de solutions d'eau dopée avec les pesticides étudiés à des concentrations données. Ces solutions dopées sont soumises aux mêmes opérations que celles effectuées sur les échantillons d'eau à analyser : extraction, dessiccation sur du sulfate de sodium anhydre, filtration sur du coton et concentration par évaporateur rotatif. Le taux de recouvrement R est donnée par la relation :

$$R = \frac{\text{Concentration retrouvée de la solution dopée après extraction}}{\text{Concentration réelle de la solution dopée}}$$

IV L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

L'analyse a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse : GC-ECD pour les organochlorés et GC-NPD pour les organophosphorés.

IV.1 Dosage des pesticides Organochlorés

IV.1.1 Matériel utilisé :

- Chromatographe en phase gazeuse VARIAN 3800 relié à un micro-ordinateur COMPAQ DESKPRO, muni d'un injecteur split splitless et d'un détecteur à capture d'électron ^{63}Ni .
- Colonne capillaire PTE 5 en silice fondue de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre intérieur et 0,25 μm d'épaisseur de film (SUPELCO).

IV.1.2 Conditions opératoires

- L'analyse a été effectuée en programmation de température : de 100 à 180 °C à 10°C/min pendant 8 min, pallier à 180° C pendant 5 min, de 180°C à 250 °C à 5°C/ min, pendant 14 min et pallier à 250° C pendant 5 min (Voir figure 4).

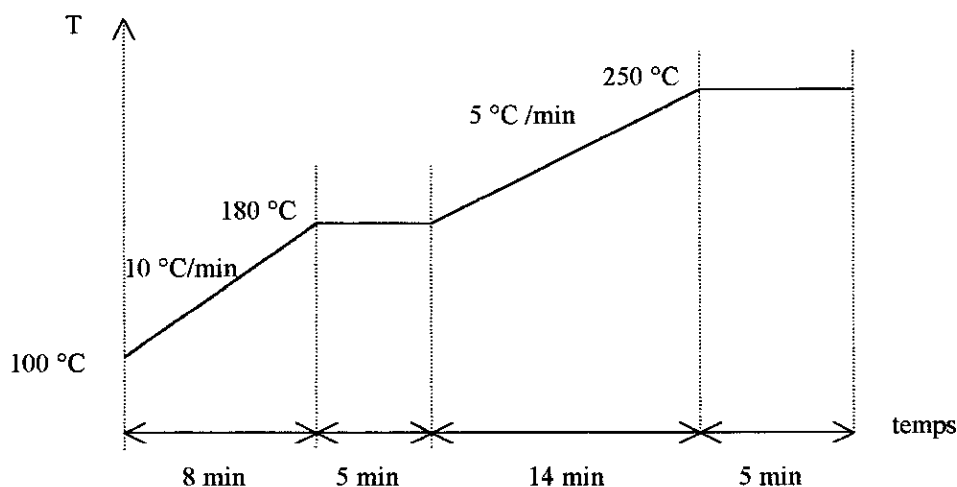


Figure 4 : Programmation de température lors de l'analyse des pesticides organochlorés par GC-ECD.

- Température de l'injecteur : 220 °C.
- Température du détecteur : 300 °C
- Gaz vecteur : Hélium à une pression constante de 25 psi
- Volume injecté : 1 μL

IV.1.3 Etalonnage

1-Temps de rétention

La figure 5 représente le chromatographe d'une solution étalon multirésidus des pesticides organochlorés étudiés.

Le tableau 21 donne les temps de rétention des différents composés organochlorés.

Tableau 21 : Temps de rétention des divers pesticides organochlorés étudiés dans une solution étalon multirésidus.

Composé	Temps de rétention (min)
Pentachloroanisol (étalon interne)	11,826
Lindane	12,676
Heptachlore	16,661
2,4-DDE	21,758
α -Endosulfan	21,994
4,4-DDE	23,195
β -Endosulfan	24,515
2,4- DDT	25,169
4,4- DDT	26,692

2- Quantification

La quantification a été effectuée par étalonnage interne (pentachloroanisol). L'injection d'une solution étalon à 0,4 mg/L préparée à partir d'une solution standard, nous a permis de calculer les facteurs de proportionnalité k, avec :

$$k = \frac{\text{(Aire du composé à quantifier / Aire de l'étalon interne)}}{\text{(Concentration du composé à quantifier/Concentration de l'étalon interne)}}$$

Les concentrations des différents composés étudiés dans la solution étalon étant égales à celle de l'étalon interne, soit 0,4 mg/L, le calcul de k se ramène au calcul des rapports des aires.

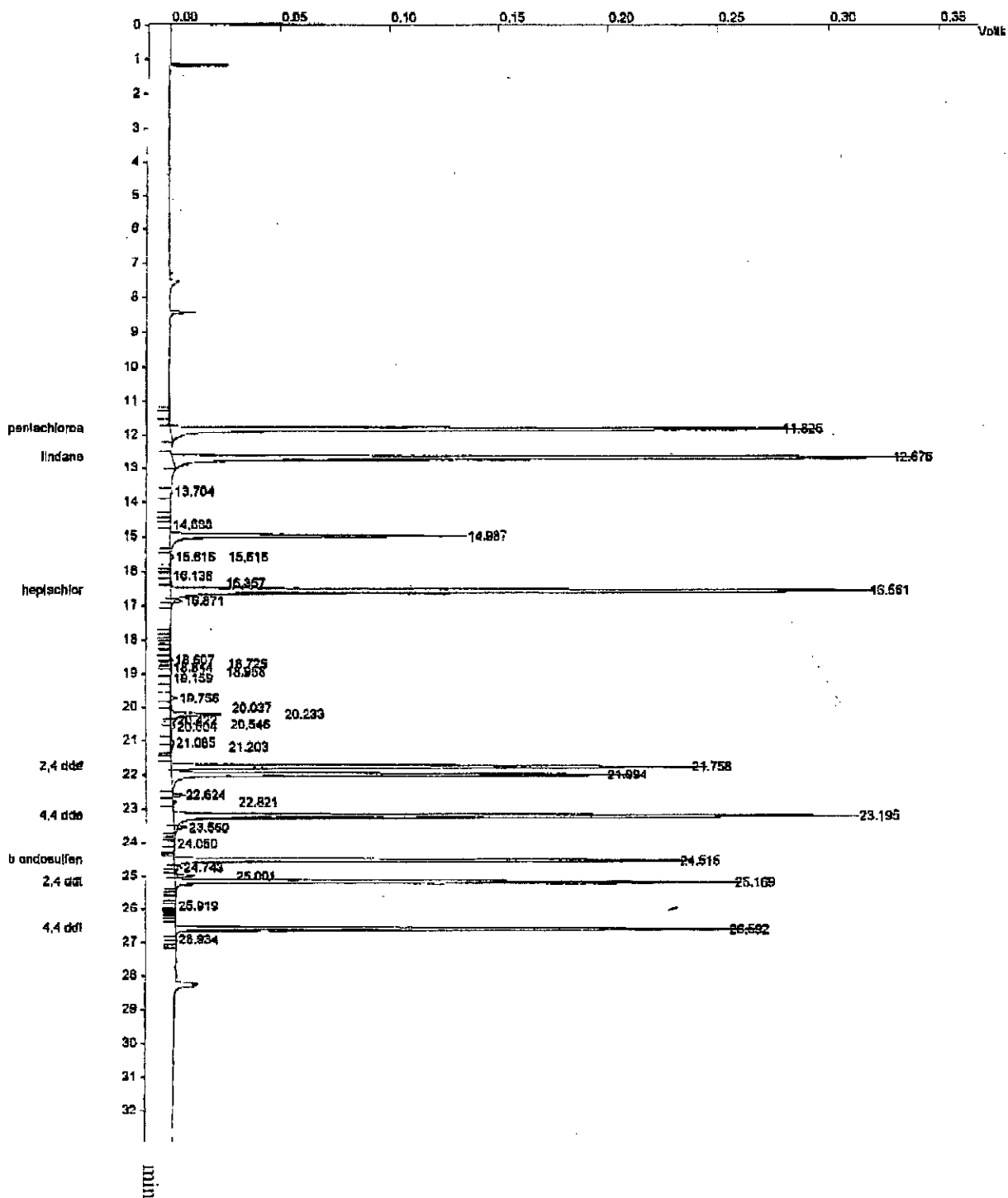


Figure 5 : Chromatogramme d'une solution étalon multirésidus de pesticides organochlorés à 0,4 mg/L.

Pour retrouver les concentrations des composés étudiés dans les échantillons à analyser, on utilise la relation :

$$\text{Concentration du composé à quantifier} = \frac{(\text{Aire du composé à quantifier} / \text{Aire de l'étalon interne})}{(k / \text{Concentration de l'étalon interne})}$$

Le tableau 22 donne les facteurs de proportionnalité k pour les différents composés étudiés.

Tableau 22 : Calcul des facteurs de proportionnalité.

Composé	k
Lindane	1,50
Heptachlore	1,32
2,4-DDE	0,81
α-Endosulfan	1,15
4,4-DDE	1,16
β-Endosulfan	0,94
2,4- DDT	0,67
4,4- DDT	0,61

Dans ce qui suit nous effectuons, à titre d'exemple, le calcul des concentrations pour l'échantillon 2, prélevé à la pépinière le 11/09/99 (cf. p 65 ci-après) :

Les aires des différents composés ainsi que celle de l'étalon interne sont données dans le tableau 23.

Tableau 23 : Aires des pics du chromatogramme de l'extrait-concentré provenant de l'échantillon 2, prélevé à la pépinière le 11/09/99.

Composé	Aire (unité de surface)
Etalon interne	1564364
Lindane	987524
Heptachlore	26875
2,4 – DDE	228031
α -Endosulfan	234436
4,4 – DDE	182394
β - Endosulfan	20552
2,4 – DDT	12845
4,4 – DDT	1527373

Le calcul des concentration donne :

Lindane :

$$\text{Concentration} = (987524 / 1564364) / (1,50/0,4) = 0,17 \text{ mg/L}$$

Heptachlore :

$$\text{Concentration} = (26875 / 1564364) / (1,32/ 0,4) = 0,00 \text{ mg/ L}$$

2,4 – DDE :

$$\text{Concentration} = (228031/1564364) / (0,81 / 0,4) = 0,07 \text{ mg / L}$$

α - Endosulfan :

$$\text{Concentration} = (234436/1564364) / (1,15 / 0,4) = 0,05 \text{ mg /L}$$

4,4 – DDE :

$$\text{Concentration} = (182394/1564364) / (1,16 / 0,4) = 0,04 \text{ mg /L}$$

β - Endosulfan :

$$\text{Concentration} = (20552/1564364) / (0,94 / 0,4) = 0,00 \text{ mg /L}$$

2,4 - DDT :

$$\text{Concentration} = (12845/1564364) / (0,67 / 0,4) = 0,00 \text{ mg /L}$$

4,4 – DDT :

$$\text{Concentration} = (1527373/1564364) / (0,61/0,4) = 0,64 \text{ mg / L}$$

Les concentrations retrouvées sont celles de l'extrait- concentré injecté. Pour retrouver les concentrations des échantillons initiaux :

- Il faut diviser les résultats obtenus par le facteur de concentration $f = 1000$. Ce qui revient à exprimer les résultats en $\mu\text{g/L}$ au lieu du mg/L .
- Puis, diviser les résultats obtenus par le taux de recouvrement R , que nous prenons en moyenne égal à 75%.

IV.1.4 Résultats et interprétation

Deux séries d'extractions ont été effectuées sur des échantillons prélevés à des périodes différentes.

L'analyse chromatographique de la première série d'extraits a donné les résultats présentés dans le tableau 24. Les dates des prélèvements sont indiquées pour chaque échantillon.

Tableau 24 : Teneurs en pesticides organochlorés de différents échantillons d'eau.

	Eau de puits 1 ITCMI 20/04/99 (µg/L)	Eau de puits 2 ITCMI 20/04/99 (µg/L)	Eau de puits 3 ITCMI 20/04/99 (µg/L)	Eau du robinet 21/04/99 (µg/L)	Eau de puits 1 ITCMI 25/04/99 (µg/L)	Eau de puits 2 ITCMI 25/04/99 (µg/L)
Lindane	0,0137	0,0125	0,0112	0,0077	0,0131	1,192
Heptachlore	ND	ND	0,0015	ND	0,0005	0,5625
2,4- DDE	0,0020	0,0012	ND	ND	ND	0,1347
α-Endosulfan	ND	0,0005	ND	ND	ND	0,2146
4,4-DDE	ND	0,0052	ND	ND	ND	0,0589
β-Endosulfan	ND	0,0119	ND	ND	ND	0,0533
2,4- DDT	0,0085	0,0011	ND	ND	ND	0,3799
4,4 – DDT	0,0013	0,0012	0,0011	ND	ND	1,8396

ND : Non détecté.

Toutefois, ces résultats ne sont pas fiables, en dehors de ceux de l'eau de puits 2 ITCMI du 25/04/99. En effet, pour les autres échantillons, une importante évaporation (ou un déversement) a eu lieu au cours de leur transport pour l'analyse.

Les résultats correspondant à la deuxième série d'extraction sont présentés dans les tableaux 25, 26 et 27.

La figure 6 représente le chromatogramme de l'extrait provenant de l'échantillon 2 de la pépinière, prélevé le 11/09/1999.

Tableau 25 :Teneurs en pesticides organochlorés.de différents échantillons de l'eau de la pépinière d'El Alia.

	Echantillon 1 19/07/99 (µg/L)	Echantillon 2 11/09/99 (µg/L)	Echantillon 3 15/09/99 (µg/L)	Echantillon 4 19/09/99 (µg/L)
Lindane	0,37	0,23	0,21	0,29
Heptachlore	0,12	0,00	0,00	0,00
2,4-DDE	0,03	0,07	0,06	0,02
α-Endosulfan	0,00	0,07	0,04	0,00
4,4-DDE	0,84	0,05	0,05	0,23
β- Endosulfan	0,25	0,00	0,00	0,04
2,4-DDT	0,25	0,00	0,03	0,00
4,4-DDT	1,25	0,85	0,08	0,12

Tableau 26 : Teneurs en pesticides organochlorés de différents échantillons de l'eau de robinet.

	Echantillon 1 19/07/99 (µg/L)	Echantillon 2 26/07/99 (µg/L)	Echantillon 3 11/09/99 (µg/L)	Echantillon 4 19/09/99 (µg/L)
Lindane	0,12	0,96	0,12	0,77
Heptachlore	0,04	0,55	0,09	0,19
2,4-DDE	0,03	0,11	0,03	0,19
α-Endosulfan	0,01	0,20	0,01	0,13
4,4-DDE	0,04	1,28	0,00	0,05
β- Endosulfan	0,09	>1,33	0,05	0,31
2,4- DDT	0,05	0,77	0,03	0,63
4,4- DDT	0,08	1,32	0,00	0,31

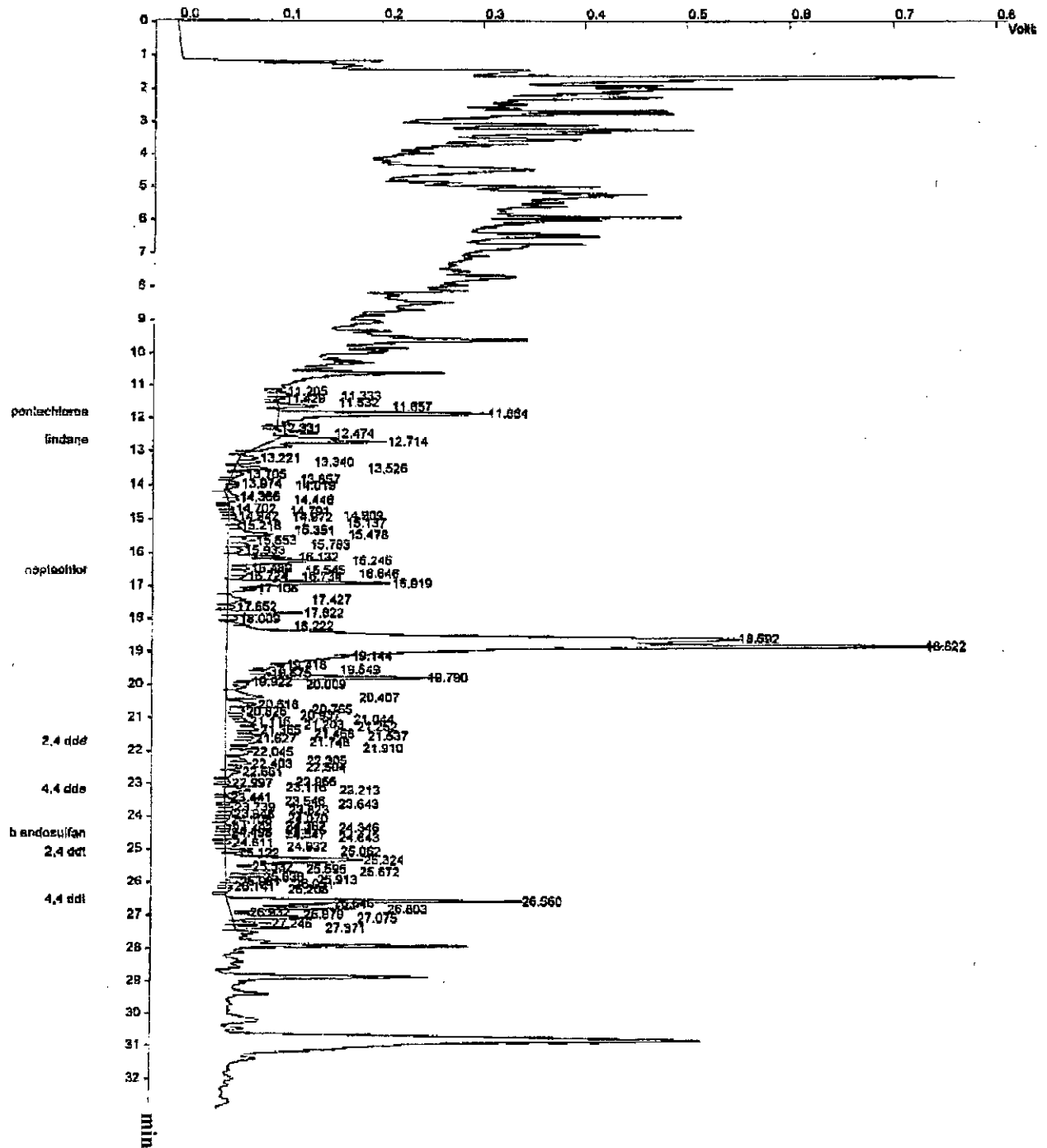


Figure 6 : Chromatogramme d'un extrait provenant de l'échantillon 2 prélevé à la pépinière le 11/09/99.

Tableau 27: Teneurs en pesticides organochlorés de différents échantillons de l'eau de puits de l'ITCMI.

	Echantillon 1 Puits 1 (17/07/99) (µg/L)	Echantillon 2 Puits 2 (17/07/99) (µg/L)	Echantillon 3 Puits 1 (18/09/99) (µg/L)	Echantillon 4 Puits 2 (18/09/99) (µg/L)
Lindane	>1,33	>1,33	>1,33	>1,33
Heptachlore	0,16	0,08	0,05	0,13
2,4 DDE	0,88	0,13	0,45	0,09
α-Endosulfan	0,28	0,27	0,07	0,15
4,4 DDE	0,03	0,03	0,00	0,04
β- Endosulfan	0,69	0,05	0,11	0,16
2,4 DDT	0,69	0,35	0,61	0,48
4,4 DDT	0,07	0,04	0,00	0,00

Nous remarquons à travers ces résultats des variations parfois importantes dans les teneurs en résidus de pesticides pour un même lieu de prélèvement, même à des périodes relativement proches. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces variations :

- Des mouvements dans la nappe, pour les eaux souterraines (Pépinière d'El Alia et ITCMI).
- Irrigations pouvant augmenter les concentrations dans la nappe. Les pesticides organochlorés étant particulièrement persistants et pouvant être donc libérés vers la nappe.
- Interférences avec d'autres composés lors de l'analyse chromatographique et donc la nécessité d'une étape de purification des extraits avant analyse serait à envisager.
- Contamination du solvant utilisé, ou pureté commerciale insuffisante.
- Mauvaise répétabilité des résultats en raison de rendements d'extractions bas.

Pour mieux comprendre l'origine du problème, une autre série d'extraction à été effectuée sur des échantillons prélevés au même lieu et à une même date. Les résultats sont donnés dans les tableaux 28 et 29 :

La figure 7 représente le chromatogramme d'un extrait provenant de l'échantillon 1, prélevé au niveau de l'eau du robinet le 01/12/1999.

Tableau 28: Teneurs en pesticides organochlorés de l'eau de robinet (01/12/1999).

	Echantillon 1 (µg/L)	Echantillon 2 (µg/L)	Echantillon 3 (µg/L)
Lindane	0,31	0,33	0,32
Heptachlore	0,24	0,12	0,29
2,4 – DDE	0,36	0,00	0,08
α-Endosulfan	0,00	0,01	0,08
4,4 – DDE	0,00	0,01	0,01
β- Endosulfan	0,01	0,00	0,00
2,4 – DDT	0,01	0,01	0,11
4,4 – DDT	0,21	0,12	0,07

Tableau 29: Teneurs en pesticides organochlorés des eaux de puits 1 et 2 ITCMI (04/12/99).

	Puits 1 Echantillon1 (µg/L)	Puits 1 Echantillon 2 (µg/L)	Puits 2 Echantillon 1 (µg/L)	Puits 2 Echantillons 2 (µg/L)
Lindane	0,17	0,24	0,33	0,26
Heptachlore	0,12	0,13	0,13	0,12
2,4 – DDE	0,05	0,05	0,07	0,00
α-Endosulfan	0,16	0,15	0,09	0,16
4,4 – DDE	0,00	0,00	0,00	0,01
β- Endosulfan	0,05	0,04	0,01	0,03
2,4 – DDT	0,00	0,00	0,00	0,00
4,4 – DDT	0,04	0,03	0,03	0,00

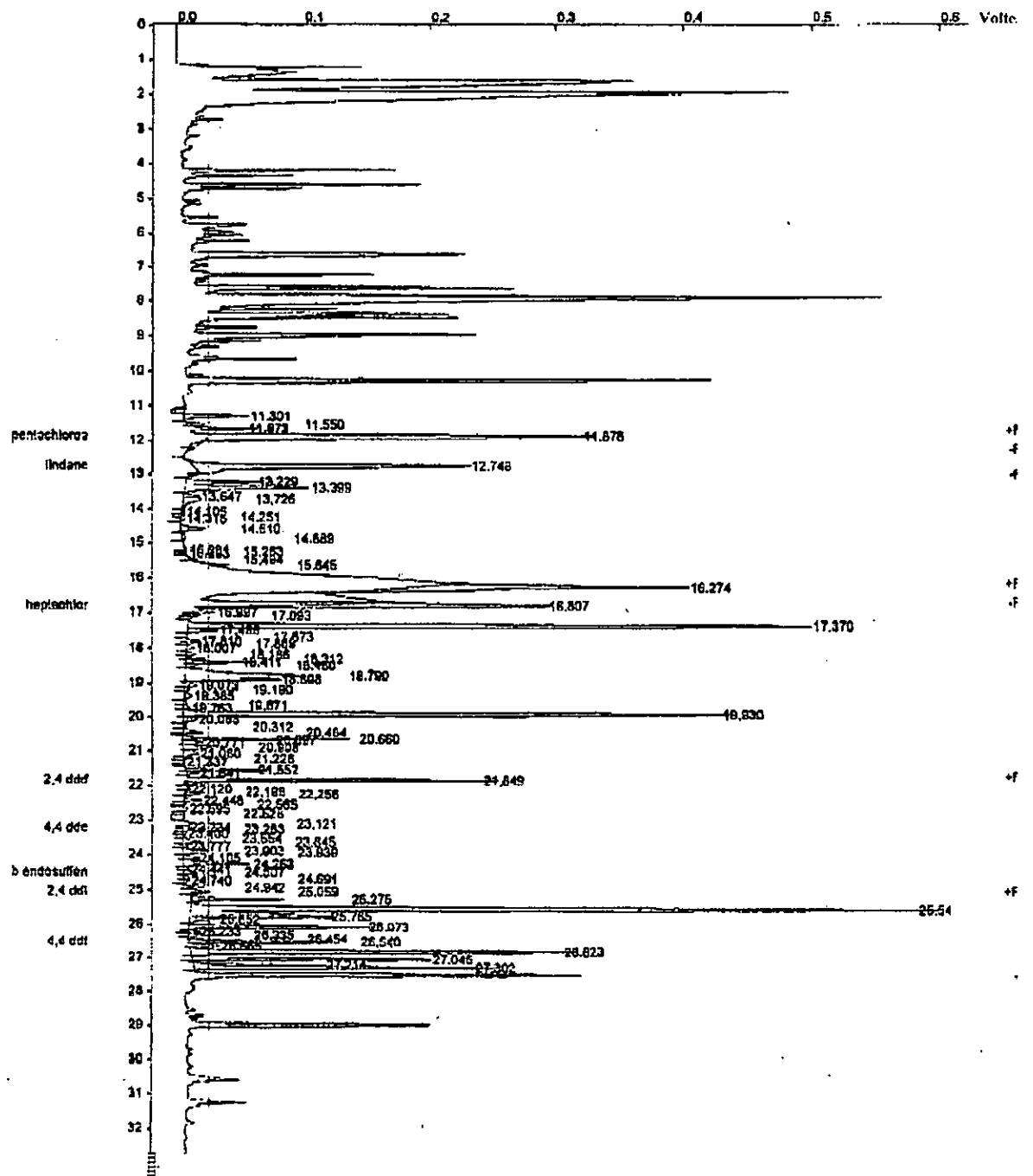


Figure 7 : Chromatogramme d'un extrait provenant de l'eau du robinet prélevé le 01/12/1999.

- Dans l'eau du robinet, les résultats présentent une bonne répétabilité pour les trois pesticides suivants : lindane, 4,4 -DDE et β - Endosulfan. Pour l'heptachlore la répétabilité peut être considérée acceptable. Par contre pour le 2,4 - DDE, α -Endosulfan, 2,4- DDT et 4,4 - DDT les variations sont importantes.
- Dans l'eau du puits 1 ITCMI, les résultats présentent une bonne répétabilité pour tous les pesticides étudiés.
- Dans l'eau du puits 2 ITCMI, les teneurs en 2,4 - DDE présentent des variations importantes.

L'absence d'une bonne répétabilité des résultats pourrait être expliquée par la formation d'émulsions lors de certaines extractions, empêchant par là, le passage de certains composés vers la phase organique. Elle pourrait être également due au fait que les eaux étudiées sont très chargées, les chromatogrammes correspondant montrant un nombre de pics élevés, d'où la possibilité d'interférences.

Cependant, les résultats obtenus montre une présence systématique de résidus de pesticides organochlorés dans les différents eaux étudiées. D'un point de vue quantitatif 50% des teneurs dépassent les LMR par substances individuelle et 80 % des échantillons dépasse la LMR pour la totalité des pesticides.

IV.2 Dosage des organophosphorés

IV.2.1 Matériel utilisé

- Chromatographe en phase gazeuse HEWLETT PACKARD 5890 série II muni d'un détecteur à azote et à phosphore(NPD) et d'un injecteur split splitless.
- Enregistreur/Intégrateur HEWLETT PACKARD 3396A.
- Colonne capillaire SPB – 5 en silice fondue de 15 m de long, 0,53 mm de diamètre intérieur et 0,50 μ m d'épaisseur de film (SUPELCO).
- Gaz : hélium, hydrogène, air

IV.2.2 Conditions opératoires :

- L'analyse a été effectuée en **programmation de température** : température seuil de 100°C, pente de 10° C/min pendant 15 min jusqu'à 250°C, palier à 250° C pendant 3 min (voir figure 8).

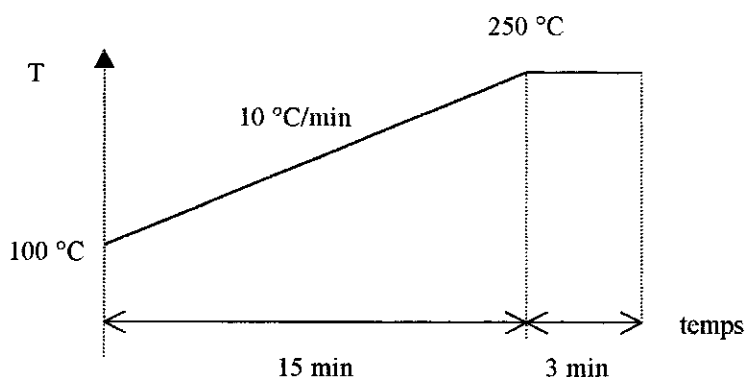


Figure 8 : Programmation de température lors de l'analyse des pesticides organophosphorés par GC-NPD.

- Température de l'injecteur : 220 ° C.
- Température du détecteur : 300 ° C
- Débit de gaz vecteur : hélium à 20 ml / min .
- Gaz au niveau du détecteur : hélium à 5 ml/min, Hydrogène à 3,5 ml/ min et air à 100 – 200 ml/ min
- Volume injecté : 1µL

IV.2.3 Etalonnage

1 Temps de rétention

La figure 9 représente le chromatogramme ² d'une solution étalon multirésidus des pesticides organophosphorés étudiés.

Les temps de rétention des différents pesticides sont donnés dans le tableau 30 :

Tableau 30 : Temps de rétention des pesticides organophosphorés et de l'étalon interne dans la solution étalon multirésidus.

Pesticide	Temps de rétention (min)
Diazinon	5,447
Parathion-Méthyl	6,098
Chlorpyriphos-Methyl	6,753
Malathion	6,993
Bromophos-Ethyl (étalon interne)	8,161

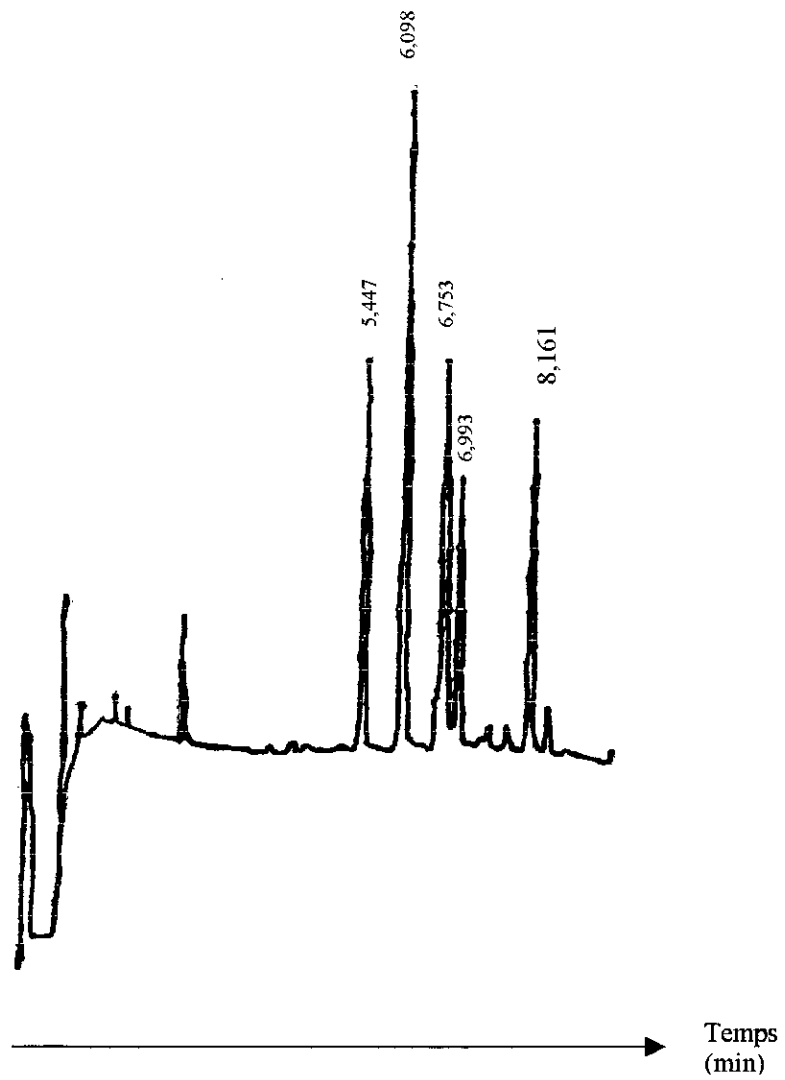


Figure 9 : Chromatogramme d'une solution étalon multirésidus des pesticides organophosphorés à 0,3 mg/L.

2 Quantification

La quantification est effectuée par étalonnage interne (Bromophos-Ethyl). Les résultats obtenus sont divisés par le facteur de concentration ($f=1000$) et par le taux de recouvrement ($R = 0,75$).

IV.2.4 Résultats et interprétation

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 31.

La figure 10 représente le chromatogramme de l'extrait provenant de l'échantillon prélevé au niveau de l'eau du robinet.

Tableau 31 : Teneurs de différents échantillons d'eau en pesticides organophosphorés.

Echantillon	Diazinon ($\mu\text{g/L}$)	Parathion - méthyl ($\mu\text{g/L}$)	Chlorpyriphos - méthyl ($\mu\text{g/L}$)	Malathion ($\mu\text{g/L}$)
Eau de forage pépinière 10/04/99	ND	ND	0,589	ND
Eau de forage pépinière 10/04/99	ND	ND	0,385	ND
Eau de puit 1 ITCMI 20/04/99	ND	0,01	0,299	ND
Eau de puit 2 ITCMI 20/04/99	ND	ND	0,503	ND
Eau de puit 3 ITCMI 20/04/99	ND	ND	0,563	ND
Eau du robinet 21/04/99	ND	ND	0,579	ND
Eau de forage pépinière 25/04/99	ND	ND	0,596	ND
Eau de forage pépinière 25/04/99	ND	ND	0,575	ND

ND : Non détecté

On remarque la présence de chlorpyriphos-méthyl dans tous les échantillons. L'analyse d'un échantillon provenant de la concentration d'un volume de 100 ml de dichlorométhane jusqu'à un volume de 0,5 ml a montré une contamination du solvant d'extraction par le chlorpyriphos-méthyl à une teneur de $0,278 \mu\text{g/l}$, ce qui ne permet pas l'interprétation des résultats obtenus pour ce pesticide.

Pour les autres pesticides : diazinon, parathion - méthyl et malathion, il y a absence de résidus, sauf pour l'échantillon prélevé le 20/04/1999 à partir du puits 1 ITCMI, où le

parathion-méthyl est présent à faible concentration (0,01 µg/l), soit le dixième de la norme (0,1 µg/l).

L'absence de résidus de ces pesticides paraît plausible notamment en raison, de la faible persistance des pesticides organophosphorés, qui fait qu'ils sont dégradés dans le sol avant leur passage dans la nappe aquifère (cas de l'ITCMI de Staouéli et de la pépinière d'El Alia).

Toutefois, le nombre d'échantillons analysés, ne nous permet pas d'être catégorique quant à l'absence de résidus des pesticides étudiés, car les teneurs peuvent être extrêmement variables dans le temps. C'est pour cela que nous avons effectué une autre série d'extractions, mais nous n'avons pu effectuer pour le moment les analyses pour des raisons matérielles (panne du chromatographe)

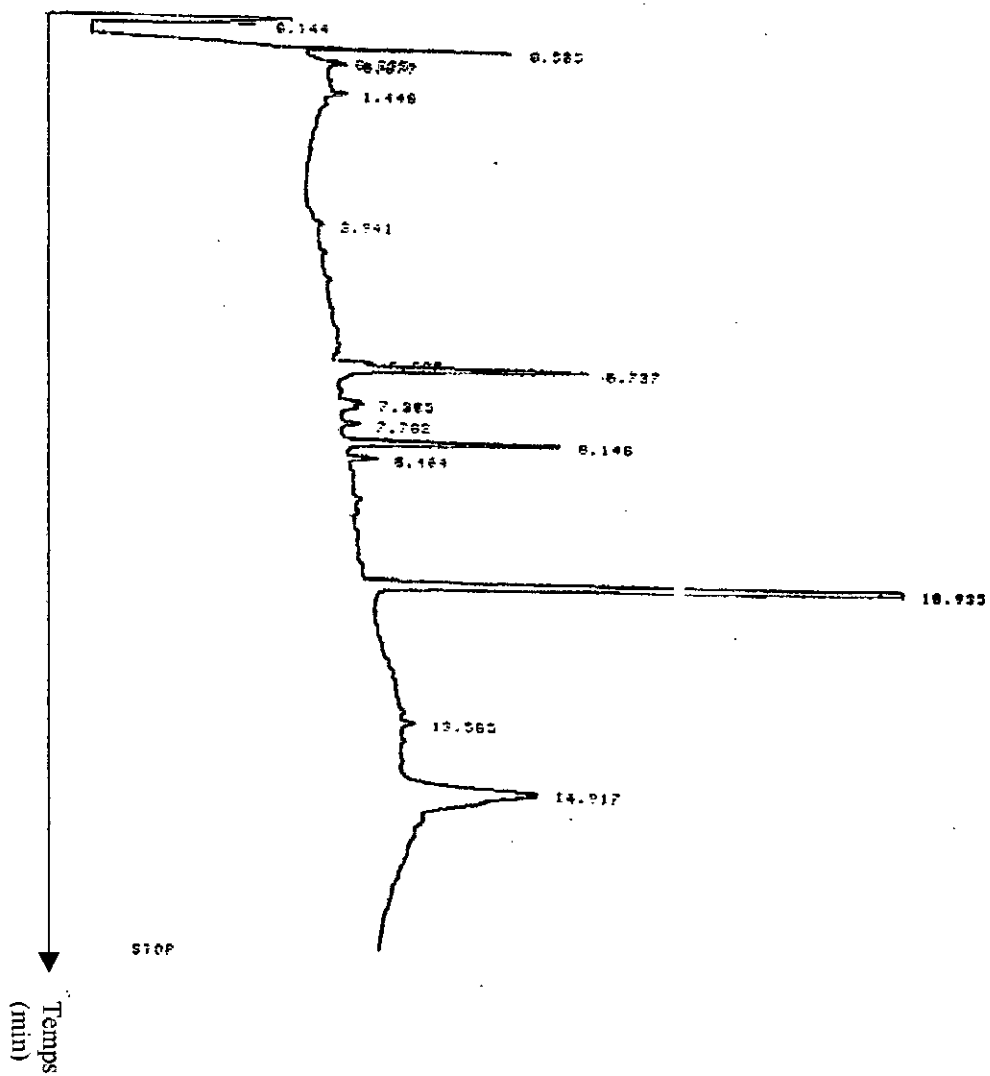


Figure 10 : Chromatogramme d'un extrait provenant de l'eau du robinet prélevé le 21/04/1999.

CONCLUSION GENERALE

En Algérie, il existe très peu de données concernant l'utilisation des pesticides et leur impact sur l'environnement, en particulier sur les eaux. Or, de nombreux travaux à travers le monde se penchent à l'heure actuelle sur le contrôle de la qualité des eaux et sur les traitements à mettre en œuvre dans le cas d'eaux contaminées par des résidus de pesticides.

Ce travail nous a donc permis d'aborder ce vaste domaine à travers une première évaluation de la situation en Algérie à partir de quelques échantillons d'eaux de la région du Grand Alger.

Il nous a également donné la possibilité de nous initier aux techniques d'extraction liquide – liquide et d'en comprendre les difficultés lorsqu'il s'agit de l'étude de résidus à l'état de traces (teneurs de l'ordre du ppb). Nous avons de plus été amenés à nous pencher sur les méthodes d'analyses spécifiques à la recherche des résidus de pesticides et à nous familiariser avec la GC couplée à des détecteurs spécifiques et très sensibles.

A l'issue de notre étude, il ressort que :

- Toutes les étapes que subit un échantillon d'eau (prélèvement, transport, extraction, concentration, conservation, et analyse) doivent être effectuées avec la plus grande minutie, en évitant toute contamination supplémentaire ou toute dégradation de l'échantillon.
- Les solvants utilisés doivent être d'une très grande pureté afin que les résultats d'analyse puissent être fiables, et dans le cas où l'on ne dispose pas de solvants de grade "pour analyses de résidus de pesticides", il faudrait envisager une distillation des solvants de grade "pour analyses" préalablement à leur utilisation.
- La période de prélèvement des échantillons semble avoir une influence sur les teneurs en résidus de pesticides. Cet aspect mérite d'être étudié de manière plus systématique.
- La recherche de résidus de pesticides est souvent limitée à un nombre restreint de ceux-ci, car il est indispensable de disposer des standards correspondants pour leur analyse. Or, nous avons constaté la difficulté à obtenir ces derniers.
- Une technique d'extraction des résidus de pesticides à partir d'une eau peut être efficace sur certains échantillons et pas sur d'autres; En effet, dans le cas d'eaux "chargées", comme cela été le cas pour certains de nos échantillons où les chromatogrammes ont montré plusieurs autres pics que ceux recherchés, des risques d'interférences de ces autres impuretés pourraient justifier la difficulté à obtenir une bonne répétabilité des résultats d'analyse. Il faudrait donc, dans cette hypothèse, penser à introduire une étape supplémentaire après l'extraction qui consisterait en une purification des extraits (sur gel de silice ou florisil).

Néanmoins, les résultats que nous avons obtenus montrent que :

- Il y a une présence systématique de résidus de pesticides organochlorés dans tous les échantillons étudiés, bien que ces derniers soient actuellement interdits en Algérie. En fait, ce résultat confirme la grande persistance de cette famille de pesticides dans l'environnement.
- Les pesticides organophosphorés, bien que très utilisés à l'heure actuelle en Algérie, semblent poser moins de problèmes puisqu'ils n'ont été détectés que dans un échantillon sur huit et pour deux pesticides sur quatre seulement. Ce dernier résultat doit cependant être vérifié sur d'autres échantillons que nous avons déjà extraits, mais qui n'ont toujours pas pu être analysés du fait d'une panne du chromatographe.
- Une interprétation quantitative, même si elle doit rester prudente, conduit à 50% des teneurs en résidus de pesticides organochlorés qui dépassent les LMR par substance individuelle et à 80% qui dépassent les LMR pour la totalité des pesticides.

En conclusion, nous pouvons dire que les eaux étudiées contiennent des résidus de pesticides et que les risques pour la santé ne sont pas négligeables. Des études complémentaires devraient permettre d'améliorer la technique d'extraction et de tester l'extraction en phase solide (SPE et SPME) qui conduirait à un gain considérable de solvants.

Une étude ultérieure devra ensuite s'intéresser aux techniques de traitement des eaux et d'élimination des résidus de pesticides. Les procédés qui font l'objet d'étude à l'heure actuelle à travers le monde sont ceux utilisant le charbon actif et ceux utilisant les membranes de filtration (ultrafiltration et nanofiltration).

Bibliographie

- [1] : B.WELTE, Dosage des triazines (atrazine, simazine, terbutylazine). Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide, Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris (SAGEP), 1996
- [2] : H.M.G. VAN DER WERF, Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement, Courrier de l'INRA, n°31, août 1997, pp. 81-96
- [3] : R. DERRACHE, Toxicité et sécurité des aliments, Librairie Lavoisier, Paris, 1986
- [4] : Organisation Mondiale de la Santé, L'utilisation des pesticides et ses conséquences pour la santé publique, Genève, 1991
- [5] : P. BOTTOMLEY et P.G BAKER, Determination of residues of synthetic pyrethroids in fruits and vegetables by gaz- liquid and high performance liquid chromatography, Analyst, 1982, Vol. 107, pp. 206-212
- [6] : Association de Coordination Technique Agricole (ACTA), Index Phytosanitaire, 35^{ème} édition, 1999
- [7] : Groupement International des Associations Nationales de Fabricants de Produits Agrochimiques (GIFAP), Directives pour l'utilisation efficace et sans risque des produits phytosanitaires
- [8] : Groupement International des Associations Nationales de Fabricants de Produits Agrochimiques (GIFAP), Directives pour le stockage sans risque des produits phytosanitaires
- [9] : L.POISSANT, J.KOPRIVNJAK, Fate and atmospheric concentrations of α - and γ -Hexachlorocyclohexane in Québec, Canada, Environmental Science and Technology, Vol.30, n°3, 1996, pp. 845-851
- [10] : J. HAUGEN, F. WANIA, N.RITTER, M.SCHALBACH, Hexachlorocyclohexane in Air in Southern Norway. Temporal Variation, Source Allocation, and Temperature Dependence, Environmental Science and Techniology, Vol.32, n°2, 1998, pp. 217-224
- [11] : J.J. RIDAL, B .KERMAN, L.DURHAM, M E. FOX , Seasonality of Air-Water Fluxes of Heaxhlorocyclohexanes in Lake Ontario, Environmental Science and Technology, Vol.30, n°3, 1996, pp. 852-858
- [12] :D.R.CORTES, I.BASU, C W. SWEET, K A. BRICE, R.M. HOFF, R A. HITES, Temporal Trends in Gas-Phase Concentrations of Chlorinated Pesticides Measured at the Shores of the Great Lakes; Environmental Science and Technlogy, Vol. 32, n°13, 1998, pp.1920-1927
- [13] : D.W. KOLPIN, B.K. NATIONS, D.A. GOOLSBY, E. MICHAEL THURMAN, Acetochlor in the Hydrologic System in the Midwestern United States, Environmental Science and Technology, Vol.30, n°5, 1996, pp 1459-1464

- [14] : Association Française pour l' Etude des Eaux (AFEE) , Les micropolluants organiques dans les eaux continentales, rapport n°1 : les pesticides organophosphorés, 1980
- [15] : D.I.GUSTAFSON, Groundwater Ubiquity Score : A Simple Method for Assessing Pesticide Leachability, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol.8, 1989, pp. 339-357
- [16] : T.SUZUKI, H.KONDO, K.YAGUCHI, T.MAKI T.SUGA, Estimation of Leachability and Persistence of Pesticides at Golf Courses from Point-Source : Monitoring and Model to Predict Pesticide Leaching to Groundwater, Environmental Science and Technology, Vol. 32, n°7, 1998, pp. 920-929
- [17] : M.PATLAK, Estrogens May Link Pesticides Breast cancer, Environmental Science and Technology, Vol. 30 n°5, 1996, pp. 210A-211A
- [18] : N. JACQUIN, K. BITTNER, Mesure et traitement des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine, Environnement et Technique, n°177, juin 1998, pp.45-52
- [19] : Institut National de Protection des Végétaux (INPV), Conditions d'emploi des pesticides en Algérie, 1996
- [20] : M. CSUROS, Environmental Sampling and Analysis Lab Manuel, CRC Press, 1997
- [21] : M. TARDAT-HENRY, Chimie des eaux, Editions Griffons d'argiles, 1984
- [22] : S.WATTS , L.HALLIWELL Essential Environmental Science, Routledge, 1996
- [23] : I.RODIER, L'analyse de l'eau, édition Dunon, 1988
- [24] : DEGREMONT, Memento Technique de l'Eau , édition du cinquantenaire, 9eme édition, 1989
- [25] : A. BALINOVA, Strategies for chromatographie analysis of pesticides residues in water, Journal of Chromatography A, Vol. 754, 1996, pp. 125-135
- [26] : US Environmental Protection Agency, Test methods for evaluating solid waste, Method 8120, Washington DC, 1986
- [27] : US Environmental Protection Agency, Test methods for evaluating solid waste, Method 8140, Washington DC. 1986
- [28] : J. BELTRAN, F.J. LOPEZ, M. FORCADA, F. HERNANDEZ, Microextraction procedures combined with large volume injection capillary gas chromatography for the determination of pesticides residues in environmental aqueous samples, Analytica Chimica Acta, Vol. 356, 1997, 125-133

- [29] : R. JEANNOT, E. SAUVARD, Pesticides residues and their degradation products analysis in surface water , Symposium International : Pesticide in food in mediterranean countries, Italie, avril 1999, pp. 31-44
- [30] : R. BOUSSENADJI, Detection UV et Electrochimique en microchromatographie en phase liquide , Applications : Antioxydants et Pesticides, Thèse de Doctorat, Lyon, 1992
- [31] : D. VOLMER, K. LESEN, G. WUNCH Thermospray liquid chromatographic-mass spectrometric multi-residue determination of 128 pesticides in aqueous environmental samples,. Journal of chromatography, Vol. 667, n° 1-2, 1994, pp. 241-248
- [32] : K.M. MOUSSAOUI, R. BOUSSAHEL, D. DEMRI, Pesticides et environnement : utilisation, contrôle et recherche des résidus dans l'eau et les aliments, EDIL INF-EAU; EEC, N°23, juin 1999, p 5 – 12
- [33] : C. CRESCENZI, A. DI CORCIA, E. GUERRIERO, R. SAMPERI, Development of a Multiresidue Method for Analyzing Pesticide Traces in Water Based on Solid-Phase Extraction and Electrospray Liquid Chromatography Mass Spectrometry, Environmental Science and Technology, Vol.31, n°2, 1997, pp. 479-488
- [34] : V. CAMEL, A. TAMBUTE, M. CAUDE, L'extraction en phase supercritique à l'échelle analytique : principe, mise en œuvre et application, Analisis, Vol. 20, 1992, pp. 503-528.
- [35] : V. CAMEL, The determination of pesticide residues and metabolites using supercritical fluid extraction, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 16, n°6, 1997, pp. 351-369
- [36] : R. MESTRES, G. LEONARDI, C. CHEVALIER, J. TOURTE, Etude sur la mesure de résidus de pesticides dans les eaux naturelles, Datar, 1968
- [37] : J.F THOMPSON, S, J REID, E.J. KANTOR, A multiclass, multirésidue analytical method for pesticides in water, Archives in Environmental Contaminants Toxicology, Vol. 6, 1977, pp. 143-157
- [38] : A. Ambrus, J. Lantos, E. Csatlos, L. Sarvari, General Method for Determination of Pesticide Residues in Sample of Plant Origin, Soil and Water : Extraction and Clean up, Journal Association of Analytical Chemistry, Vol. 64 ,N°3, 1981, pp 1120- 1131
- [39] : A. DE KOK, GC and LC Methods in Pesticide Residue Analysis : State of the Art, Symposium International : Pesticide in food in mediterranean countries, Italie, avril 1999, pp. 9
- [40] : M. CAUDE, A. JARDY , Méthode chromatographique, Techniques de l'Ingénieur,

Traité Analyse et Caractérisation, 1996, pp. 1445-1 –1445-6

- [41] : J. TRANCHANT, Chromatographie en phase gazeuse, Technique de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, 1996, pp. 1485-1 – 1485-27
- [42] : C. DE LA COLINA, A. PENA, M.D. MINGORANCE, F. SANCHEZ RASERO, Influence of the solid-phase extraction process on calibration and performance parameters for the determination of pesticide residues in water by gas chromatography, Journal of Chromatography , Vol. 733, 1996, pp.275-281
- [43] : HEWLETT PACKARD, Chemical Analysis Consumables and Accessories, 1998/1999