# الجممورية الجزائرية الديموةراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العاليي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieuret de la Recherche Scientifique

# جامعة جيجل Université de Jijel

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie Département des Sciences de l'Environnementet des Sciences Agronomiques



قسم علوم المحيط والعلوم الغلامية قسم علوم المحيط والعلوم الغلامية

# Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme : Master Académique en Biologie

Option: Toxicologie de l'Envirennement

# <u>Thème</u>

Recherche des résidus des pesticides perturbateurs endocriniens dans les fraises : étude de cas

| Jury  | de | soutnance: |  |
|-------|----|------------|--|
| U CAL | 4  | Doubliance |  |

Présidente : M<sup>me</sup>Roula M.

Examinateur: Mr Far Z.

Encadrant: Pr. Leghouchi E.

# Présenté par :

M<sup>elle</sup>Benbelli Sarra.

M<sup>elle</sup> Boussebt Dounia.

# Annéeuniversitaire 2016-2017

Numérod'ordre:

Laboratoire SNV-Université de Jijel





Je dédie ce travail à :

Ma chère mère **Houría** et Mon cher père saíd, qu'ils trouvent dans ce modeste travail l'expression de ma profonde reconnaissance pour tous leurs sacrifices leurs encouragements et leur amour.

Mes soeurs Hannene. Wahiba. Sabrina.
Nihad. Mira. Nina et Mes frères Mounir.
Samir. Abd El Moujibe pour leur soutiens morals, leur aides et leur encouragements.
Mon marie Bouzide
Tous les membres de ma famille qui n'ont cessé de m'encourager tout au long du projet.

Tous mes amís quí n'ont cessé de me réconforter tout au long de ce projet. Tous mes collègues et ma promotíon 2017

et surtout mon amís Sarra

Tous ceux qui ont participé de prés ou de loin.

Dounia





# Sommaire

| Liste des tableaux                                    | I   |
|---|-----|
| Listes des figures                                    | Ii  |
| Les des abréviations                                  | Iii |
| Introduction  | 1   |
| seuqihpargoloiboib eitraP                             |     |
| Chapitre I : Généralité sur les pesticides            | 3   |
| 1. Définition de pesticides                           | 3   |
| 2. Classification des pesticides                      | 4   |
| 2.1. Classification selon la cible visée              | 4   |
| 2.1.1. Les herbicides                                 | 4   |
| 2.1.2. Les fongicides                                 | 4   |
| 2.1.3. Les insecticides                               | 4   |
| 2.2. Classification selon la particularité chimique   | 4   |
| 2.2.1. Les pesticides inorganiques                    | 4   |
| 2.2.2. Les pesticides organométalliques               | 5   |
| 2.2.3. Pesticides organiques                          | 5   |
| 3. Modes d'expositions de l'homme aux pesticides      | 5   |
| 4. Les propriétés physique et chimique des pesticides | 6   |
| 5. Devenir des pesticides dans l'organisme humain     | 7   |
| 5.1. La toxicocinétique                               | 7   |
| 5.2. La toxicodynamique                               | 7   |
| 5.2.1. La toxicité aigue                              | 7   |
| 5.2.2. La toxicité chronique                          | 7   |
| 6. Résidus des pesticides et indices toxicologie      | 8   |
| 7.Règlementation                                      | 9   |
| Chapitre II: Lse perturbateurs endocriniens           | 11  |
| I. Rappel sur le système endocrinien                  | 11  |
| I.1.Les glandes endocrines.                           | 11  |
| I.2. Les hormones                                     | 12  |
| I.2.1. Polypeptides                                   | 13  |
| I.2.2. Glycoprotéines                                 | 13  |

| I.2.3. Amines.   | 14 |
|--|----|
| I.2.4. Stéroïdes   | 14 |
| II. Perturbation de système endocrinien.                         | 15 |
| II.1.Historique et définition                                    | 15 |
| II.2. Le mécanisme de la perturbation endocrinienne              | 16 |
| II.3. Classification des PE.                                     | 17 |
| II.3.1. Hormones naturelles.                                     | 18 |
| II.3.2. Hormones de synthèse                                     | 18 |
| II.3.3. Les polluants chimiques anthropiques.                    | 18 |
| II.4. Les effets des pesticides perturbations endocriniennes     | 20 |
| II.4.1. Effets sur la reproduction:                              | 20 |
| II.4.1.1. Troubles de la fertilité                               | 20 |
| II.4.1.2. Ratio de sexe  | 21 |
| II.4.1.3. La puberté précoce                                     | 21 |
| II.4.1.4. Le Cancer  | 21 |
| II.4.2.Les effets de certains contaminants.                      | 22 |
| elatnemirpxe eitraP  |    |
| <u>Chapitre III</u> : Matériel et méthodes                       | 23 |
| I. Présentation de la zone d'étude                               | 23 |
| I.1. Présentation de la wilaya de Jijel                          | 23 |
| I.1.1. Situation géographique                                    | 23 |
| I.1.2. Caractéristiques climatiques                              | 24 |
| I.1.3.Le relief  | 25 |
| I.1.3.1. Les zones de plaines                                    | 25 |
| I.1.3.2. Les zone de montagnes                                   | 25 |
| I.1.4. L'agriculture   | 25 |
| I.1.5. Les ressources hydriques                                  | 25 |
| I.2. Vue générale sur la culture de fraises dans wilaya de Jijel | 26 |
| II. L'échantillonnage  | 27 |
| II.1. Les station d'études                                       | 27 |
| II. Techniques de la méthode                                     | 31 |
| II.1. L'extraction par soxhlet.                                  | 31 |
| II.1.1. L'extracteur de Soxhlet (Gerhardt)                       | 31 |

| II.1.2. Le principe de soxhlet.  | 31 |
|--|----|
| II.2.La Chromatographie en Phase Gazeuse /Spectromètre de Masse (GC/MS | 31 |
| II.2.1.Principe  | 32 |
| II.2.2.Appareillage : (CPG-SM Shimadzu QP 2010).                       | 32 |
| III. Principe de la méthode  | 32 |
| III.1. Matériel et produits utilisés                                   | 32 |
| III.1.1 Matériels  | 32 |
| III.1.2.Produit agricole   | 33 |
| III.1.3.Produits chimiques   | 33 |
| III.2. Mode opératoire   | 32 |
| III.2.1.Préparation des Echantillons                                   | 32 |
| III.2.1.1. La lessive et le séchage                                    | 32 |
| III.2.1.2.L`extraction des résidus des pesticides par Soxhlet          | 34 |
| III.2.1.3. Concentration de l'extrait                                  | 34 |
| III.2.1.4. détermination des pesticides par CPG/MS                     | 35 |
| <u>Chapitre IV</u> . Résultats et discussion                           | 37 |
| 1. Résultats de l'entretien  | 37 |
| 2. Identification des résultats expérimentale                          | 42 |
| L'interprétation des résultats   | 42 |
| Conclusion générale  | 52 |
| seuqihpargolibib secnerefer seL  |    |
| Les annexes  | I  |

# Liste des abréviations

XX siècle: Neuvième siècle

1<sup>er</sup>: Premier

**ADH**: Hormone Antidiurétique

**AFSSET :** Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail

**ANDI** : Agence Nationale de Développement de l'Investissement

Ans: Années

**BPA:** Bonnes Pratiques Agricoles

**CAWJ:** La Chambre d'Agriculture de la Wilaya de Jijel

**CCA**: Commission du Codex Alimentarius

**CDD**: Commission du développement durable

CPG / SM : Chromatographie en phase gazeuse-Spectrométrie de Masse

**DDT:** Dicchloro-diphényl-trichloro-éthane

°C: Degré Celsius

**DJA**: Dose Journalière Admissible

DL 50: Dose létale 50

**DSA**: Direction des services agricoles

**DT50**: Temps de demi-vie

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

**EC**: Concentré émulsifiable

**FAO**: Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture

g: gramme

**h**: heure

**HAP**: Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

ha: hectare

IAURIF: Institut d'Aménagement et d'Urbanisme de la Région d'Ile-de-France

INSERM: Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale

ISNA: Institut National des Sciences Appliquée

FSH: Follicule Stimulante Hormone

JORA: Journal officiel de la République Algérienne

Kg: kilogramme

Km: kilomètre

Km<sup>2</sup>: kilomètre carrée

**K**<sub>OW</sub>: Coefficient de partage octanol /eau

L: Litre

LH: Lutéinisante Hormone

LMR: Limite Maximale de Résidus

Log: logarithme

m: mètre

**MEDD:** Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

mg/kg: milligramme par kilogramme

mg/l: milligramme par litre

ml: millilitre

mm: millimètre

m/z: Rapport masse/charge

**n**<sup>o</sup>: Numéro

OFEV: Office Fédéral de l'Environnement

OFSP: Office Fédéral de la Santé Publique

OMS: Organisation Mondiale de Santé

ONM: Office National de la Météorologie

Pa/m³/mol: pascale par mètre cube par mol

**p.c**: Poids corporelle

**PCB:** Poly Chloro Biphényles

PE: Perturbation endocrinienne

**pH:** Potentiel d'Hydrogène

**PNUE:** United Nations Environment Programme

**POP**: polluant organique persistant

Pp: précipitation

**RAB**: Regulating the Animal Body

SAT: Superficie Agricole Total

**SAU**: Superficie Agricole Utile

**SC**: Suspension Concentrate

SL: Soluble Concentrate

ST: Superficie Total

**SP**: water soluble Powder

Sp: espèce

**Tp:** Température

UITA: l'Union Internationale des Travailleurs de l'Agriculture

V: Volume

 $\mathbf{WG}$ : Granule dispensable dans les eaux

**WP**: Poudre mouillable

**%:** Partie par 100

# Eiste des tableaux

| <b>Tableau 1</b> . Les principaux paramètres qui contrôlent la toxicité des résidus des pesticides9 |
|---|
| Tableau 2. Les déférentes fonctions nécessitant des hormones pour développer des actions            |
| vitales pour l'organisme  |
| Tableau 3. Les différentes catégories d'hormones    14  |
| Tableau 4. Classes de perturbateurs endocriniens    8   |
| Tableau 5. Pesticides perturbation endocriniens communs et leurs effets.    19                      |
| <b>Tableau 6</b> . Moyennes mensuelles de température (C°) et de précipitation (mm) à Jijel24       |
| Tableau 7. Les stations de prélèvement des échantillons de fraise    28                             |
| Tableau 8. Les pesticides les plus utilisent dans la production fraisée.    41                      |
| Tableau 9 : Activité pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 1A de Fraise de       |
| Beni Belaid par CPG-SM  |
| <b>Tableau 10</b> : Activité pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 2A de Fraise  |
| de Beni Belaid par CPG-SM44   |
| Tableau 11 : Activité pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 1B de Fraise         |
| de Sedi Abdleaziz par CPG-SM  |
| Tableau 12 : Activité pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 2B de Fraise         |
| de par Sedi Abdleaziz CPG-SM  |
| Tableau 13 : Activité pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 1C de Fraise         |
| de Mezair par CPG-SM47  |
| Tableau 14 : Activité pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 2C de Fraise         |
| de Mezair par CPG-SM  |
| Tableau 15 : Activité pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 1D de Fraise         |
| d'Aounna par CPG-SM48   |
| <b>Tableau 16</b> : Activité pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 2D de Fraise  |
| de d'Aounna par CPG-SM 48   |

# Liste des figures

| Figure 1. Schéma des principales glandes endocrines du corps humain                  | 12        |
|--|-----------|
| Figure 2. Mécanismes d'action des hormones   | 15        |
| Figure 3. Mécanisme d'action de perturbation endocrinienne                           | 17        |
| Figure 4. La Situation géographique de la wilaya de Jijel                            | 23        |
| Figure 5. Diagramme Ombrothermique de Gaussen de la région de jijel                  | 24        |
| Figure 6. La répartition des terrains agricole dans la wilaya de Jijel               | 25        |
| Figure 7. L'évolution de production des fraises dans la wilaya de Jijel              | 27        |
| Figure 8. Site de prélèvement Beni Belaid  | 29        |
| Figure 9. Site de prélèvement Sidi Abdlaziz  | 29        |
| Figure 10. Site de prélèvement El Mezair   | 30        |
| Figure 11. Site de prélèvement El Aouna  | 30        |
| Figure 12. Les étapes de séchage des fraises pour l'analyse                          | 34        |
| Figure 13. L'appareille de Soxhlet   | 34        |
| Figure 14. L'appareille de l'évaporateur rotatif                                     | 35        |
| Figure 15. L'appareille de CPG/SM  | 35        |
| Figure 16. Protocole expérimental d'extraction des résidus des pesticides dans les t | fraises36 |
| Figure 17. La maladie Botrytis de la fraise  | 38        |
| Figure 18. Le dégât des acariens sur la fraise                                       | 38        |
| Figure 19. La maladie Pourriture des Racines de la fraise                            | 39        |
| Figure 20. La maladie Mildiou poudreux   | 39        |
| Figure 21 : Profil chromatographique d'échantillon de Beni Belaid (1A)               | 49        |
| Figure 22 : Profil chromatographique d'échantillon de Beni Belaid (2A)               | 49        |
| Figure 23 : Profil chromatographique d'échantillon de Sidi Abd El Aziz (1B)          | 49        |
| Figure 24 : Profil chromatographique d'échantillon de Sidi Abd El Aziz (2B)          | 50        |
| Figure 25: Profil chromatographique d'échantillon de d'El- Mezair (1C) (1C)          | 50        |
| Figure 26 : Profil chromatographique d'échantillon de d'El- Mezair (2C)              |           |
| Figure 27 : Profil chromatographique d'échantillon de d'Aouenna (1D)                 |           |
| Figure 28: Profil chromatographique d'échantillon de d'Aouenna (2D)                  | 51        |

# Introduction Sénérale

Beaucoup de produits chimiques synthétiques utilisés dans les applications industrielles et agricoles sont maintenant largement dispersés en tant que contaminants dans l'environnement. La population est exposée à ces produits chimiques dans l'air, l'eau et les aliments, et parfois aussi comme ingrédients dans les produits de consommation et de soins personnels(Sushil, 2014). Ceux-ci comprennent certains pesticides (fongicides, herbicides et insecticides) et produits chimiques, ainsi que d'autres produits synthétiques et certains métaux (Soto, 2011).

Depuis les années 1950 les pesticides sont largement utilisés dans le monde entier. Afin d'amélioré la qualité des cultures, augmenter leur rendement, et conserver les récoltes entreposées et traitement préventif et curatif, malheureusement dit traitement dit résidus (Allsop*et al.*,2015).

L'utilisation des pesticides a un impact pernicieux sur l'environnement car ils sont signalés parmi les polluants les plus dangereux de l'environnement en raison de leur persistance, leur mobilité dans la nature et leurs effets à long terme sur les organismes vivants. De nombreuses études épidémiologique suggèrent une corrélation entre l'utilisation professionnelle des pesticides et l'apparition de certaines pathologies chez les populations concernées. Des effets cancérigènes, neurotoxiques ou de type perturbation endocrine, des problèmes d'infertilité ou encore du système immunitaire affaibli sont plus fréquents chez ces populations (Alavanja*et al.*, 2004).

Les pesticides sont placés en tête du classement des perturbateurs endocriniens : il s'agit de la famille des produits chimiques la plus représentée dans la liste des perturbateurs endocriniens et la` plus étudiée (Parent, 2009). L'un des premiers signes d'alerte sur les perturbateurs endocriniens a été donné par Rachel Carson dans son livre SilentSpring (1962) dans lequel elle décrit les effets du Dichlorodiphényltrichloroéthane(DDT) sur le déclin des populations d'oiseaux (Leghait*et al.*, 1996).

Le système endocrinien du corps joue un rôle indispensable dans la régulation à court et à long terme des processus métaboliques (Nair et Sujatha, 2012).

Les perturbateurs endocriniens (ou modulateur endocrinien, leurre hormonal, *endocrine disruptor*en Anglais) sont des molécules organiques d'origines diverses qui ont la propriété de se lier a certains récepteurs intracellulaires. Ces molécules, que l'on peut retrouver dans

l'environnement ou dans la chaîne alimentaire animale ou humaine, ont donc, via cette activité de liaison aux récepteurs intracellulaires, un effet néfaste sur l'organisme humain, en perturbant notamment toute une série de fonctions hormonales (Colborn et Clement, 1992).

La fraise est une petite culture fruitière qui a une grande importance à travers le monde. L'introduction de la culture intensive de la fraise dans la wilaya de Jijel a débuté durant l'année 2001.Les fraises sont sensibles aux nuisibles comme la pourriture grise (le botryris), les méthodes de lutte sont présentées graduellement: des plus naturelles (la prévention) aux plus néfastes pour la santé et l'environnement (les pesticides chimiques de synthèse).

Le mémoire propose une réflexion construite à partir d'éléments de la bibliographie scientifique sur les pesticides, et leurs conséquences sur le système endocrinien. L'objectif de notre travail et la recherche des résidus des pesticides dans les fraises. Le manuscrit comporte quatre parties :

- La première partie est consacrée à l'étude bibliographique sur les pesticides, sur leurs différentes classifications et sur le devenir dans l'organisme humaine.
- La deuxième partie est réservée à la présentation de perturbation de système endocrinien, sur leurs mécanismes d'action et sur les effets sanitaire
- La troisième partie nous aborderons le matériel et les méthodes utilisées qui ont permis à l'aboutissement des résultats.
- ➤ Enfin, la quatrième partie, comprendra les résultats analytiques et la discussion de nos résultats obtenus.
- Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

# 1.Définition de pesticides

Terme d'origine anglo-saxonne, passé de nos jours dans le langage courant, provenant du mot anglais « Pest » qui signifie ravageur, espèce nuisible et «cide » signifiant frapper, abattre, tuer. Les pesticides sont des substances chimiques minérales ou organiques de synthèse utilisées à vaste échelle contre les ravageurs des cultures, les animaux nuisibles et les agents vecteurs d'affections parasitaire ou microbiologique de l'homme et des animaux domestique (Ramade,2002).

Selon le codex alimentairus les pesticide sont toute substance destinée à prévenir, détruire, attirer, repousser ou combattre tout élément nuisible y compris toute espèce indésirable de plantes ou d'insectes pendant la production, le stockage, le transport, la distribution et la préparation d'aliments, de denrées agricoles ou de produits pour l'alimentation animale, ou pouvant être appliquée aux animaux pour les débarrasser d'ectoparasites. Ce terme englobe les substances utilisées comme régulateurs de la croissance végétale, défoliants, excitateurs, agents d'ébourgeonnement ou inhibiteurs de germination, ainsi que les substances appliquées aux cultures avant ou après la récolte pour protéger le produit contre toute détérioration pendant l'entreposage et le transport(CCA, 2017). D'un point de vue réglementaire, on distingue:

- Les produits phytosanitaires : substances chimiques destinées à la protection des végétaux contre les organismes nuisibles aux cultures.
- Les biocides : substances chimiques utilisées dans les domaines non agricoles contre les organismes nuisibles (IAURIF, 2010).

Un pesticide comprend une ou plus des matières actives et des matières additives. La présentation sous laquelle un pesticide est vendu et utilisé est appelée « formulation».La formulation est composée de deux types de matières :

- Les matières actives sont responsables de l'effet et de la toxicité intrinsèque d'un pesticide.
- Les matières additives permettent l'utilisation de la formulation, assurent la stabilité des matières actives durant le stockage et/ou l'utilisation. Les matières additives sont souvent appelées des adjuvants, des solvants, ou des excipients(UITA, 2004).

# 2. Classification des pesticides

Il existe de nombreuses classifications des pesticides, en fonction de l'organisme visé ou de la structure chimique du composé utilisé.

#### 2.1. Classification selon la cible visée

#### 2.1.1. Les herbicides

Les herbicides sont des substances qui, généralement, détruisent leurs plantes cibles, nommées adventices ou mauvaises herbes (Regnault-Roge*et al.*,2005). Les herbicides, défanants et débroussaillants peuvent agir par contact ou par absorption racinaire et/ou foliaire ils perturbent la respiration, la division cellulaire, la photosynthèse, la biosynthèse des lipides, des acides aminés, la régulation hormonale des végétaux. La plupart des herbicides sont sélectifs de la culture traitée (Testut et Grillet,2007).

# 2.1.2.Les fongicides

Les fongicides permet de combattre la prolifération des maladies fongiques des plantes dues au développement du mycélium des champignons phytopathogènes dans leurs tissus (mildou, pourritures, rouilles.etc.). Ils sont employés à titre préventif en tuant les spores colonisatrices. Le soufre et le cuivre sont les plus anciens fongicides préventifs (Augier, 2008).

#### 2.1.3. Les insecticides

Les insecticides sont utilisés pour détruire les insectes nuisibles, un insecticide est en principe un composé chimique capable d'agir par contact, en traversant la cuticule des insectes et présentant de ce fait une toxicité relativement sélective pour ces organismes (Ramade ,2002). Ils peuvent agir à tous les stades du développement des insectes : sur les œufs les chenilles et les insectes adultes (Augier, 2008). D'autres familles, moins fréquentes, peuvent également être répertoriées :

- les corvicides contre les oiseaux ;
- les rodenticides pour lutter contre les taupes et les rongeurs ;
- les mollusques contre les mollusques ;
- les nématicides contre les nématodes (Periquet*et al.*,2004).

# 2.2. Classification selon leurs particularités chimique

# 2.2.1. Les pesticides inorganiques

Les pesticides inorganiques ne contiennent pas de carbone dans le cadre de leur composition chimique. Ces composés ont généralement des poids moléculaires relativement faibles et contiennent souvent moins dix atomes. Ils sont peu nombreux mais certains sont utilisées en très grandes quantités comme le soufre et le cuivre. L'essentiel des pesticides inorganiques sont des fongicides à base de soufre et de cuivre sous diverses formes dont une des plus utilisées est la

bouillie bordelais employée pour traiter la vigne, les arbres fruitiers la pomme de terre et de nombreuse cultures (Calvet *et al.*, 2005).

### 2.2.2. Les pesticides organo-métalliques

Ce sont des fongicides dont la molécule est constituée par un complexe d'un métal tel que le zinc et le manganèse et d'un anion organique dithiocarbamate des exemples de ces pesticides sont le mancozèbe (avec le zinc)et le manèbe (avec le manganèse)(Calvet *et al* ., 2005).

# 2.2.3. Les pesticides organiques

Les composés organiques ont une structure à base d'atomes de carbone combinés avec de l'hydrogène et d'autres éléments. Le pétrole et le gaz sont actuellement la source de 90% des composés organiques produits et ont, en grande partie, remplacé le charbon ainsi que les matières premières employées précédemment, qu'elles soient d'origine végétale ou animale (Stellman, 2000). Les pesticides organiques de synthèse peuvent être séparés en groupes en fonction de la nature chimique de la substance active majoritaire qui compose les produits phytosanitaires. On distingue comme principales familles (Annexe 1) les organochlorés éles organophosphorésé Pyréthrinoïdes de synthèse et les carbamates (Chiali, 2013).

# 3. Modes d'expositions de l'homme aux pesticides

L'exposition aux pesticides peut se produire directement dans le cadre de leur fabrication ou de leurs utilisations professionnelles ou domestiques, mais aussi indirectement par l'air, le contact de surfaces contaminées ou la consommation des eaux et denrées alimentaires. Selon les circonstances, ce sont soit des populations professionnellement exposées, soit la population générale qui sera concernée. L'exposition aux pesticides se caractérise donc par une multiplicité des voies d'exposition, ces substances pouvant pénétrer dans l'organisme par contact cutané, par ingestion et par inhalation (CPP, 2002). En population générale, la voie orale est souvent considérée comme la voie d'exposition la plus importante. Elle est due à l'ingestion d'aliments ou de boissons contenant des résidus de pesticides ainsi qu'a l'ingestion non alimentaire (poussières), surtout chez les enfants(INSERM, 2013).

#### 4. Les propriétés physique et chimique des pesticides

Lse propriétés physico - chimique permettent notamment de connaître l'affinité de chaque substance pour un compartiment environnemental donné (eau, air et sol) et la distribution de la

substance entre ces différents compartiments, après utilisation dans un milieu biophysique donné. Les principales propriétés physico-chimiques sont présentées ci-dessous.

- Etat physique : Solide, cristallisé ou amorphe, liquide ou gaz si la couleur et l'odeur peuvent être précisées.
- Pression de vapeur (ou tension de vapeur) : Caractérise l'aptitude d'une substance active à se volatiliser (en Pascal).
- Constante de Henry : Caractérise l'aptitude d'une substance active en solution à se volatiliser (en Pa/m³/mol).
- Solubilité dans l'eau ou dans les solvants organiques : Caractérise l'aptitude d'une substance active à se solubiliser (en mg/L).
- Coefficient de partage octanol/eauDésigné par P ou Kow : grandeur sans, définie à une température et à un pH donnés. Il est souvent exprimé en logarithme décimal : log de P (indicateur arbitraire de liposolubilité d'une substance) :
- Si  $\log P \ge 3$ , la substance active est susceptible de s'accumuler dans les graisses et il existe un risque de bioamplification dans la chaîne alimentaire si la substance est persistante.
- Vitesse d'hydrolyse (ou stabilité dans l'eau) Evaluée par le temps de dégradation de 50 % de la quantité initiale de substance active (DT50) dans l'eau, exprimé en jours ou en heures à un pH donné(AFSSET, 2010).

# 5. Devenir des pesticides dans l'organisme humain

#### 5.1. Latoxicocinétique

Latoxicocinétique peut être définie comme l'étude des mouvements dynamique des xénobiotiques durant leur passage dans le corps humain en d'autre mots la toxicocinétique renseigne sur la façon avec laquelle l'organisme agit sur une substance par l'intermédiaire des processus d'absorption, de distributionde, biotransformation et d'excrétion (Gerin, 2003).

Comme tous les xénobiotiques, les pesticides peuvent être absorbés par voie cutanée, orale ou pulmonaire et travers la membrane biologique par divers mécanisme (INSERM, 2013).Pendant ou après son transport dans le sang, les xénobiotiquespeuvent entrer en contact avec différentes cellules de l'organisme qui ont la capacité de le transformer. L'ensemble des réactions de la transformation métabolique est appelée biotransformation, tandis que les produits de la biotransformation sont appelés métabolites. Il peut en résulter un produit moins toxique (détoxification) ou plus toxique (activation).La transformation des toxiques est surtout effectuée par le foie, qui contient une

multitude d'enzymesau cours de plusieurs réactions afin de faciliter son excrétion dans les urines par les reins de façon rapides mais aussi et dans les selle(Lapointe, 2004).

# 5.2. La toxicodynamique

En termes simple l'analyse toxicodynamique concerne les phénomènesà l'origine de la production des effets (toxicité) exercés par les xénobiotiques sur l'organisme (Gerin, 2003).

#### 5.2.1. La toxicité aigue

L'intoxication aiguë par pesticide représente toute maladie ou effet sur la santé résultant d'une exposition réelle ou présumée à un pesticide dans une courte durée (12-24-48h) à une dose forte, généralement unique. L'intoxication aiguë par pesticide peut être d'origine accidentelle ou volontaire. Elles se manifestent par une atteinte locale et/ ou systémique, entrainant des affections respiratoire, neurotoxique, cardiovasculaire, endocrine, gastro-intestinale, néphrotoxique et allergique (Soulaymani, 2010). Certains indices de toxicité tant aiguës que chroniques peuvent être utilisés pour évaluer le niveau de risque ou le degré de toxicité des pesticides.

# 5.2.2. La toxicité chronique

Depuis plus de vingt ans, les effets chroniques des pesticides sont essentiellement étudiés dans les populations professionnellement exposées, les études les plus nombreuses concernant le cancer (Tron, 2001). L'intoxication chronique survient normalement suite à l'absorption répétée pendant plusieurs jours, plusieurs mois et même plusieurs années, de faibles doses de pesticides qui peuvent s'accumuler dans l'organisme. Elle peut être aussi le résultat d'intoxications aiguës répétées (Onil et Louis. 2001). Plusieurs études indiquent que certains pesticides pourraient avoir des effets sur :

# > la reproduction et le développement

Parmi les effets possiblessedtnosanomalies du développement embryonnaire qui incluent les lésions structurales (malformations) et les lésions fonctionnelles (retard de croissance et de développement). La prématurité, la diminution de la fertilité, l'infertilité, la baisse de libido et la diminution de la production et de la mobilité des spermatozoïdes (Onil et Louis. 2001).

#### Le cancer

De nombreuses études ont établi des liens plus ou moins importants entre l'exposition professionnelle aux pesticides et certaines formes de cancer le cancer du cerveau, le cancer de la prostate et le lymphome de Hodgkin. De faibles possibilités d'association ont aussi été faites pour le

cancer du sein, du poumon, du pancréas, de la vessie, des testicules et de l'estomac (Lee *et al.*, 2008).

# sur le système immunitaire

Il ya une probabilité d'une relation entre les pesticides et l'augmentation des risques de maladies infectieuses. Et la diminution de production d'anticorps et des réactions d'hypersensibilité retardées pourraient aussi être associées à l'exposition à ces produits (Onil et Louis, 2001).

# sur le système nerveux

Les pesticides endommagent le cerveau et les nerfs. L'exposition à long terme aux pesticides peut causer la perte de mémoire, l'anxiété, les changements d'humeur et les troubles de concentration(Guanue, 2007)

# Sur le système endocrinien

Certaines substances de synthèse, dont les pesticides, peuvent perturber le système hormonal ou endocrinien et provoquer un déséquilibre physiologique(OniletLouis,2001) .Ces effet seront abordés dans le chapitre II. Parmi les autre effets possibles chez l'humain ,on peut noter l'obesite ,la decalcification des os et le diabetes (Lee *et al.*,2008).

# 6. Résidus des pesticides et indicestoxicologiques

On entend par résidus de pesticide toute substance déterminée présente dans les aliments, les denrées agricoles ou les produits pour l'alimentation animale à la suite de l'utilisation d'un pesticide. Ce terme englobe tous les dérivés d'un pesticide, tels que les produits de conversion et de réaction, le métabolisme et les impuretés jugées importantes sur le plan toxicologie (OMS ,1997).

Résidu toxique signifie évidemment tout résidu pouvant avoir une importance sur le plan toxicologique dans la marge des doses résiduelles ; il n'y a pas de composé toxique mais plutôt des doses toxiques(CCA, 2017).Les pesticides sont des composes dont la toxicité des résidus dans l'eau et les aliments est contrôlée par plusieurs paramètre (Tableau 1) les principaux sont :

**Tableau 1**: les principaux paramètres qui contrôlent la toxicité des résidus des pesticides (Onil et Louis, 2001; JORA ,2014; DPVCT, 2015 ;).

| Paramètre                        | Définition   |  |  |  |  |  |
|----------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| Limite maximale de résidus (LMR) | Teneur à ne pas dépasser dans un produit                     |  |  |  |  |  |
|                                  | alimentaire, elle s'exprime en milligramme de                |  |  |  |  |  |
|                                  | résidus par kilogramme de produit alimentaire                |  |  |  |  |  |
|                                  | (mg/kg)  |  |  |  |  |  |
| Dose Létale 50 (DL50)            | Quantité de substancenécessaire pour tuer 50 % des           |  |  |  |  |  |
|                                  | animaux d'un lot expérimentale (en mg.kg <sup>-1</sup> p.c). |  |  |  |  |  |
| Dose journalière admise (DJA)    | C'est la quantité d'une substance pouvant être               |  |  |  |  |  |
|                                  | quotidiennement consommée au cours d'une vie                 |  |  |  |  |  |
|                                  | entière sans présenter le moindre risque ou effet            |  |  |  |  |  |
|                                  | secondaire .Elle est exprimée (mg/kg .p.c).                  |  |  |  |  |  |

# 7.Règlementation

L'intérêt public concernant les résidus de pesticides dans les produits de consommation n'a cessé d'augmenter ces dernières années (Haib,2003) et a conduit les autorités législatives à mettre en place des réglementations strictes ainsi que des suivis de la qualité des produits de consommation. Ces actions sont menées dans le but d'éviter les risques pour le consommateur mais aussi pour régulariser le marché mondial (Frenich, 2004). Parallèlement, la réglementation des pesticides s'effectue à différentes échelles : au niveau européen et national.

#### 7.1. Au niveau européen

Depuis le 1<sup>er</sup>septembre 2008, le règlement européen CE n° 396/2005 s'applique à la teneur en résidus de pesticides. Les LMR sont fixées à partir de constatations scientifiques. Ainsi, l'Agence européenne de sécurité des aliments conduit une évaluation de l'ingestion de résidus par les consommateurs avant de se prononcer sur l'innocuité d'une LMR. Cette agence s'appuie sur la toxicité du pesticide, les teneurs maximales attendues dans les aliments et les différents régimes alimentaires des consommateurs européens. Des aliments destinés à l'alimentation humaine et animale. Les limites maximales applicables aux résidus (LMR) ont pour but de protéger les consommateurs contre l'exposition à des niveaux inacceptables de résidus de pesticides dans les denrées alimentaires et les aliments pour animaux. Ce règlement permet ainsi que chaque catégorie de consommateurs, y compris les plus vulnérables (nourrissons et enfants) et les végétariens, soit protégée de manière suffisante (Chubilleau*et al.*, 2011).

# 7.2. En Algérie

Le contrôle des pesticides n'était pas encore réglementé de 1962 à 1967 par conséquent aucune autorisation n'était exigée quant à la commercialisation et l'utilisation des pesticides a usage agricole ce n'est qu'en 1987 que la loi phytosanitaire n<sup>0</sup> 87-17 du 1<sup>er</sup> Aout 1987 relative à la protection phytosanitaire à l'ensemble des aspects liés à la commercialisation et au stockage et l'utilisation des produits phytosanitaire (CDD, 2011).

Au terme de la loi aucun produit phytosanitaire ne peut être commercialisé importé, ou fabriqué, s'il n'est pas fait l'objet d'une homologation. L'homologation des produits phytosanitaire a été instituée en Algérie par les exécutifs suivant qui fixent les mesures applicables lors de l'importation et de l'exportation des produits phytosanitaires a usage agricole :

- n<sup>0</sup> 95-405 du 02 décembre 1995 (Annexe2).
- n<sup>0</sup> 10-69 du 31 janvier 2010 (Annexe3) (JORA,2010).

# I. Rappel sur le système endocrinien

Pour survivre, se développer et se reproduire, un organisme pluricellulaire, y compris humain, doit avoir une coordination efficace entre tissus, organes et systèmes d'organes pour répondre aux exigences physiologiques et aux défis environnementaux. Le systèmeendocrinien répond aux conditions internes et externes et communique par l'intermédiaire des hormones produites par les cellules sécrétoires dans les organes et les tissus(Chou et Henderson, 2014).

Le system endocrinien, le seconde system de régulation de l'organisme en importance, qui travaille en synergique avec le système nerveux pour coordonner l'activité cellulaire dont dépend l'homéostasie (Marie et Elaine,2005).Pour comprendre la perturbation endocrinienne, il faut comprendre les caractéristiques fondamentales du système endocrinien. Une série de glandes sans conduits qui sécrètent des hormones directement dans le sang pour réguler diverses fonctions du corps(Bergman *et al.*, 2013). Ces hormones jouent un rôle dans la croissance, le métabolisme et le maintien de l'homéostasie(Morganet Tsai,2015).

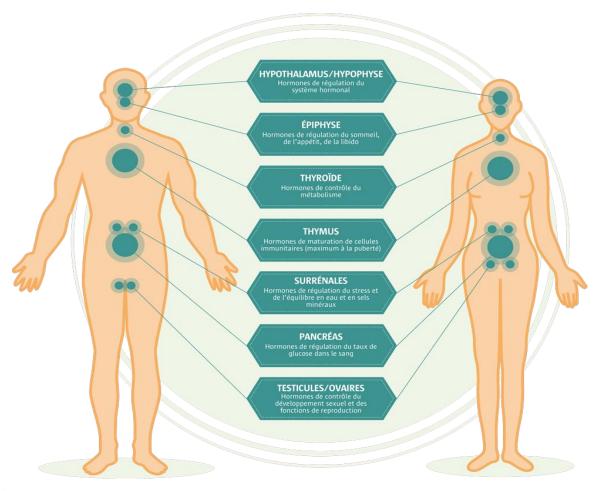
# I.1.Les glandes endocrines

Les glandes sont des groupes de cellulesépithéliales produisant des sécrétionsspécialisées, qui déchargent leur sécrétion sur la surface épithéliale des organes creux, soit directement soit par l'intermédiaire d'un canal, sontappelées glandes exocrines. La taille, la forme et la complexité des glandes exocrines sont très variables, les secrétions des glandes exocrines incluent le mucus, la salive, les sucs digestifs le cérumen. D'autres glandes libèrent leurs sécrétions dans le sang et dans la lymphe. Elles sont appelées glandes endocrines (glandes sans canal) (Waugh etGrant, 2002).

Comparativement aux autres organes, les glandes qui forment le système endocrinien sont de petites dimensions et d'apparence modeste Les glandes endocrines sont responsables de la synthèse et de la sécrétion de messagers chimiques appelés hormones que le courant sanguin distribue dans tout le corps où elles vont agir au niveau d'organes spécifiques, les organes cibles. Avec le système nerveux, les hormones assurent la coordination et la synthèse des fonctions de tous les systèmes physiologiques (Marie et Elaine, 2000).

Les glandes endocrines sont l'hypophyse, la glande thyroïde, les glandes parathyroïdes, les glandes surrénales, le corps pinéal et le thymus (figure 1).Par ailleurs, plusieurs organes renferment des incrustations de tissu endocrinien et produisent des hormones en plus de secrétions exocrines.Ces organes, dont le pancréas et les gonades (les ovaires et les testicules), sont aussi des glandes

endocrines, on les appelle parfois glandes mixtes. L'hypothalamus fait partie d'une catégorie particulière nom seulement remplit-il des fonctions nerveuses, mais il produit etlibéré des hormones, si bien qu'on peut le considérer comme un organe neuro-endocrinien (Marie et Elaine, 2005).



**Figure1**. Schéma des principales glandes endocrines du corps humain, illustrées chez la femme (à gauche) et chez l'homme (à droite) [1].

### I.2. Les hormones (les Médiateurs)

Les hormones sont des substances chimiques sécrétées par les glandes endocrines, et transportées par la circulation sanguine, exerçant une action caractéristique sur un organe ou un tissu situé à distance, généralement après dilution et distribution dans tout l'organisme (La rousse agricole, 2002). Les hormones sont essentielles pour contrôler un grand nombre de processus dans le corps humain (Tableau 2), des processus tôt tels que la différenciation cellulaire pendant le développement embryonnaire et la formation d'organe, au contrôle de tissus et de fonction d'organe à l'âge adulte (Bergman *et al.*, 2013). Les hormones servent au contrôle et à la régulation des fonctions de l'organisme. Leur libération eststimulée (ou inhibée) par des facteurs spécifiques (Silbernaglet Lang, 1998).

**Tableau 2**: Les déférentes fonctions nécessitant des hormones pour développer des actions vitales pour l'organisme (MEDD,2003).

| Fonction        | Hormones                              | Réponses                               |
|-----------------|---------------------------------------|--|
| Reproduction    | Androgènes, æstrogènes, progestérone, | Production de gamètes, facteur de      |
|                 | hormone hypophysaires (LH, FSH,       | croissance, lactation, des             |
|                 | prolactine)                           | caractéristiques secondaires et du     |
|                 |                                       | comportement sexuel                    |
| Croissance et   | Hormone de croissance, hormone        |  |
| développement   | thyroidinnen, insuline,oestrogenes,   | Large action sur la croissance         |
|                 | progesterone.                         |  |
| Maintien de     | Vasopressine, aldostérone, hormone    | Contrôle du volume et de la pression   |
| l'environnement | parathyroïdienne et prostaglandine.   | des électrolytes. Contrôle des os, des |
| interne         |                                       | muscles et de la graisse.              |
|                 |                                       |  |
| Disponibilité   | Insuline, glucagon, hormones          | Régulation du métabolisme              |
| énergétique     | thyroïdiennes.                        |  |

Les hormones agissent sur les cellules sécrétrices elles-mêmes (action autocrine), influencent les cellules voisines (action paracrine), ou atteignent via la circulation sanguine des cellules cibles situées dans d'autres organes (action endocrine) (Silbernagl et Lang ,1998).

Les hormones peuvent être des amines, des acides amines, de polypeptides des protéines ou des stéroïdes (William et Ganon ,2003),se déplacent à travers des circulations sanguines et lymphatiques vers des organes et des tissus cibles dans d'autres parties du corps (Chou et Henderson ,2014).

# I.2.1. Polypeptides

Ces hormones sont constituées de chaînes d'acides aminés inférieures à environ 100 acides aminés. Certains exemples importants comprennent l'insuline et l'hormone antidiurétique (ADH).

# I.2.2. Glycoprotéines

Ceux-ci sont composés d'un polypeptide significativement plus long que 100 acides aminés auquel est attaché un glucide de carbone. Des exemples incluent l'hormone folliculo-stimulante (FSH) et l'hormone lutéinisante (LH).

#### I.2.3. Amines

Dérivé des acides aminées tyrosines et tryptophane, ils comprennent des hormones sécrétées par la moelle surrénale, la thyroïde et les glandes pinéales (RAB, 2008).

#### I.2.4. Stéroïdes.

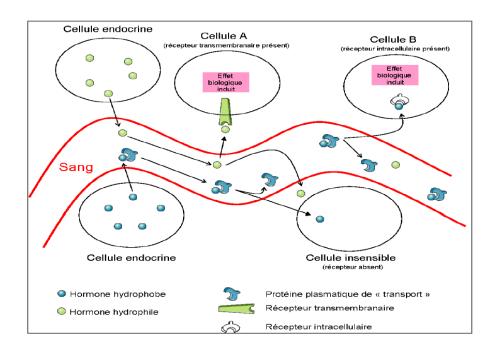
Les hormones stéroïdes (synthétisées à partir du cholestérol) comprennent les hormones sexuelles élaborées par les gonades (ovaires et testicules) et les hormones élaborées par le cortex surrénal(Marie et Elaine,2000).

Toutes les hormones peuvent être classées comme lipophiles (liposolubles) ou hydrophiles (hydrosolubles). Les hormones lipophiles comprennent les hormones stéroïdes et la thyroxine. Toutes les autres hormones sont hydrosolubles (Tableau 3). Cette distinction est importante pour comprendre comment ces hormones régulent leurs cellules cibles(RAB,2008).

Tableau 3: Les différentes catégories d'hormones (Huhtaniemi et Martini, 2015).

| L'hormone                 | Caractéristiques                 | La fonction                  |  |  |  |
|---------------------------|----------------------------------|------------------------------|--|--|--|
| Hormones dérivées d'amine | Un seul acide aminé (tyrosine ou | Hydrophile                   |  |  |  |
|                           | tryptophane) dérivé              | Fixation des récepteurs      |  |  |  |
|                           |                                  | de surface                   |  |  |  |
| Hormones peptidiques      | Chaine d'acides aminés           | Lipophile                    |  |  |  |
| Hormones stéroïdes        | Dérivé du cholestérol            | Fixation des récepteurs      |  |  |  |
| Hormones lipoïdiques      | Dérive de lipides ou             | intracellulaire ou nucléaire |  |  |  |
|                           | phospholipides                   |                              |  |  |  |

Pour réagir à une hormone, une cellule cible doit posséder des récepteurs auxquels l'hormone peut se lier de manière complémentaire. En d'autre termes, c'est la présence du récepteur hormonal qui confère a la cellule cible sa sensibilité vis-à-vis de l'hormone (Ludwing, 2011). Ces récepteurs sont présents soit dans la membrane plasmique pour les hormones peptidiques (figure 2, cellule cible A), soit dans la cellule pour les stéroïdes et les thyroïdiennes (figure 2, cellule cible B) (Nussey et Whitehead ,2006).



**Figure2**: mécanismes d'action des hormones (Nussey et Whitehead, 2006).

# II. Perturbation de système endocrinien

# II.1. Historique et définition

Le concept de perturbation endocrinienne est récent (PE) apparaît dès le XX<sup>ème</sup> siècle, c'est à cette époque que les produits chimiques et les molécules de synthèse sont en pleine expansion.

- Débute en 1962 grâce au travail de Rachel Carson, « SilentSpring » (titre français « Printemps silencieux»). C'est ensuite dans les années 90 que Theo Colborn, avec la collaboration de nombreux scientifiques, évoque les «imposteurs hormonaux» : certaines molécules de l'environnement auraient une influence sur le système hormonal des êtres vivants (Cardin, 2016).
- C'est en 1991, par la déclaration de Wingspread, qu'est utilisée pour la première fois l'expression « perturbateur endocrinien ». Il est ainsi reconnu qu' «un grand nombre de produits chimiques de synthèse libérés dans la nature, ainsi que quelques composés naturels, sont capables de dérégler le système endocrinien des animaux, y compris l'homme» (Diamanti*et al.*,2009).
- La définition la plus reconnue est celle de l'OMS (2002) : «une substance exogène ou un mélange de substances qui altère la(les) fonction(s) du système endocrinien et qui induit des effets nocifs sur la santé d'un organisme intact, de sa descendance ou de ses (sous) populations»(OMS, 2013).
- En 2009, l'Endocrine Society définit le PE «un PE est considéré, d'un point de vue physiologique, comme un composé, naturel ou synthétique, qui, par le biais d'expositions environnementales ou d'expositions non conformes ayant une incidence sur le développement, modifie

le système hormonal et le système homéostatique qui permettent à l'organisme de communiquer avec son environnement et de réagir à ses sollicitations»(Soto,2011).

Le 15 juin 2016, la Commission européenne donne, après trois ans d'attente, sa définition des PE d'un point de vue réglementaire : «Les perturbateurs endocriniens sont des substances chimiques qui altèrent le fonctionnement du système hormonal chez l'homme et l'animal. Ils ont trois caractéristiques cumulatives : une fonction hormonale, un effet indésirable, et un lien de causalité entre les deux ». Cette définition fait polémique, tant du côté industriel que du côté scientifique (Andrea, 2014).

#### II.2.Le mécanisme de perturbation endocrinienne

Les PE considérés par certains comme une «menace mondiale» pourraient être impliqués dans le développement de nombreuses pathologies dont l'incidence a augmenté ces dernières décennies parallèlement au développement économique de nos sociétés et trop rapidement pour qu'elle puisse s'expliquer uniquement par des facteurs génétiques (OMS/PNUE, 2012).

On considère, généralement, comme PE les produits chimiques capables d'interférer à n'importe quelle étape du fonctionnement d'un système endocrinien (Diamanti*et al.*, 2009).Les PE exercent leurs effets à la fois au niveau des récepteurs et du métabolisme. On pensait à l'origine que les PE fonctionnaient en agissant comme agonistes ou antagonistes aux récepteurs nucléaires (œstrogène, androgène, thyroïde, progestérone et rétinoïde) (Waring et Harris, 2011).

Plusieurs mécanismes d'action des PE sont connus :

- Limiter l'action des hormones endogènes (effet agoniste)(Figure 3),la substance de structure similaire peut interagir directement avec le récepteur de l'hormone et l'activer, mimant l'action d'une hormone endogène et induisant des effets similaires, notamment par l'activation ou l'inhibition de transcription des gènes(Waring et Harris, 2011).
- En bloquant le récepteur (effet antagoniste)(Figure 4),empêchant ainsi l'actionnormale des hormones endogènes,(Scippo et Maghuin, 2007)la substance vient se fixer sur le récepteur sans l'activer, empêchant la liaison de l'hormone endogèneà son récepteur. Ceci affecte les fonctions cellulaires normales liéesà l'hormone (Waring et Harris, 2011).
- En affectant la synthèse, le transport, le métabolisme et l'excrétion des hormones, avec des conséquences, des modifications deconcentration des hormones naturelles dans l'organisme. (Scippo et Maghuin, 2007), par exemple, la production d'hormones thyroïdiennes peut être inhibée par une dizaine de pesticides désorbants endocriniens (amitrole, cyhalothrine, fipronil, ioxynil, maneb, mancozétain, pentachloronitro-benzène, pyriméthanil, thiazopyr, ziram, zineb (Mnif, 2011). La substance peut avoir une action sur le métabolisme intracellulaire des glandes sécrétrices en perturbant les cascades de

biosynthèse des hormones elles-mêmes. Ces composés affectent potentiellement des enzymes spécifiques du métabolisme en stimulant ou inhibant leur activité(Tabb et Blumberg, 2006).

- En altérant le développement des récepteurs hormonaux et leurs fonctions : la substance peut activer ou supprimer le développement d'un récepteur cellulaire, et donc altérer les activités hormonales (Uzumcu et al.,2011).
- En altérant les fonctions par des interactions avec les hormones :La substance peut interagir avec une hormone et modifier le message issu de celle-ci et ainsi altérer les fonctions cellulaires (Tabb et Blumberg,2006).

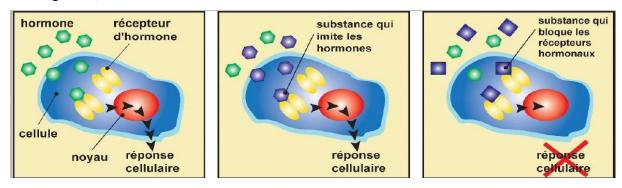


Figure 3: mécanisme d'action de perturbation endocrinienne (OFSP et OFEV, 2016).

Certains perturbateurs endocriniens peuvent traverser le placenta ou passer dans le lait maternel, les transmettant ainsi aux fœtus ou aux nourrissons, qui sont particulièrement sensibles aux fluctuations hormonales. Un autre problème est lié au fait que l'homme et l'environnement sont généralement exposés à un mélange inconnu de perturbateurs endocriniens. De ce fait, il est très difficile d'attribuer la responsabilité d'un effet à une substance bien précise d'une part, et d'autre part, l'association de plusieurs substances est susceptible de provoquer dans l'organisme des dommages non prévisibles (effet cocktail) (OFSP et OFEV, 2016). Il est nécessaire de souligner qu'une perturbation endocrinienne n'est pas un effet toxique en soit, mais un mécanisme d'action entraînant un effet et, sous certaines conditions, un effet nocif(Pillière et Bouslama, 2016).

# II.3. Classification des PE

Les perturbateurs endocriniens sont soit produits artificiellement (les produits chimiques industriels ou les produits phytosanitaires, biocides et pharmaceutiques), soit présents dans la nature, comme certains composants végétaux. On les trouve dans les produits du quotidien tels que les aliments, les médicaments, les cosmétiques et les objets usuels (Tableau 4), mais aussi dans les matériaux de construction (peintures et matériaux d'isolation notamment). (OFSP et OFEV, 2016).

#### II.3.1.Hormones naturelles

Sont des hormones synthétisées par le corps. Elles comprennent la progestérone, l'œstrogène, la testostérone, l'insuline...etc(Barbier, 2011). En effet on retrouve dans les gonades des animaux et dans les végétaux sous forme dephytœstrogène comme dans le soja. Ainsi, la question se pose de savoir, si la consommation au soja ou de viande animale ne pourrait pas faire augmenter le taux d'hormones sexuelles chez l'Homme et ainsi jouer le rôle de PE. Il a été montré que ce type d'hormones ne s'accumule pas dans l'organisme, mais elles pourraient avoir un probable effet chez le nouveau-né notamment. Une étude montre d'ailleurs que l'exposition au Soja pendant les périodes critiques engendre des anomalies au niveau de l'appareil reproducteur(Dadon et Reifen, 2010).

#### II.3.2. Hormones de synthèse

Sontconçues pour agir spécifiquement sur le système endocrinien et le moduler : contraceptifs oraux, traitements hormonaux substitutifs, additifsalimentaires pour animaux (Ricard, 2011).

# II.3.3. Les polluants chimiques anthropiques

Elles comprennent des produits chimiques conçus pour êtreutilisés dans l'industrie (produits d'entretien industriels parexemple), l'agriculture (pesticides) et des biens de consommation(additifs des plastiques par exemple). Elles incluent aussi lessubstances chimiques qui sont des sous-produits industrielscomme les dioxines (Duval et Simonot, 2010). Ces substances chimiques et d'autres tels les PCBs, le BPA et les phtalates sont détectables dans le sérum humain, la graisse et le sang de cordon ombilical (Gore *et al*, 2014).

**Tableau 4**: Classes de perturbateurs endocriniens.(Multigner et Kadhel, 2008)

| Les classes de perturbateurs | Exemple   |
|------------------------------|---|
| Hormones stéroïdes           | Œstrone ,oestriol(hormones sexuelles)           |
| Naturelles                   |   |
| Produits pharmaceutiques     | DES (distilbéne) · Kétokonazole (traitement du  |
|                              | pityriasis, pommade),tamoiféne                  |
|                              | (traitement de certainscancers du sein).        |
| Produits dentaires           | Bisphénol A                                     |
| Produits vétérinaires        | Dioxines, furanes, HAP                          |
| Produits à usage industriel  | Phtalates, bisphénol A,parabènes (conservateurs |
| ou domestique                | dans les produitsde beauté) arsenic, cadmium    |
| Produits phytosanitaires     | Organochlores(DDT,chlordecone),linuron          |
|                              | (herbicide),atrazine,simazine,linuron           |
| Phytooesrogenes              | Isoflavones(soja, trèfle)                       |
| Mycotoxines                  | Zéaralénone,ochratoxine A                       |

Plusieurs pesticides figurent sur les listes de pesticides perturbateurs endocriniens (Tableau 5)(Cravedi*et al.*,2007).Plus de 120 pesticides ont aujourd'hui étéidentifies comme ayant des propriétés perturbatrices sur le système endocrinien. Le tableau en présente certains, parmi les plus connus.

**Tableau 5**: pesticides perturbateur endocriniens communs et leurs effets(McKinlay et al,2008).

| Pesticides (familles) | Exemples             | Usage                | <b>Hormones perturbees</b> |  |  |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|--|--|
| Organochlorés         | DDT, Heptachlor,     | Insecticides         | Androgènes, œstrogènes,    |  |  |
|                       | Dicofol,Aldrine      |                      | prolactine                 |  |  |
| Organophosphorés      | Méthyl               | Insecticides surtout | Estrogènes, hormones       |  |  |
|                       | parathionChlorpyriph | quelques herbicides  | thyroïdiennes              |  |  |
|                       | Dichlorvos           |                      |                            |  |  |
| Carbamates            | Bendiocab            | Herbicides et        | Androgènes, estrogène,     |  |  |
|                       | Carbo furane         | Fongicides           | stéroïdes                  |  |  |
|                       | Fenoxycarb           |                      |                            |  |  |
| Triazines             | Atrazine             | Herbicides           | Androgènes                 |  |  |
| Pyrethroïdes          | Cypermethrine        | Insecticides         | Estrogènes, progestérone   |  |  |
|                       | Deltamethrine        |                      |                            |  |  |
|                       | Tetramethrine        |                      |                            |  |  |

# II.4. Les effets des pesticides perturbations endocriniennes

Depuis la découverte du DDT en 1939, de nombreux pesticides (organochlorés, organophosphorés, carbamates) ont été développés et largement utilisés dans le monde entier avec peu de directives ou de restrictions. Beaucoup de produits chimiques qui ont été identifiés comme perturbateurs endocriniens sont des pesticides. Parmilesquels, 46% sont des insecticides, 21% d'herbicides et 31% de fongicides. Au niveau humain, les pesticides perturbateurs endocriniens ont également été révélés pour perturber le développement reproductif et sexuel, et ces effets semblent dépendre de plusieurs facteurs, y compris le genre, l'âge, l'alimentation et la profession. L'âge est un facteur particulièrement sensible. Les fœtus humains, les nourrissons et les enfants présentent une plus grande susceptibilité que les adulte (Mnif*et al.*,2011).

# II.4.1. Effets sur la reproduction:

#### II.4.1.1.Troubles de la fertilité

#### Chez la femme

Certaines études sur les animaux et expérimentaux ont montré que l'exposition professionnelle ou environnementale à des niveaux élevés de certains produits chimiques, tels que les pesticides et les PCB, peut entraver la fertilité et augmenter le taux de fausses couches, mais toute relation avec la perturbation endocrinienne demeure spéculative(Damstra*et al.*,2002). Les troubles de la fertilitéliés aux PE touchent aussi bien les hommes que les femmes. Chez l'homme la fertilité peut être estimée par l'examen quantitatif et qualitatif des spermes ainsi que par l'évaluation du bilan sanguin des hormones de la reproduction. Chez la femme, la fertilité est estimée par le rythme ovulatoire et par l'évaluation du bilan sanguin des hormones de la reproduction (INSERM, 2013).

**Endométriose :** Il s'agit d'une maladie qui affecte les femmes où le tissu utérin apparaît dans certaines parties de l'abdomen autrement que l'utérus, ce qui provoque des douleurs et une infertilité. La maladie est aggravée par les œstrogènes. Certains rapports ont lié le développement de l'endométriose chez les femmes à l'exposition aux PE, comme les dioxines. Cependant, ces résultats sont discutables(Upson*et al.*,2013).

#### Chez l'homme

L'augmentation du nombre de malformations congénitales chez les organes sexuels masculins a été rapportée. Les anomalies sont le cryptorchidies, une condition dans laquelle les testicules restent à l'intérieur de la zone abdominale au lieu de descendre, et l'hypospadias, qui est une malformation où l'ouverture se trouve au-dessous du pénis au lieu de la fin. Le rôle possible de l'exposition à de PE dans ces malformations humaines n'a pas été étudié. Cependant, les études expérimentales montrent clairement qu'un certain nombre de PE peuvent perturber le développement du système reproducteur masculin (Mangeot., et al., 2016).

Qualité du sperme : Depuis 50 ans, une diminution de la qualité du sperme ainsi que desaqualitéaété observée(Anaëlle,2016). Un certain nombre d'études font état d'un déclin (depuis les années 1930) dans la qualité des spermatozoïdes humains dans plusieurs pays. Il existe clairement des variations importantes dans le nombre de spermatozoïdes, à l'intérieur et entre les pays, mais il n'existe pas de données solides qui abordent directement la relation possible la cause à l'effet entre la diminution de la qualité du sperme et l'exposition aux pesticides PE. Plusieurs méta-analyses des études existantes ont abouti à des conclusions différentes, et la question demeure controversée. Même s'il y a eu une

détérioration de la qualité du sperme, cela ne résulterait pas nécessairement d'une perturbation endocrinienne (Mengeot*et al.*,2016).

#### II.4.1.2.Ratio de sexe

Dans un certain nombre de régions et de pays, moins de garçons que de filles sont nés. Il est prouvé que des influences externes non identifiées sont associées à de tels changements, mais on ignore si les perturbateurs endocriniens sont impliqués (Upson *et al.*, 2013).

# II.4.1.3. La puberté précoce

Certaines études ont soulevé des inquiétudes quant à l'influence possible des PE sur le moment de la puberté, ou le processus de maturation sexuelle. Il ressort des études de population que l'âge auquel la puberté se produit normalement devient plus jeune, mais les raisons de cela et le rôle d'autres facteurs, comme la nutrition, doivent être clarifiés (Mengeot et al.,2016).

#### **II.4.1.4.** Cancer

Le cancer constitue le risque sanitaire associé à l'emploi despesticides le plus emblématique et médiatisé. L'augmentation del'incidence de nombreux types de cancers dans la plupart despays occidentaux au cours des dernières décennies conduit às'interroger légitimement sur ses causes. Certains types de cancers sont alors plus fréquents (Multigner,2005).

#### 1. Cancer du sein

Plusieurs études ont été publiées concernant l'influence des résidus de p esticideset desPCBs sur l'apparition d'une tumeur mammaire chezla femme. Tout produit manifestant des propriétésestrogéniques est susceptible d'accroître le risque dedéveloppement d'un cancer du sein (Chalier et Plomteux ,2002).

#### 2.Cancer du testicule

Le cancer du testicule est un cancer rare, environ 1 à 2 % des cancers toutes localisations confondues, et qui affecte principalement les jeunes adultes entre 20 et 35 ans. L'incidence est plus élevée dans les pays développés, en particulier dans le Nord de l'Europe, que dans les pays en voie de développement (INSERN,2013).

# 3. Cancer de la prostate

Au niveau mondial, le cancer de la prostate est le deuxième cancer le plus fréquent chez l'homme après celui du poumon. Le cancer de la prostate est en partie rattache à des causes environnementales, notamment aux pesticides. L'exemple bien connu est celui du chlordecone, un

insecticide organochloré utilise durant une vingtaine d'années dans les bananeraies des Antilles françaises. En tant que POP, cette molécule a ainsi contamine les nappes d'eau souterraines, des aliments pour animaux et des végétaux (Multigner*et al.*,2010)

#### II.4.2.Les effets de certains contaminants

Les Polluant organique persistant sont des molécules présentent un ou plusieurs impacts nuisibles prouvés sur la santé humaine. Les POP sont classer a des plusieurs dérivés tell que les phényles et les phtalates, ce dernier est plus apparus dans ces résultats. Les phtalates, bien que très largement utilisés dans les emballages, sont considérés comme de contaminants dès lors qu'ils migrent dans les matrices alimentaires, la présence de ce contaminants dans les résultats confirme que les phtalates utiliser dans l'agriculture des fraises sous serre qui localises dans les plastiques et aussi les installations utilisées pour l'irrigation peuvent se reléguer, migrer ou s'évaporer dans l'air intérieur et contaminer les fruits.

Certains phtalates sont toxiques pour la reproduction et le développement chez les animaux et les suspects de perturbateurs endocriniens chez les humains. L'évaluation de l'exposition via la modélisation des données ambiantes donne des indications selon lesquelles l'exposition des enfants aux phtalates dépasse celle des adultes (Heudorf*et al* .,2007).Des études antérieures sur dinbutylphthalat DBP) et le phtalate de di- (2- éthylhexyle) ont montré que ces composés ont modifient l'equilibre des hormones et induit le développement d'une atrophie testiculaire dans le rat(Foster *et al.*, 1980).

Chapitre III matériel et méthodes

#### I. Présentation de la zone d'étude

L'analyse des résidus de pesticide dans les denrées alimentaires suscite un grand intérêt auprès des laboratoires nationaux à cause de la large utilisation des pesticides, leur dispersion dans l'environnement et leur toxicité. Notre choix s'est porté sur le fruit de fraise (*Fragaria* × *ananassa*). Le but de ce mémoire c'est la recherche de résidus des pesticides dans la fraise, pour atteindre l'objectif de l'identification qualitative et quantitative de ces résidus par la méthode d'extraction de Soxhlet avec une mélanges de cyclohexane et d'Acétone comme solvant, à l'aide de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CPG/SM.

# I.1. Présentation de la wilaya de Jijel

# I.1.1. Situation géographique

La région de Jijel fait partie du Sahel littoral de l'Algérie (figure 4); elle est située entre les latitudes 36° 10 et 36° 50 Nord et les longitudes 5° 25 et 6° 30 Est. Le territoire de la wilaya dont la superficie s'élève à 2396 km² est bordé:

- -Au Nord par la méditerranée;
- -Au Sud par la wilaya de Mila;
- -Au Sud-Est par la wilaya de Constantine;
- -Au Sud-Ouest par la wilaya de Sétif. (CAWJ, 2017)



**Figure 4:**la Situation géographique de la wilaya de Jijel [2]

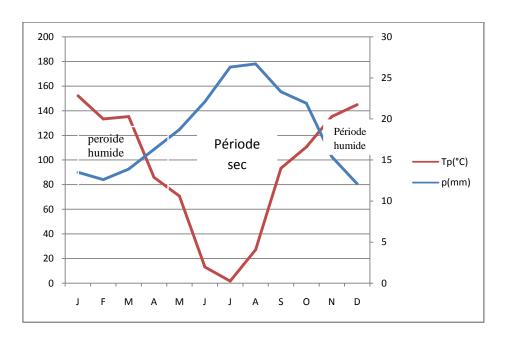
Chapitre III matériel et méthodes

# I.1.2. Caractéristiques climatiques :

Comme toutes les régions du littoral algérien, la wilaya de Jijel est caractérisée par un climat tempéré de type méditerranéen, avec un hiver pluvieux et relativement doux, marqué parfois par le passage du phénomène de sirocco (Rouibah et Douman, 2013). La répartition mensuelle des précipitations et des températures est représentée dans le tableau 6. Elle bénéficie une pluviométrie de l'ordre de 1017.27 mm/an, donc elle est parmi les régions les plus arrosées d'Algérie (figure 5), ce qui lui assure d'importantes ressources en eaux superficielles (Clavien et Delabays, 2006).

**Tableau 6 :** Moyennes mensuelles de température (C°) et de précipitation (mm) à Jijel (période 2007 à 2016) (ONM, 2016).

|        | J     | F     | M     | A    | M    | J    | J    | A     | S    | O     | N     | D     |
|--------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| P (mm) | 152.1 | 133.3 | 135.2 | 85.9 | 70.7 | 13.1 | 1.7  | 27.17 | 93.3 | 110.5 | 135.3 | 144.9 |
| Tp(C°) | 13.5  | 12.6  | 13.9  | 16.3 | 18.7 | 22.1 | 26.3 | 26.7  | 23.3 | 21.9  | 15.4  | 12,1  |



**Figure 5 :** Diagramme Ombrothermique de Gaussen pour la région de Jijel (période 2007 à 2016) (ONM ,2016)

#### I.1.3.Le relief:

La Wilaya de Jijel est caractérisée par un relief montagneux, on distingue principalement deux régions physiques:

#### I.1.3.1. Les zones de plaines:

Situées au nord, le long de bande littorale allant des petites plaines deJijel, les plaines d'El-Aouana, le bassin de Jijel, les vallées de Oued Kébir, Oued Boussiaba et les plaines de Oued Z'hor.

## I.1.3.2. Les zone de montagnes:

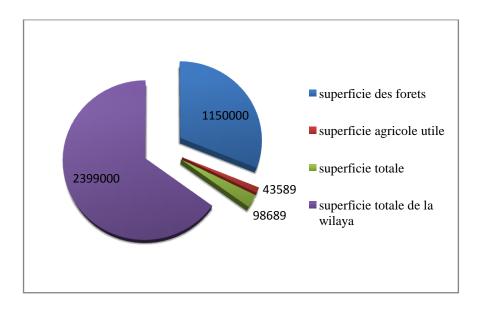
Elles constituent l'essentiel du territoire de la wilaya (82%) et sont composées de deux groupes:

**Groupe 1:** Zones moyennes montagnes situées dans la partie littorale et centrale de la wilaya, caractérisée par une couverture végétale très abondante et un réseau hydrographique important.

**Groupe 2:** Zones de montagnes difficiles situées à la limite sud de la wilaya, elles comportent les plus hauts sommets de la wilaya dont les principaux sont: Tamasghida, Tababour, Bouazza et Seddat (CAWJ, 2014).

## I.1.4.L'agriculture

L'agriculture constitue l'activité économique principale de la Wilaya de Jijel. Ce secteur dénombre plus de 19.443 exploitations agricoles dont 95% relèvent du statut privé. Il est à noter que 83% des exploitations ont une superficie inférieure à 05 ha (figure 6). Superficie Total de la wilaya (S.T): 239.000 ha. Superficie Agricole Totale (S.A.T): 98 .689 ha soit 41% SAT Superficie Agricole Utile (S.A.U): 43.589 ha soit 44% SAT, Superficie Irriguée: 5.200 ha soit 11.90% SAU. Superficie des forets:115.000 ha soit 48% ST dont 43.000 ha chêne liège soit 37% superficie forestière (CAWJ, 2017).



**Figure 6:** la répartition des terrains agricole dans la wilaya de Jijel (CAWJ, 2017)

## I.1.5.Les ressources hydriques :

26 retenues collinaires en exploitation avec une capacité totale de 2.783.000 m<sup>3</sup>

- 04 forages.
- 717 points captages des ressources.
- Barrage EL AGREM, dont 60% de ses capacités sont destinées à l'irrigation (Opération de mise en place des conduites de transfert sont en phase finale) (ANDI ,2013).

## I.2. Vue générale sur la culture de fraises dans wilaya de Jijel

La fraise est également une matière première populaire pour l'industrie alimentaire. Il est également connu pour les propriétés médicinales et les soins de santé, en effet, les avantages de la consommation de fraises sur les maladies cardiovasculaires, neurodégénératives et autres maladies humaines telles que le vieillissement, l'obésité et le cancer sont documentés. Selon l'organisation de l'agriculture alimentaire (FAO), la production mondiale de fraises a dépassé 4 millions de tonnes depuis 2007 (Wang *et al.*, 2015).

L'introduction de la culture intensive de la fraise dans la wilaya de Jijel a débuté durant l'année 2001, avec des superficies cultivées très timides (quatre hectares en 2001). Les agriculteurs ont très vite remarqué la plus-value qu'ils pouvaient tirer de cette culture, et progressivement l'introduction de la culture intensive de la Fraise (sous serre et sous tunnel) dans la wilaya a augmenté d'année en année (Annexe 5), et la superficie cultivée est passée à 245.42 ha en 2015(Adam, 2015).

La wilaya de Jijel recèle des potentialités importantes pour le développement et l'intensification de la culture de la fraise, parmi ces conditions on note un climat favorable, une importante ressource en eaux et l'existence de plaines alluviales et une force de travail y compris féminine importante et qualifiés. En effet, le volume de production de ce fruit durant l'année 2016 est estimé à 94 500 quintaux tandis que cette année le chiffre est passé à 102 189 quintaux irrigués sur une superficie de 341 ha (figure8) (Moussaoui ,2017). Les agriculteurs utilisent actuellement 12 variétés dans la wilaya (Naid, Camarosa, Condonga, Carmila, Vantana, Sabrina, Cristal, Siba, Arosa, Ritis, Go5 et Tudla) dans 11 communs déférents (Annexe 4) .La culture de la fraise s'effectue sur une surface de 216 hectares sous tunnel et 107 ha sous serre (Adam, 2015).

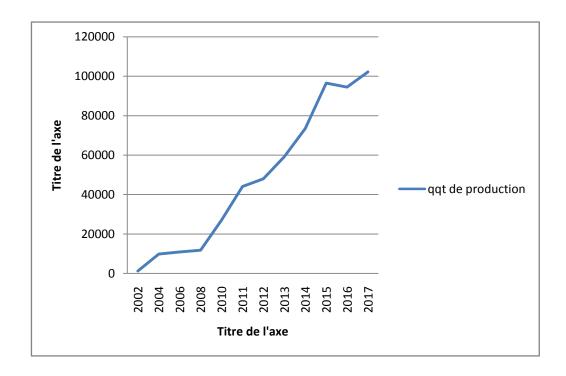


Figure 7: l'évolution de production des fraises dans la wilaya de Jijel (CAWJ, 2017).

## II.L'échantillonnage

L'échantillonnage est la technique par laquelle on choisit et sélectionne une partie représentative de la population pour déterminer les caractéristiques de l'ensemble de population étudiée (FAO, 1992).

L'échantillonnage a été effectué par prélèvement aléatoire de divers endroits de sous serre, après la cueillette, les échantillons ont été stockés dans des sacs propres, Une fiche de collecte mentionnant le lieu, la date de prélèvement et la qualité de l'échantillon ,Immédiatement transporté au laboratoire, pour faire les analyses.

#### II.1.Les station d'études

L'expérience a été menée pendant la période de récolte pour les fraises de serre de novembre 2016 à avril 2017. Jijel occupe toujours la première place de culture de fraise, dépassant ainsi la wilaya de Skikda, Les serres se situent à la wilaya de Jijel dans différentes stations d'études (Tableau 7) (Béni-Belaïd(Ayadir), Sidi Abdelaziz, Mezair et Aouana)

Tableau8 : Les stations de prélèvement des échantillons de fraise.

| Les stations | Localisation   | La date de  | La       | Photos de l'échantillon  |
|--------------|----------------|-------------|----------|--|
|              | par rapport    | récolte     | quantité | (photo personnelle)  |
|              | à Jijel centre |             |          |  |
| Beni Belaid  | 30 km à l'est  | 07/04/2017  | 1,75kg   |  |
| (figure 8)   |                | h 9 :30     |          |  |
| Sidi         | 25 km à l'est  | 07/04/2017  | 1,2kg    |  |
| Abdlaziz     |                | h 11 :32    |          | The same of the sa |
| (figure 9)   |                |             |          |  |
| Mezair       | 20 km a l'est  | 9/04/2017 h | 1.5kg    |  |
| (figure 10)  |                | 13 :30      |          |  |
| Aouana       | 20 km au sud-  | 10/04/2017  | 1.1 kg   | The same   |
| (figure 11)  | ouest          | h 9 :21     |          |  |

# 1. BeniBelaid



Figure 8:Site de prélèvement Beni Belaid(Google earth., 2017, Fait en 3D).

# 2. Sidi Abdelaziz



Figure 9 : Site de prélèvement Sidi Abdlaziz(Google earth., 2017, Fait en 3D)

# 3.El Mezair



Figure 10 : Site de prélèvement El Mezair(Google earth., 2017, Fait en 3D).

# 4.ElAouana



Figure 11 : Site de prélèvement El Aouna (Google earth., 2017, Fait en 3D).

## II. Techniques de la méthode

## II.1.L'extraction par soxhlet

L'extraction est une étape primordiale dans l'analyse des résidus de pesticide. L'extraction nécessite l'usage d'un solvant approprié (pureté, polarité, viscosité, miscibilité à l'eau, réactivité, toxicité, selon la molécule recherchée) tels l'hexane, le dichlorométhane ou des mélanges binaires de solvants polaires et non polaires (par exemple hexane + acétone) (Hollan et Malcolm, 1992) (figure 16). Le but de cette opération est de séparer la ou les substances actives et leurs éventuels métabolites de la matrice à étudieren utilisant un appareil plus efficaces, l'extracteur de Soxhlet.

#### II.1.1.L'extracteur de Soxhlet(Gerhardt)

L'extraction par Soxhlet est une méthode simple et convenable permettant de répéter indéfiniment le cycle d'extraction avec du solvant frais jusqu'à l'épuisement complet du soluté dans la matière première. L'extracteur de Soxhlet est un appareil qui permet de faire à chaud l'extraction par solvant (extraction solide – liquide), est une pièce de verrerie utilisée en chimie organique et en chimie analytique qui permet de faire l'extraction par solvant continue d'une espèce chimique continue dans un solide, cet appareil porte le nom de son inventeur (Rachel, 2007).

## II.1.2.Le principe de soxhlet

Quand le ballon se chauffe, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant.

Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube\_ siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon accompagné des substances extraites et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles.

Le solvant continue de s'évaporer, alors que les substances extraites restent dans le ballon l'avantage de ce type d'extraction est que le solvant condensé, s'accumule dans un réservoir à siphon, ce qui augmente la durée de contact entre le solvant et le produit à extraire. Quand le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant la substance dissoute (Rachel, 2007).

#### II.2.La Chromatographie en Phase Gazeuse /Spectromètre de Masse (GC/MS).

La CPG couplée à la spectrométrie de masse est la méthode la plus couramment utilisée et la meilleure technique analytique pour l'analyse des pesticides La spectrométrie de masse est une

technique analytique très puissante permettant de déterminer la masse molaire (Goncalves et Alpendurada, 2004)

## II.2.1.Principe

Le principe de La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est la séparation des constituants d'un mélange des composés volatiles ou susceptibles d'être vaporise par suite d'équilibres entre une phase gazeuse mobile et une phase stationnaire.

## II.2.2.Appareillage: (CPG Shimadzu QP 2010).

Un chromatographe en phase gazeuse est constitué de trois principales parties.

- L'injecteur : l'échantillon est introduit avec une micro seringue, à travers un septum en élastomère, dans la chambre de vaporisation. L'injecteur a une double fonction : il porte l'échantillon à l'état de vapeur, puis il l'amène dans le flux gazeux en tête de colonne.
- La colonne : elle est placée dans une enceinte à température régulée. Elle se présente sous la forme d'un tube de silice, enroulée sur lui-même et de longueur allant de 1 à plus de 60 m. Entraînés par un gaz vecteur inerte, les analyses étudiées sont séparés en fonction de leur capacité d'interaction avec la phase stationnaire.
- Le détecteur : il s'agit du module qui va permettre de détecter voire d'identifier les composés en sortie de colonne.

#### III. Principe de la méthode

Notre travail a été réalisé au niveau de laboratoire de la faculté des sciences de la nature et de vie dans l'université de Jijel. L'objet de notre étude est la séparation des résidus des pesticides de la matrice végétale (fraises).

#### III.1. Matériel et produits utilisés

#### III.1.1 Matériels

#### Verrerie du laboratoire

- -Pipettes graduées 10 ml.
- -Flacons en verre de couleur ombrée.
- -Béchers.
- Entonnoirs.

#### > Petits matériels

- -Balance.
- -des plateaux

## > Appareillage

- L'extracteur de soxhlet (Gerhardt).
- -Évaporateur rotatif (Heidolph).
- Chromatographe en phase gazeuse /SM,(CPG-SM Shimadzu QP 2010).

#### III.1.2.Produit agricole

Le fruit de la fraise.

## III.1.3.Produits chimiques (solvants organiques)

- -Cyclohexane  $(C_2 H_{12})$  500 ml.
- -Acétone( $C_3H_6O$ ) 500 ml.

## III.2.Mode opératoire

## III.2.1. Préparation des Echantillons

#### III.2.1.1. La lessive et le séchage

Les échantillons de chaque traitement ont été pesés à l'aide d'une balance de précision pour avoir un poids final de 1kg, puis lavés sous l'eau courante du robinet puis l'eau distillée. Les échantillons ensuite ont été hachés en petits morceaux. Pour diminuer la teneur en eau dans l'échantillon de fraise. Le séchage a été effectué naturellement sur un papier absorbant (figure 12) (température moyenne quotidienne 21/11  $^{0}$ C et avec humidité relative quotidienne de 55 %) à l'abri de la chaleur du soleil et de l'humidité pour éviter la dégradation des pesticides durant 09 jour jusqu'au séchage complet et enfin les échantillons ont été conservés pour faire l'extraction ultérieurement.



Figure 12 : Les étapes de séchage des fraises pour l'analyse

## III.2.1.2.L'extraction des résidus des pesticides par Soxhlet

Pour chaque extraction, 10 g de fraise séchées ont été emballées dans une cartouche d'extraction de cellulose (34 mm x 130mm) et insérées dans l'appareil Soxhlet(figure 13). Le solvant 200 ml d'un mélange cyclohexane /acétone (1 :1, v /v) a été ajouté et le système a été chauffé jusqu'à l'ébullition du solvant à température moyenne. Le reflux a été conservé pendant 6h.



**Figure 13:** L'extracteur de soxhlet(Gerhardt).

#### III.2.1.3. Concentration de l'extrait :

L'extrait obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif (figure 14) et laissé évaporer à sec entre45 et 50°C. Le résidu sec est repris par 1 ml de cyclohexane et gardé dans des flacons en verre jusqu'à l'analyse chromatographique par CPG/MS.



Figure 14: l'appareil de l'évaporateur rotatif(Heidolph)

#### III.2.1.4. détermination des pesticides par CPG/SM

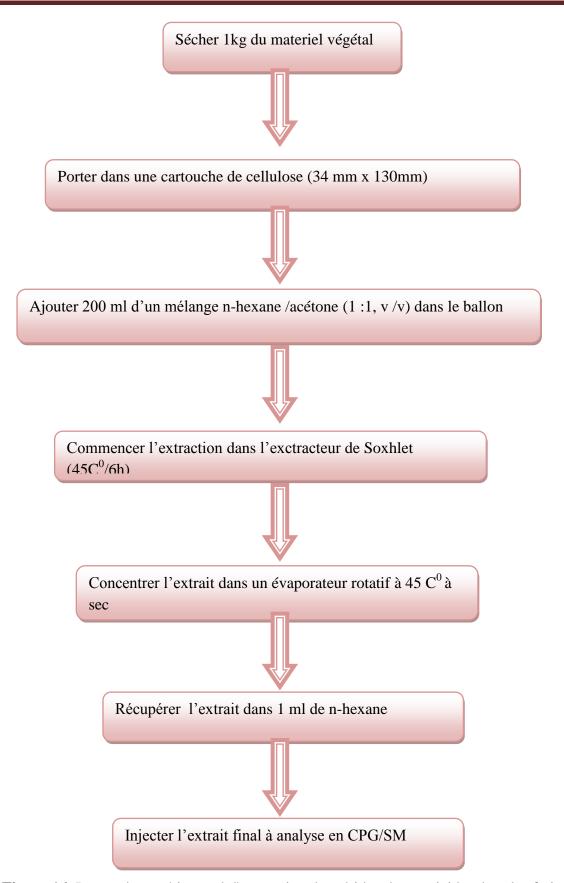
## **Conditions chromatographiques**

1 μl de chaque échantillon a été injecté manuellement en mode splittes à une température de 250°C. La température de la source d'ionisation est de 200°C et la température initiale de la colonne est de 90 °C. L'hélium a été choisi comme gaz vecteur. L'identification a été réalisée par comparaison des résultats (pics ou spectres de masse) avec la bibliothèque de spectromètre de masse.

L'analyse a été effectuée en utilisant un chromatographe à phase gazeuse couplé avec un spectromètre de masse comme détecteur de type Shimadzu CPG-SM QP 2010de type E1 70 evquadipole (figure 15). Le chromatographe est muni d'une colonne capillaire de type SE 30 (25 m de longueur et 25 mm de diamètre intérieur, l'épaisseur du film 0,25 µm, 280° C de température maximale et phase stationnaire à 5% phènylmèthylsiloxane) et un injecteur de type Split/Splittes. Le spectromètre de masse utilisé est constitué d'une source à impact électronique, un quadripôle analyseur, un système de détection, un intégrateur enregistreur, un logiciel et une bibliothèque Nist5.



Figure 15 : l'appareille de CPG/MS



**Figure 16**: Protocole expérimental d'extraction des résidus des pesticides dans les fraises (Hwang et Lee, 2000)

#### 1. Résultats de l'entretien

Un entretien a été réalisée chez les agriculteurs, elle a essentiellement pour but de connaître les méthode et les différents étapes de production de fraises, ainsi que les conditions de mise en place de fertilisation, des engrais et des pesticides pour chaque parcelle étudiée. La production de fraises en serres présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes traditionnelles en champ : production écologique (moins pesticide), qualité supérieure, productivité accrue.Le contrôle du climat de la wilaya de Jijel est extrêmement important dans la culture des fraises en serre.Plants importés d'Italie.

## Le type de sol:

- Aime les sols riches en humus et légèrement acides ou neutres.
- Température optimale : 15 à 20 °C

**Désherbage** : avec des produits de type round up (Tableau 8) plutôt avant plantation et / ou avant couverture des tunnels puis désherbage plutôt manuel en cours de culture.

La culture de fraise en sol se fait sur paillage plastique noir ou blanc (Absorbe la chaleur et l'eau et évite les adventices).

Plantation: Octobre novembre: plant frais - Juillet août (plants frigo)

**Distances de plantation :** Entre lignes : 0,60 à 0, 70m entre plants : 0,30 m

**Irrigation :** Plante très exigeante en eau, la méthode par gout à gout 1 à 2 voire 3 fois par semaine selon le stade de la culture et les conditions climatiques

La Récolte : Quotidienne et manuelle demandant une certaine précision car la fraise est un fruit très fragile et le moindre impact sur l'épiderme provoque un pourrissement. Trois récoltes par semaine dans toutes les parcelles.

#### Les maladies de fraises

## > Porriture gris

Botrytis cinereaest un est une est un champignon phytopthogène(figure 17) courante dans les fraises à effet de serre. Les pourritures sur fruits sont très dommageables autant en cours de culture qu'après récolte. Un environnement humide lui étant favorable, une bonne ventilation des abris limite son développement. La moisissure Botrytis cinerea peut réduire les rendements de production de 30% à 60% (Ludovic, 2014)



Figure 17 : la maladie Botrytis de la fraise [3]

Acariens: Formation de zones sèches et brunâtres sur le revers des feuilles (figure 18) et changement de coloration de tous les tissus foliaires (deviennent bronze), amenant une réduction de l'activité photosynthétique. (Ludovic, 2014)



Figure 18 : le dégât des acariens sur la fraise [4]

## > Pourriture desRacines(*Phytophthoracactorum*)

Le fruit infecté présente une zone durcie (figure 19), de couleur pourpre chez les fraises parvenues à maturité, ou brune chez les autres (OMAG ,2011)



Figure 19: la maladie Pourriture des Racines de la fraise . [5]

## ➤ Mildiou poudreux (Blanc ou oïdium)

Fraisele blanc est causé par un champignon, Sphaerothecamacularisf.spfragariae. Les symptômes de cette maladie sont le plus souvent visibles sur la bordure des feuilles. La bordure des feuilles se retrousse et une décoloration grisâtre ou rosâtre se développe (figure 20). Plus tard, des taches rouges se développent sur la surface supérieure. Sur les cultivars très sensibles ou dans une serre, on peut apercevoir une poudre blanche se développer sur la surface inférieure des feuilles es ou sur le fruit (Fisher, 2004)



Figure 20 : la maladie Mildiou poudreux [5]

#### La Fertilisation:

La méthode est par à la goutte à goutte Environ 1 fois par semaine entre Juillet et Octobre puis entre Janvier et la récolte.Il y a 3 périodes importantes pour la fertilisation :

- 1. Après la plantation en fin d'été (en racine nu) avec
- Des quantités d'engrais de types 15/15/15

2. Après 20 jour la période de traitement des racines par irrigation gout a gout des engrais de types 15/30/15 (40ml/16 L) la répétition en relation avec les conditions climatique et la qualité des fraises.

2.1 Le premier démarrage

Des quantités plus élèves de phosphore

2.2 Le deuxième démarrage

Des quantités d'azote

- 2.3 La période de fluorisation
- Des quantités de phosphore
- des quantités du Fer en poudre pour la protection des fleures
- 3. le début de fructification

Des quantités de potasse.

Tableau 8:Les pesticides les plus utilisent dans la production fraisée dans la wilaya de Jijel.

| Nom         | Matière Active et    | Formulation | Culture          | Dose                   | Activité     |
|-------------|----------------------|-------------|------------------|------------------------|--------------|
| commerciale | concentration        |             |                  | d'utilisation          |              |
| CETAN       | ACETAMIPRIDE 200 G/L | SP          | Agrumes          | 20-30 g/hl             | Insecticides |
|             |                      |             | légumières       | 10-12,5 g/hl           |              |
| ROMECTIN    | ABAMECTINE           | EC          | Tomate/vigne     | 75 ml/hl               |              |
|             | 18 G/L               |             | Agrumes          | 50 ml/hl               |              |
|             |                      |             | Cultures         | 0,5 L/ha               |              |
|             |                      |             | maraîchères      |                        |              |
|             |                      |             | Arboriculture    | 50-75 ml/hl            |              |
|             |                      |             | Fruitiers        | 100 g/ha               |              |
| FLINT 50 XG | TRIFLOXYSTROBI       | WG          | Vigne            | 14 g/hl                | Fongicide    |
|             | NE 50%               |             | légumières       | 20 g/hl                |              |
|             |                      |             | Tomate           | 25 g/hl                |              |
|             |                      |             | Cultures         | 30-50 ml/ha            |              |
| HEXAVIL 5   | HEXACONAZOLE         | SC          | légumières       |                        |              |
| SC          | 50 G/L               |             | arbres fruitiers | 35-60 ml/hl            |              |
|             |                      |             | Vigne            | 30 ml/hl               |              |
| MILDIO      | PROPAMOCARBE         |             | maraîchères      | 3L/ha                  |              |
| STOP        | 722 G/L              | SL          | Traitement du    | 0,6-1 L/m <sup>2</sup> |              |
|             |                      |             | sol              |                        |              |
| PROPICOL    | PROPINEBE            | WP          | Tomate           |                        |              |
| 70          | 70%                  |             | Pomme de terre   |                        |              |
|             |                      |             | Vigne            | 200 – 250 g/hl         |              |
|             |                      |             | Fruitiers        | _                      |              |
| TELDOR      | FENHEXAMID           | WG          | Fraisiers        | 1-1,5 Kg/ha            |              |
|             | 50%                  |             | Vigne            | 1Kg/ha                 |              |
|             |                      |             | Fruitiers        | -                      |              |
|             |                      |             | Tomate           | 500-600 ml/ha          |              |
| ROUND UP    | GLYPHOSATE           | SG          | Arbori culture   | 1,5-3,5 kg/ha          |              |
| ENERGY      | 680 G/KG             |             |                  |                        | Herbicide    |

Le tableau a été complété par certaines informations en utilisant l'index des produits phytosanitaires à usage agricoles (DPVCT, 2015).

## 2. Les résultats expérimentaux

Les résidus de pesticides dans les fraises ont été principalement extraits avec un système de deux solvants cyclohexane / Acétone (v/v).La dernière étape de la procédure analytique est l'identification des composés existant dans les fraises (Annexe 5). Les techniques habituelles pour les déterminations finales des pesticides comprennent la chromatographie en phase gazeuse (CPG/SM).

Un certain nombre de problèmes surgissent dans l'analyse des résidus de pesticides, la complexité et la diversité des matrices dans les matériaux biologiques et les faibles concentrations de pesticides dans les échantillons de fruits et légumes.

Tous les composés ont été identifiés en fonction de la comparaison directe des temps de rétention et de leurs spectres de masse avec la bibliothèque de spectres de composés connus stockés dans la base de données spectrale, NIST' The National Institute of Standards Technology'

Les temps 4.15, 3.583, 3.494, 3.900, 4.225,5.471, 8.32, 4.510 sont respectivement les plus moins T.R relative aux premiers composes apparus dans les chromatogrammes (1A,2A,1B,2B,1C,2C,1D,2D) (figure 21-28). Tandis que les plus grand T.R relative aux derniers composes apparus dans les chromatogrammes sont 26.564, 26.378 29.443, 10.43, 27.67, 29.4 29.450 25.117.Les temps de rétention durant lesquelles les pics constituent les chromatogrammes d'ensemble des échantillons de fraise analyse semble proche chaque échantillons prendre une demie heure d'analyse.

L'identification par CPG-SM montre éventuelle présence de deux pesticides ou leurs métabolites dans majorité des échantillons analysé (n-hexdecanoicacid, 9,12-octadecadienoic acid (Z,Z), octyl ester)

- ➤ **n-hexadecanoic acid**: pic 39(ech 1A et 2A), pic 34(ech 1B) ,pic 36(ech 2B), pic 19(ech 1C)pic 48(1D)(Tableau 9-16)
- ▶ 9, 12-octadecadienoic acid (Z,Z), octyl ester :pic 47( ech 1A) pic 69(ech 2A) pic 39 (ech 2B).
  Mais encore éventuelle présence des plusieurs contaminants comme les hydrocarbures et les
  Polluant organique persistant.

Les résultats obtenus par CPG/SM est uniquement qualitative doté d'une bibliothèque de spectres qui nous a permis de confirmer que notre résultats, parce que le spectre est similaires. Le spectre de masse utilise pour l'identification des résultats élabore par la bibliothèque du CPG/SM représente une référence confirmative.

**Tableau 9**: Activité pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 1A de Fraise de Beni Belaid par CPG-S

| Pic | Nom du composé            | Formule  | Nature du   | Activité                           | Les références                 |
|-----|---------------------------|--|-------------|------------------------------------|--------------------------------|
|     |                           | chimique                                       | composé     |                                    |                                |
| 14  | phenol, 2,4-bis(1,1-      | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> OSi            | Phényle     | POP                                | (Wang et al ,                  |
|     | dimethylethyl)-           |  |             |                                    | 2003; Sermakkani               |
|     |                           |  |             |                                    | et Thangapandian               |
|     |                           |  |             |                                    | ,2012 )                        |
| 24  | Eicosane                  | C20H42   | Alcane      | Hydrocarbures                      | (Haverty <i>et al.</i> , 1988) |
|     |                           |  |             |                                    |                                |
| 28  | Heneicosane               | C21H44   | Alcane      | Hydrocarbure                       | (Havertyet al .,               |
|     |                           |  |             |                                    | 1988)                          |
| 36  | phthalate de dibutyle     | $C_{16}H_{22}O_4$                              | Benzène     | Phthalate Plastifiants, <i>POP</i> | (Wang et al .,                 |
| 30  | phinarace de disacyte     | 016112204                                      | Benzene     | Thinance Thistinants, T OT         | 2003; Oie <i>et al</i> ,       |
|     |                           |  |             |                                    | 1997)                          |
| 39  | n- hexadecanoic acid      | $C_{16}H_{32}O_2$                              | acides gras | Anti-oxydant,                      | (Kumar et                      |
|     | n nonaccanoic acid        | 010113202                                      | saturé      | nématicidehypocholestérolémi       | al.,2010;                      |
|     |                           |  |             | que,pesticide                      | Sermakkani                     |
|     |                           |  |             | 1,r                                | etThangapandian,               |
|     |                           |  |             |                                    | 2012).                         |
| 47  | 9,12-octadecadienoic acid | C18H32O2                                       | Linoleic    | Antiinflammatoi                    | (Sermakkani                    |
|     | (Z,Z), octyl ester        |  | acid ester  | Nematicide, Insectifuge,           | etThangapandian,               |
|     |                           |  |             | Hypocholestérolémique,             | 2012).                         |
|     |                           |  |             | Hépatoprotecteur,                  |                                |
|     |                           |  |             | Antihistaminique,                  |                                |
|     |                           |  |             | Antiecémique.                      |                                |
| 51  | Tetratriacontane          | C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>                | Alcane      | Hydrocarbure                       | (Havertyet a.l,                |
|     |                           |  |             |                                    | 1988)                          |
| 53  | 1,2-benzenedicarboxylic   | C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> | Phtalate    | Composé de plastifiant,            | (Wang et al.,                  |
|     | acid, diisooctyl ester    |  |             | Plastifiants                       | 2003; Oie et al,               |
|     |                           |  |             | POP                                | 1997)                          |
| 55  | Hexatriacontane           | C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>                | Alcane      | Hydrocarbure                       | (Havertyet al.,                |
|     |                           |  |             |                                    | 1988)                          |

**Tableau 10** : Activité des pytocomposants identifiés dans les extraits d'échantillon 2A de Fraise de Beni Belaid par CPG-SM.

| Pic | Nom du composé                    | Formule  | Nature    | Activité                            | Reference                      |
|-----|-----------------------------------|--|-----------|-------------------------------------|--------------------------------|
|     |                                   | chimique                                       | du        |                                     |                                |
|     |                                   |  | composé   |                                     |                                |
| 40  | Eicosane                          | C20H42   | Alcane    | Hydrocarbures                       | (Havertyet al.,                |
|     |                                   |  |           |                                     | 1988)                          |
| 54  | Hexatcontane                      | C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>                | Alcane    | Hydrocarbure                        | (Havertyet al.,                |
|     |                                   |  |           |                                     | 1988)                          |
| 60  | 1,2-Benzenedicarboxylic,          | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> | Phthalate | Phthalate,POP, Plastifiants .       | (Wang et al, 2003;             |
|     | bis(2-methylpropyl) ester         |  |           |                                     | Oie et al.,1997)               |
| 61  | Benzenpropanoiccarboxylicacid     | C38H58O6                                       | Phthalate | PhthalatePOP,Plastifiants.          | (Wang et al., 2003;            |
|     | 3,5- bis (1, 1 di methylethyl) 4- |  |           |                                     | Oie et al, 1997)               |
|     | hydroxy- methy ester              |  |           |                                     |                                |
| 62  | n- hexadecanoic acid              | $C_{16}H_{32}O_2$                              | acides    | Anti-oxydant,                       | (Kumar et                      |
| 02  | ii iiokudocunore ueru             | 010113202                                      | gras      | nématicidehypocholestérolémique,    | al.,2010 ;Sermakkani           |
|     |                                   |  | saturé    | pesticide, Lubrifiant, hémolytique. | etThangapandian,               |
|     |                                   |  |           | 1                                   | 2012).                         |
| 63  | phthalate de dibutyle             | $C_{16}H_{22}O_4$                              | Benzène   | Phthalate Polluant organique        | (Wang et al., 2003;            |
|     |                                   |  |           | persistant, Plastifiants.           | Oie et al., 1997)              |
| 64  | Tetrapentacontane                 | C54H110  | Alcane    | Hydrocarbure                        | (Havertyet al.,                |
|     |                                   |  |           |                                     | 1988)                          |
| 69  | 9,12-octadecadienoic acid         | C18H32O2                                       | Linoleic  | Antiinflammatoire, Nematicide,      | (Sermakkani                    |
|     | (Z,Z), octyl ester                |  | acid      | Insectifuge,                        | etThangapandian,               |
|     |                                   |  | ester     | Hypocholestérolémique,              | 2012).                         |
|     |                                   |  |           | Prévention du cancer,               |                                |
|     |                                   |  |           | Hépatoprotecteur,                   |                                |
| 76  | 1,2-benzenedicarboxylic acid,     | C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> | Phtalate  | Composé de plastifiant              | (Wang et al., 2003;            |
|     | diisooctyl ester                  |  |           | POP, Plastifiants.                  | Oie et al, 1997)               |
| 80  | Dotriacontane                     | C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>                | Alcane    | Hydrocarbure                        | (Haverty <i>et al.</i> , 1988) |

**Tableau 11**: Activité des pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 1B de Fraise de Sidi Abd El Aziz par CPG-SM.

| Pic | Nom du composé            | Formule                             | Nature du   | Activité                         | Les références           |
|-----|---------------------------|-------------------------------------|-------------|----------------------------------|--------------------------|
|     |                           | chimique                            | composé     |                                  |                          |
| 13  | phenol, 2,4-bis(1,1       | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> OSi | Phényle     | POP                              | (Wang et al., 2003;      |
|     | dimethylethyl)-           |                                     |             |                                  | Zhanget al.2012 ()       |
| 14  | Eicosane                  | C20H42                              | Alcane      | Hydrocarbures                    | (Haverty <i>et al</i> ., |
|     |                           |                                     |             |                                  | 1988)                    |
| 28  | 1,2-Benzenedicarboxylic,  | $C_{16}H_{22}O_4$                   | Phthalate   | PhthalatePOP Plastifiants.       | (Wang et al., 2003;      |
|     | bis(2-methylpropyl) ester |                                     |             |                                  | Oie et al, 1997)         |
| 34  | n- hexadecanoic acid      | $C_{16}H_{32}O_2$                   | acides gras | Anti-oxydant,                    | (Kumar et                |
|     |                           |                                     | saturé      | nématicidehypocholestérolémiq    | al.,2010 ;Sermakka       |
|     |                           |                                     |             | ue, pesticide, Lubrifiant,       | ni etThangapandian       |
|     |                           |                                     |             | hémolytique, inhibiteur de la 5- | , 2012).                 |
|     |                           |                                     |             | alpha-réductase.                 |                          |
| 45  | 1,2-benzenedicarboxylic,  | $C_{16}H_{22}O_4$                   | Phthalate   | Polluant organique               | (Wang et al., 2003;      |
|     | acid mono(2-ethylhexyl)   |                                     |             | persistant, Plastifiant.         | Oie et al., 1997)        |
|     | ester                     |                                     |             |                                  |                          |
| 48  | tetrapentacontane         | C54H110                             | Alcane      | Hydrocarbure                     | (Havertyet al.,          |
|     |                           |                                     |             |                                  | 1988)                    |

**Tableau 12**: Activité des pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 2B de Fraise de Sidi Abd El Aziz par CPG-SM.

| Pic | Nom du composé            | Formule                             | Nature du   | Activité                 | Les références         |
|-----|---------------------------|-------------------------------------|-------------|--------------------------|------------------------|
|     |                           | chimique                            | composé     |                          |                        |
| 10  | Eicosane                  | C20H42                              | Alcane      | hydrocarbures            | (Havertyet al.,        |
|     |                           |                                     |             |                          | 1988)                  |
| 21  | phenol, 2,4-bis(1,1-      | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> OSi | Phényle     | POP                      | (Wang et al.,          |
|     | dimethylethyl)-           |                                     |             |                          | 2003 ; Zhanget $al.$ ' |
|     |                           |                                     |             |                          | 2012)                  |
| 34  | 1,2Benzenedicarboxylic,   | $C_{16}H_{22}O_4$                   | Phthalate   | Phthalate                | (Wang et al., 2003;    |
|     | bis(2-methylpropyl) ester |                                     |             | POP, Plastifiants .      | Oie et al., 1997)      |
| 36  | n- hexadecanoic acid      | $C_{16}H_{32}O_2$                   | acides gras | Anti-oxydant,            | (Kumar et              |
|     |                           |                                     | saturé      | nématicidehypocholes     | al.,2010 ;Sermakka     |
|     |                           |                                     |             | térolémiqe, pesticide,   | ni etThangapandian     |
|     |                           |                                     |             | Lubrifiant, Saveur       | , 2012).               |
|     |                           |                                     |             | anti-androgène,          |                        |
|     |                           |                                     |             | hémolytique,             |                        |
| 39  | 9,12-octadecadienoic acid | C18H32O2                            | Linoleic    | Antiinflammatoire,       | (Sermakkani            |
|     | (Z,Z), octyl ester        |                                     | acid ester  | Nematicide, Insectifuge, | etThangapandian,       |
|     |                           |                                     |             | Hypocholestérolémiue     | 2012).                 |
|     |                           |                                     |             | , Prévention du cancer   |                        |
| 44  | 1,2-benzenedicarboxylic   | $C_{24}H_{38}O_4$                   | Phtalate    | Composé de               | (Wang et al., 2003;    |
|     | acid, diisooctyl ester    |                                     |             | plastifiant              | Oie et al.,1997)       |
|     |                           |                                     |             | POP, Plastifiants.       |                        |
| 45  | Di-noctylphtalate         | $C_{24}H_{38}O_4$                   | Phtalate    | Composé de               | (Wang et al., 2003;    |
|     |                           |                                     |             | plastifiant              | Oie et al., 1997)      |
|     |                           |                                     |             | POP, Plastifiants.       |                        |

**Tableau 13** : Activité des pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 1C de Fraise de El Mezayer par CPG-SM.

| Pic | Nom du composé                    | Formule           | Nature du   | Activité                  | Les                  |
|-----|-----------------------------------|-------------------|-------------|---------------------------|----------------------|
|     |                                   | chimique          | composé     |                           | références           |
| 19  | n- hexadecanoic acid              | $C_{16}H_{32}O_2$ | acides gras | Anti-oxydant,             | (Kumar et al         |
|     |                                   |                   | saturé      | nématicidehypocholestérol | .,2010 ;Serma        |
|     |                                   |                   |             | émique, pesticide,        | kkani                |
|     |                                   |                   |             | Lubrifiant, Saveur anti-  | etThangapandi        |
|     |                                   |                   |             | androgène, hémolytique,   | an, 2012).           |
|     |                                   |                   |             | inhibiteur de la 5-alpha- |                      |
|     |                                   |                   |             | réductase.                |                      |
| 21  | Didecylphthalate                  | $C_{28}H_{46}O_4$ | phtalate    | POP,,Plastifiants.        | Wang et al.,         |
|     |                                   |                   |             |                           | 2003; Oie et         |
|     |                                   |                   |             |                           | al.,1997)            |
| 22  | Phthalic acid .isobutyl octadecyl | $C_{30}H_{50}O_4$ | Phtalate    | POP,Plastifiants.         | (Wang et al,         |
|     | ester                             |                   |             |                           | 2003; Oie et         |
|     |                                   |                   |             |                           | al, 1997)            |
| 39  | 1,2-benzenedicarboxylic, acid     | $C_{16}H_{22}O_4$ | Phthalate   | POP,Plastifiant.          | (Wang et al.,        |
|     | mono(2-ethylhexyl) ester          |                   |             |                           | 2003 ; Oie <i>et</i> |
|     |                                   |                   |             |                           | al., 1997)           |

**Tableau 14**: Activité des pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 2C de Fraise de El Mezayer par CPG-SM.

| Pic | Nom du composé                | Formule  | Nature du | Activité                 | Les                  |
|-----|-------------------------------|--|-----------|--------------------------|----------------------|
|     |                               | chimique                                       | composé   |                          | références           |
| 40  | Phtalic acid buthyl 3         | G II O   | Phtalate  | POP, Plastifiant.        | (Wang et al.,        |
|     | (methoxyethyl) octyl ester    | $C_{22}H_{34}O_4$                              |           |                          | 2003 ; Oie et        |
|     |                               |  |           |                          | al, 1997)            |
| 50  | 1,2-benzenedicarboxylic, acid | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> | Phthalate | Polluant organique       | (Wang et al .,       |
|     | mono(2-ethylhexyl) ester      |  |           | persistant, Plastifiant. | 2003 ; Oie <i>et</i> |
|     |                               |  |           |                          | al, 1997)            |
| 68  | 1,2benzenedicarboxylic, acid  | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> | Phthalate | Polluant organique       | (Wang et al,         |
|     | mono(2-ethylhexyl) ester      |  |           | persistant, Plastifiant. | 2003 ; Oie et        |
|     |                               |  |           |                          | al, 1997)            |

**Tableau 15** : Activité des pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 1D de Fraise de El Aounapar CPG-SM.

| Pic | Nom du composé            | Formule                             | Nature du   | Activité                           | Les références                 |
|-----|---------------------------|-------------------------------------|-------------|------------------------------------|--------------------------------|
|     |                           | chimique                            | composé     |                                    |                                |
| 9   | phenol, 2,4-bis(1,1-      | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> OSi | Phényle     | POP                                | (Wang et al., 2003;            |
|     | dimethylethyl)-           |                                     |             |                                    | Zhang <i>et al</i> . 2012 ()   |
| 23  | Dotriacontane             | $C_{32}H_{66}$                      | Alcane      | Hydrocarbure                       | (Havertyet al., 1988)          |
| 38  | 1,2-Benzenedicarboxylic,  | $C_{16}H_{22}O_4$                   | Phthalate   | Phthalate,POP,Plastifiants.        | (Wang et al., 2003;            |
|     | bis(2-methylpropyl) ester |                                     |             |                                    | Oie et al., 1997)              |
| 45  | phthalate de dibutyle     | $C_{16}H_{22}O_4$                   | Benzène     | Phthalate Polluant organique       | (Wang et al, 2003;             |
|     |                           |                                     |             | persistant, Plastifiants.          | Oie et al., 1997)              |
| 48  | n- hexadecanoic acid      | $C_{16}H_{32}O_2$                   | acides gras | Anti-oxydant,                      | (Kumar et                      |
|     |                           |                                     | saturé      | nématicidehypocholestérolémique,   | al.,2010 ;Sermakkani           |
|     |                           |                                     |             | pesticide, Lubrifiant, Saveur anti | etThangapandian ,              |
|     |                           |                                     |             |                                    | 2012).                         |
| 49  | Tetracosane               | C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>     | Alcane      | Hydrocarbure                       | (Haverty <i>et al.</i> , 1988) |
| 59  | Eicosane                  | C20H42                              | Alcane      | Hydrocarbures                      | (Haverty <i>et al.</i> , 1988) |

**Tableau 16** : Activité des pytocomposants identifiés ans les extraits d'échantillon 2D de Fraise de El Aouna par CPG-SM.

| Pic | Nom du composé                | Formule  | Nature du | Activité                    | Les références            |
|-----|-------------------------------|--|-----------|-----------------------------|---------------------------|
|     |                               | chimique                                       | composé   |                             |                           |
| 13  | phenol, 2,4-bis(1,1-          | $C_{17}H_{30}OSi$                              | Phényle   | POP                         | (Wang et al., 2003;       |
|     | dimethylethyl)-               |  |           |                             | Zhanget al.2012 ()        |
| 20  | 1,2-Benzenedicarboxylic,      | $C_{16}H_{22}O_4$                              | Phthalate | Phthalate,POP,Plastifiants. | (Wang et al , 2003 ;      |
|     | bis(2-methylpropyl) ester     |  |           |                             | Oie <i>et al</i> , 1997)  |
| 24  | 1,2-Benzenedicarboxylic,      | C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> | Phthalate | Phthalate,POP, Plastifiants | (Wang et al., 2003;       |
|     | Butyl 8-methylnonylester      |  |           |                             | Oie <i>et al.</i> , 1997) |
| 38  | 1,2-benzenedicarboxylic acid, | $C_{34}H_{58}O_4$                              | Phtalate  | Composé de plastifiant      | (Wang et al , 2003 ;      |
|     | ditridicyl ester              |  |           | POP, Plastifiants.          | Oie <i>et al.</i> , 1997) |
| 52  | 1,2-benzenedicarboxylic acid, | C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> | Phtalate  | Composé de plastifiant      | (Wang et al., 2003;       |
|     | diisodecyl ester              |  |           | POP, Plastifiants.          | Oie <i>et al</i> ,1997)   |
| 59  | 1,2-benzenedicarboxylic, acid | $C_{16}H_{22}O_4$                              | Phthalate | Polluant organique          | (Wang et al, 2003;        |
|     | mono(2-ethylhexyl) ester      |  |           | persistant, Plastifiant.    | Oie et al, 1997)          |
| 60  | Didecylphthalate              | $C_{28}H_{46}O_4$                              | Phtalate  | POP, Plastifiants .         | (Wang et al., 2003;       |
|     |                               |  |           |                             | Oie et a.l,1997)          |

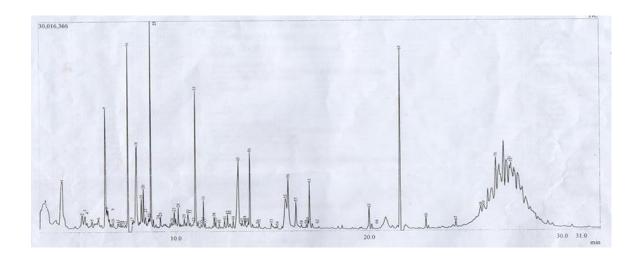


Figure 21 : Profil chromatographique d'échantillon de Beni Belaid (1A)

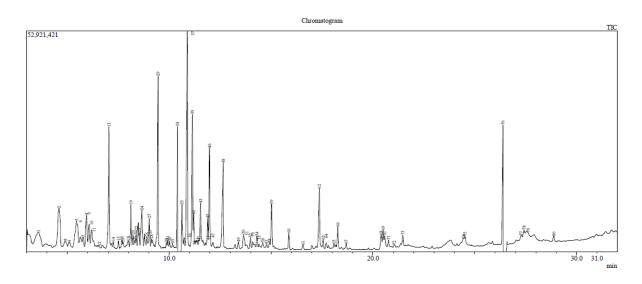


Figure 22: Profil chromatographique de l'échantillon de Beni Belaid (2A)

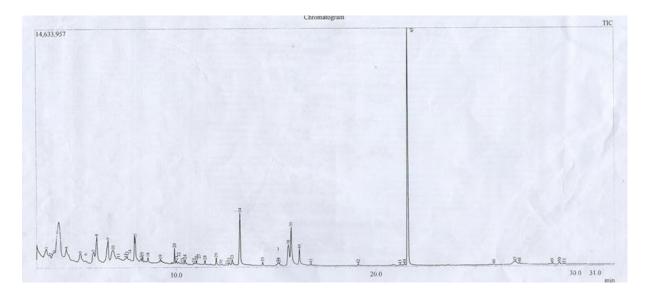


Figure 23: Profil chromatographique d'échantillon de Sidi Abdelaziz (1B)

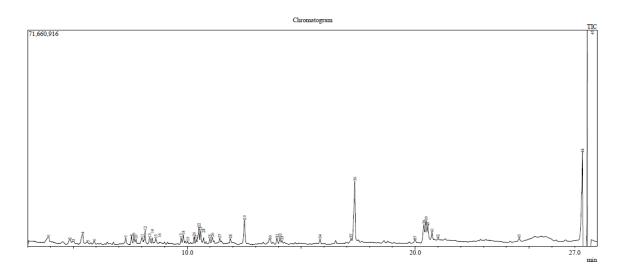


Figure 24: Profil chromatographique de l'échantillon de Sidi Abdelaziz (2B)

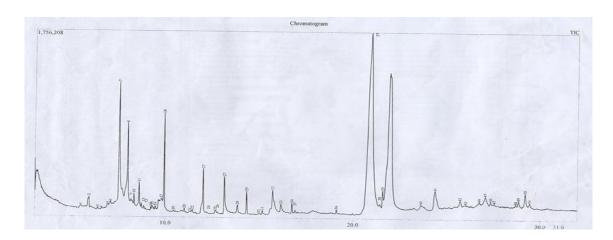


Figure 25 : Profil chromatographique d'échantillon de Mezair (1C)

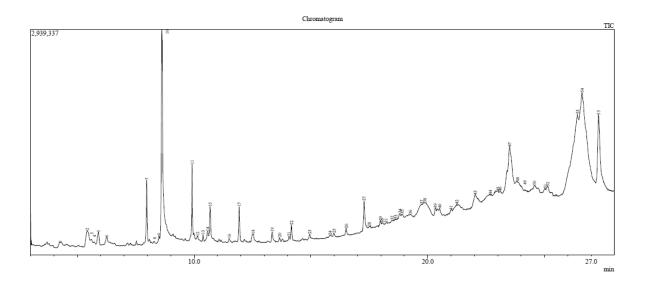


Figure 26: Profil chromatographique de l'échantillon d'El-Mezair (2C)

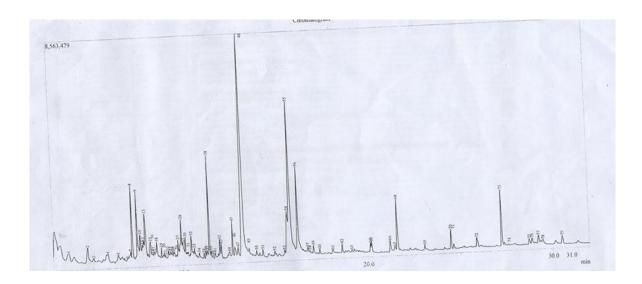


Figure 27: Profil chromatographique de l'échantillon d'Aouana (1D)

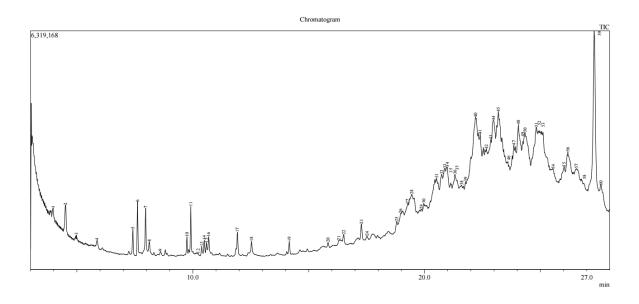


Figure 28: Profil chromatographique de l'échantillon d'Aouenna (2D)

D'après l'identification des résidus des pesticides nous avons supposé nombreux hypothèses complémentaires de l'éventuelle de présence des résidus de pesticides ou leurs métabolites dans les échantillons des fraises étudiés :

- Soit la présence d'une contamination des échantillons d'analyses ;
- Soit par le non-respect des agriculteurs du délai avant récolte des échantillons ou soit par le dépassement des doses d'utilisation des pesticides dans les fraises, qui confirme une mauvaise pratique agricole.

Des études antérieures comparatives réalisées sur la recherche des résidus de pesticides ont montré les mêmes résultats, une absence totale des résidus de pesticides.

Un étude suisse effectuée sur un nombre total de 1276 des échantillons qui ont été analysés, dont la grande majorité était constituée de 407 (77 %) des fruits et de 579 des légumes dont les principaux fruits sont Fraises ,Framboises ,Myrtilles, Mûres et Groseilles, Mélanges congelés . Les résultats obtenus montre que 214 (53 %) avec résidus et 10 (2,5 %) échantillons non conformes, parmi eux 58 des échantillons de fraise totale 43 (74 %) avec résidus et 2 échantillons non conformes, les fraises particulièrement sensibles, sont l'objet de nombreux traitements et recèlent fréquemment des résidus de plusieurs pesticides, principalement des fongicides. Pour les légumes (44 %) d'échantillon de avec résidus et 46 (8 %) non conformes. (Emest –Ansermet Q, 2001)

Une autre étude (exposition aux pesticides perturbateurs endocriniens) a été réaliser pour l'analyses de résidus de pesticides PE dans 49 échantillons des fraises vendues en France (en provenance de France et d'Espagne), les résultats montrent que 91,83% contenaient un ou des résidus de pesticides et au total, 71,42% des échantillons contenaient des pesticides PE (35/49).

- 65,38% des échantillons français ont au moins un résidu de pesticide PE (17/26)
- 78,26% des échantillons espagnols ont au moins un résidu de pesticide PE (18 /23) ( Veillerette, 2013).

# Conclusion et perspective

Les pesticides forment un groupe vaste et diversifié de composés chimiques, qui servent à éliminer les ravageurs dans l'agriculture et les ménages. Ils permettent de contrôler les quantités et la qualité des cultures et des aliments et d'aider à limiter les nombreuses maladies humaines transmises par les insectes ou les vecteurs de rongeurs. Les pesticides sont des substances toxiques, leurs résidus constituent une menace potentielle sur la santé humaine. Elles ont pour caractéristique d'interférer avec le système hormonal : ce sont les perturbateurs endocriniens.

Notre travail a consisté à utiliser une méthode analytique permettant la détection des résidus des pesticides couramment utilisés en agriculture pour le traitement des cultures des fraises.

Pour réaliser ce travail, la méthode d'extraction solide /liquide par l'appareil de Soxhlet a été utilisée pour extraire les résidus de pesticides susceptibles d'être présents dans les fraise, fruit très consommé (et même cultivé) par la population Jijlienne. Après l'extraction, nous avons procédé à une méthode analytique sophistiquée, la CG-SM. La CG-SM est l'une des meilleures techniques analytiques pour identifier les résidus des pesticides dans les différentes matrices. L'identification est faite grâce à une bibliothèque contenant une base de données spectrale des composés connus et stockés, en comparant les temps de rétention des spectres de masse obtenus dans le chromatogramme à cette base de données.

Les résultats obtenus dans notre travail a révélé éventuelle présence des résidus peut être des pesticides ou leurs métabolites dans majorité des échantillons analysés, mais aussi la présence d'autres substances telles les hydrocarbures, les phtalates et les polluants organiques. Les résultats restent à confirmer par d'autres études plus précises.

Pour éviter le risque de contamination, il est important de :

- Vulgariser des agriculteurs à propos des doses d'utilisation des pesticides.
- Sensibiliser des agriculteurs du danger des pesticides sur la santé humaine et notamment comme agents perturbateurs du système endocrinien.



Adam S. 2015 .El Watan .21 avril .5 P

AFSSET., Agence Française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail. (2010). Bases de données de propriétés des pesticides, 23 P.

**Alavanja M.C.**, Hoppin, J. A., Kamel F. (2004). Health effects of chronic pesticide exposure: cancer and neurotoxicity. Annu. Rev. Public Health, 25:155-197.

**Allsop M.**, Huxdorf C., Jhonston P., Santillo D., Thompson K. 2015. Santé : les pesticides sèment le trouble. Laboratoire de recherche green peace. 6 p

**Anaëlle R** .2016. Les perturbateurs endocriniens dans les produits cosmétiques. Science pharmaceutique et biologique .Université Claude Bernard –Lyon 1. P 63.

ANDI., Agence Nationale de Développement de l'Investissement. 2013

**Andrea** C., Gore ., Crews D., Loretta L., Merrill M., Patisaul H., Zota A. 2014.Introduction aux Perturbations du Système Endocrinien par les Substances Chimiques. L'Endocrine Society .P 19

**Aubertot J.N** ., Barbier J.M ., Carpintieux A ., Gnil J. Cunchard L ., Lucas P. 2005 . Pesticides agriculture et l'environnement réduire l'utilisation des pesticides et limiter leur impact environnent. France. P 64.

Augier H .2008.Livre noire de l'environnement. Alphee.P 183.



**Barbier G**. (2011). Rapport sur les perturbateurs endocriniens, le temps de la précaution pour l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. P 14

**Bergman A.**, Jerrold J., Heindel ., Jobling S., Karen A., Kidd R., Zoeller T. 2013. State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals. United Nations Environment Programme and the World Health Organization .1-3p

**Bouland C.**, Jonckeer P.2010.perturbation endocriniennes. Bruxelles environnement. P35.



Calvet R. Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Charmay M.P., Coquet Y. 2005. Les pesticides dans le sol. France Agricole .P 49-50

Cardin A.S.2016. Élaboration d'un guide de conseils préventifs contre les risques liés aux

perturbateurs endocriniens à l'usage des médecins généralistes. Médecine générale .Universite de Nice Sophia Antipolis .P 9

CAWJ., La chambre d'agriculture de la wilaya de Jijel .2017

CCA., Commission du Codex Alimentarius. <a href="http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/commodities-detail/fr/?c\_id=116">http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/commodities-detail/fr/?c\_id=116</a> le 17/05/2017.

**CDD-19** ., 19<sup>eme</sup> session de la commission du développement durable des nations unies.2011.Algérie .P 6.

**Chalier C.**, Plomteux G. 2002.endocrine disruption and disruption and organochlorines résidus. Acta Clinica Belgica. P 4

**Chou K.**, Henderson J.2014.Endocrine System. In: Encyclopedia of Toxicology, Michigan State University, and East Lansing, MI, USA. P 332.

**Clavien Y** ., Delabays N. (2006). Inventaire floristique des vignes de Suisse romande: connaître la flore pour mieux la gérer. Revue suisse de viticulture, arboriculture, horticulture, 38(6), 335-341

**Colborn T.**, Clement C. 1992. Chemically-induced alterations in sexual and functional development: the wildlife/human connection. Princeton Scientific Pub. Co. P 24.

**CPP., Comité de la Prévention et de la Protection** .2002. Risques sanitaires liés à l'utilisation des produits phytosanitaires. P 47.

**Chubilleau C.**, Comte J., Ben-Brik E., Pubert M., Hulin A., Leonard S., Ingrand P. (2012). Étude écologique du lien entre pesticides et mortalité en Poitou-Charentes entre 2003 et 2007. Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement, 73(3), 553-554.



**Dadon B. E.**, Ram R. (2010). Soy as an endocrine disruptor: cause for caution?. Journal of Pediatric Endocrinology and Metabolism, 23(9), 855-861

**Damstra T.**, Barlow S., Bergman A., Kavlock R., Van Der Kraak G. 2002. Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors. Geneva: World Health Organization. P 2,3

**Diamanti .E.**, Bourguignon J. P., Giudice L. C., Hauser R., Prins G. S., Soto, A. M., Gore A. C. (2009). Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement. Endocrine reviews, 30 – 52 (4), 293-342.

**DPVCT** ., direction de la protection des végétaux et des contrôles techniques .2015.index des produits phytosanitaires a usage agricole .12 avenus colonel Amirouche Alger. P 18-128

**Duval G**., Simonot B. (2010). Les perturbateurs endocriniens: un enjeu sanitaire pour le XXIème siècle. Air pur. P 9-18.



Emest –Ansermet Q. 2001. Recherche de résidus de pesticides, Service de Protection de la Consommation, Genève, 1-2 P. <a href="www.geneve.ch/consommation/docs/pesticides\_final">www.geneve.ch/consommation/docs/pesticides\_final</a> le 15/05/2017



**FAO :** organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture .1992.conduits de petite enquête nutritionnelle de terrain. P 29

**Fenik J.**, Tankiewicz M., Biziuk M. (2011). Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *30*(6), 814-826.

**Fisher P**. 2004.Les maladies des petits fruits et les strategies de lutte. Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation de l'Ontario (MAAO). www.omafra.gov.on.ca/french/crops/pub75/pub75toc.htm

**Frenich**, A.G., Vidal J. M., López T. L., Aguado S. C., Salvador I. M. (2004). Monitoring multi-class pesticide residues in fresh fruits and vegetables by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1048(2), 199-206.

**Foster P. M.**, Thomas L. V., Cook M. W., Gangolli, S. D. 1980. Study of the testicular effects and changes in zinc excretion produced by some n-alkyl phthalates in the rat. *Toxicology and applied pharmacology*, *54*(3), 392-398.



**JORA** : Journal officiel de la république algérienne démocratique et populaire . N° 74. Jeudi 3 Rabie El Aouel 1436 2014.

**Haib J.**, Hofer I., Renaud J. M. 2003. Analysis of multiple pesticide residues in tobacco using pressurized liquid extraction, automated solid-phase extraction clean-up and gas chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, *1020*(2), 173-187. **Haverty M.** I., Page M., Nelson L. J., Blomquist G. J. 1988. Cuticular hydrocarbons of dampwood termites, Zootermopsis: intra-and intercolony variation and potential as taxonomic characters. Journal of Chemical Ecology, 14(3).139-142.

**Heudorf** U., Mersch-Sundermann, V., Angerer J. 2007. Phthalates: toxicology and exposure. *International journal of hygiene and environmental health*, 210(5), 623-634 **Hollan P.T**., Malcolm C.P. multirisidue analysis of fruit and vegetables in emerging strategies for pesticide analysis in TC aim ,j. Shema .Crc press, bocaroton florida .P 199 **Huhtaniemi L**., Martini L. 2015. Endocrinology-study of the hormonal regulation of the body .Elsevier inc

**Hwang B.H.**, Lee M. R. 2000. Solid-phase micro extraction for organochlorine pesticide residues analysis in Chinese herbal formulations. Journal of Chromatography A, 898(2), 245-256

**Tron I.** 2001. Effet chronique des pesticides sur la sante état actuel des connaissances. Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales de Bretagne., la Direction Régionale de l'Environnement et la Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt, l'Agence de l'eau Loire Bretagne. P 34.



**ISNA** ., **Institut national des sciences appliquée.**2015. Mise au point d'une technique de séparation et de quantification des composes présents dans une huiles essentielle. Avenues de l'université –BP08-79800 saint Ettienne du Rouvray .Bâtiment Darwin.

**INSERM., Institute national de la santé et de la recherché médicale** .2013.Pesticide effet sur la sante. 101 rue de Tolbiac 75013, paris. P 34 ,83 .

IAURIF, Institut d'aménagement et d'urbanisme de la Région d'Ile-de-France, et Observatoire régional de santé (Ile-de-France). (2010). Produits phytosanitaires, risques pour l'environnement et la santé: connaissances des usagers en zone non agricole. J. P. Camard, et C. Magdelaine

**Ganong W. F**. 2003. Physiologies médical. De Boeck. Rue des minimas 39,B-1000 Bruxelles. P 263

**Gauvrit D**.2008.Maraichage sous serre et sous abri .www.gard.chambagri.fr/.../Fiche\_Maraîchage\_sous\_serre\_abri P 1

**Gérin M.**, Gosselin P., Cordier S., Viau C., Quénel P., Dewailly É. 2003. Environnement et santé publique-Fondements et pratiques. Édisem/Tec et Doc. P 119 -143

**Goncalves M.**, Alpendurada F.2004. Solid phase micro extraction gas chromatography mass spectrometry as a tool for residue analysis in water sample at high sensitivity and selectivity with conformation capabilities. P 239-250.

Google Earth. 2017.

Google image.2017.

**Gore A. C.**, Crews D., Doan L. L., La Merrill M., Patisaul H., Zota A. 2014. Introduction endocrine dript chemical frenche .www.ipen.org/sites/default/files/.../ipen-intro-edc-v1\_9a-en-web

**Guangue K**. 2007. Les pesticides sont des poisons guide des communautés pour la protection de la sante et de l'environnement .Publication de pesticide action Network Africa .P 18



**Kumar P**. P., Kumaravel S., Lalitha C. (2010). Screening of antioxidant activity, total phenolics and GC-MS study of Vitex negundo. African Journal of Biochemistry Research. 4(7). 194,195.



Larousse agricole.2002.Édit.

**Lapointe G** .2004.Notion de toxicologie, dépôt légal bibliothèque nationale du quèbec .P 18-19.

**Leghait J.,** Colborn T., Smolen M., Rolland R. (1996). Taking a lead from wildlife. Neurotoxicology and teratology, 18(3), 235-237.

**Lee WJ**., Son M., Chun BC., Park ES., Lee HK., Coble J., Dosemeci M. 2008. Cancer motality and farming in South Korea: an ecologie study. Cancer cause Controle. 19(5):505-

513.

Ludovic B.2014. Chambre d'agriculture de la Vendée.



**Mangeot M.**, Musu T., Vogel L. . 2016 .Perturbateurs endocriniens : un risque professionnel à connaître. European Trade Union Institute.31 P.

Marieb., E. N. 2000. Biologie humaine anatomie et physiologie. Édition du renouveau. P 659.

Marieb., E. N. 2005. Anatomie et physiologie humaine .edition renouveau. P. 622.

**McKinlay R.**, Plant J.A., Bell J.N.B., Voulvoulis N. 2008.Endocrine disrupting pesticides: implications for risk assessment. Environ Int. 34(2):168-183.

**MEDD.**, **Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable** .2003.Les perturbateurs endocriniens: quels risques? www.pnrpe.fr/IMG/CPP\_RisquesPE.

**Mnif W.**, Hassine A. I. H., Bouaziz A., Bartegi A., Thomas O., Roig B. (2011). Effect of endocrine disruptor pesticides: a review. International Journal of Environmental Research and public health, 2266-2268 (6), 2265-2303

**Morgan D.**, Tsai S C.(2015). Sleep and the endocrine system. Critical care clinics, 31(3), 403-418.

**Moussaoui R**. 2017. La production du fruit rouge en hausse. *Liberté* 23 Avril . P 6

**Multigner L.**, Ndong J. R., Giusti A., Romana M., Delacroix-Maillard H., Cordier S., Blanchet P. 2010. Chlordecone exposure and risk of prostate cancer. *Journal of Clinical Oncology*, 28(21), 3457-3462.

**Multigner L**., Kadhel P. 2008. Perturbateurs endocriniens, concepts et réalité. Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement, 69(5), 710-717

**Multigner L**. 2005. Effets retardés des pesticides sur la santé humaine. Environnement, risques & santé, 191(3), 187-194.



**Nair P. A.**, Sujatha C. H. 2012. Organic pollutants as endocrine disruptors: organometallics, PAHs, Organochlorine, organophosphate and carbamate insecticides, phthalates, dioxins,

phytoestrogens, Alkyl Phenols and Bisphenol A. In Environmental Chemistry for a Sustainable World Springer Netherlands. P 259-309.



OFSP., OFEV., Office fédéral de la santé publique, Office fédéral de l'environnement 2016. Perturbateurs endocriniens. P3.P8

**Oie** L., Hersoug L. G., Madsen, J. O. (1997). Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma. Environmental Health Perspectives. 105(9). 972.

**OMAG** .2011.guide technique de fraises. http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pest/registrant-titulaire/toolsoutils/label-etiq-fra.php

**OMS., Organisation mondiale de la sante** .1997. Guide pour le calcul prévisionnel des quantités de résidus des pesticides apporté par l'alimentation .P 26

**OMS**., **Organisation mondiale de la sante** .2013. Rapport historique sur les effets pour l'homme de l'exposition aux perturbateurs endocriniens chimiques.

OMS ., PNUE., United Nations Environment Programme, World Health Organization .2012. State of the science of endocrine disrupting chemical.

**Onil S**, Louis S.L. 2001. Guide de prevension pour les utilisateur de pesticide en agricultur maraichère.institut national de sante publique du quèbec .P 6-10 .

ONM., Office Nationale Métrologique d'Achout .2016.



Parent L. 2009. Comment des produits d'usage courant menacent notre santé.

**Periquet A.,** Biosset M., Casse F., Cattean M., Michel lecerf. J., Leguille C., 2004. Pesticides risque et sécurité alimentaire agence pour la recherche et la formation en fruit et légume frais 60 rue poissonnier 7500 paris . P 9

Pillière F., Bouslama M.2016. Perturbateurs endocriniens. : www.sabotage-hormonal.org



**RAB.**, Regulating the Animal Body .2008. The Endocrine System .P 1127 www.mhhe.com/raven6ch/resource28.mhtml

Rachel P, 2007. Méthodologie pour le passage en continu d'extraction de soulte a partir de

matière végétale, génie des procèdes et environnement , l'institut national polytechnique de Toulouse. P 46

**Ramade F** .2002.Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement .Dunode paris .P 595.

**Regnault-Roge** C., Fabres, G., Philogène B. 2005. Enjeux phytosanitaires pour l'agriculture et l'environnement .11 rue lavoisier 75008 paris. P 73

**Ricard L.E**.2011. Les perturbateurs endocriniens dans l'environnement de l'enfant et de l'adolescent et les risque pour la sante. Médecine Générale. Universite henri piocare ,Nansy. P 30.

**Rouibah M**., Douman S. 2013. Inventaire de trois peuplements d'Orthoptères dans le Parc National de Taza (Jijel, Algérie). P 71-77



**Sermakkani M**., & Thangapandian V. 2012. GC-MS analysis of Cassia italica leaf methanol extract. Asian journal of pharmaceutical and clinical research. 5(2). 92,93.

**Scippo M.L.**, Maghuin.R. G. 2007 .Les perturbateurs endocriniens dans l'alimentation humaine:impact potentiel sur la santé ., 151(3), 44-54

**Silbernagl S.**, Lang F. Atlas de poche de physiopathologie. 1998. Médecine-Sciences Flammarion4. roe Casimir-Delavigne, 75006 Paris.

**Soto A**. (2011). Le changement de paradigme des perturbateurs endocriniens. Médecine & Longévité, 3(3), 104-107

**Soulaymani Benchikh R** . 2010. Toxicologie maroc . Officielle de centre anti poison du maroc. P 5

**Stellman J. M**. 2000- Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. International Labour Organization, France. Vol 1. 4838p

**Sushil K**. 2014.Endocrine disruptors in the environnement .Published Hoboken, New Jersey .Published simultaneously in Canada. P 1



**Tabb MM**., Blumberg B. 2006 .New modes of endocrine-disrupting chemicals.mol Endorine; 20(3):475-82

**estud F** · Grillet J-P. 2007. Produits phytosanitaires: intoxications aiguës et risques professionnels. Éd. Eska, P 29

**Tomllin CDS**. 2006. The pesticide manual .British Crop protection council. <a href="http://trove.nla.gov.au/work/6273016">http://trove.nla.gov.au/work/6273016</a>.

# U

**Upson K**., Sathyanarayana S., De Roos A. J., Thompson M. L., Scholes D., Dills R., & Holt V. L. 2013. Phthalates and risk of endometriosis. *Environmental research*, *126*, 91-97.

**UITA., l'Union Internationale des Travailleurs de l'Agriculture**. 2004. Manuel de formation sur les pesticides . Sustain labour.P16.

**Uzumcu M**, Mahakali Z .A., Oruc E. 2012. Epigenetic mechanisms in the actions of endocrine-disrupting chemicals: Gonadal effects and role in female reproduction. Reprod Domest Anim. Aug; 47(0 4): 338–347.



**Veillerette F** .2013 . Enquête EXPPERT II : Des pesticides interdits et des Perturbateurs Endocriniens (PE) dans des fraises. Générations Futures. P 3

# W

**Wang Z.**, Cang T., Qi P., Zhao X., Xu H., Wang X. (2015). Dissipation of four fungicides on greenhouse strawberries and an assessment of their risks. Food Control, 55, 215-2

**Waring R. H.**, Harris R. M. (2011). Endocrine disrupters-A threat to women's health?. Maturitas, 68(2), 111-115

Waugh A., Grant A. 2002. Anatomie et physiologie . Elsevier masso . 154 p Wang H., Wang C., Wu W., Mo Z., Wang, Z. 2003. Persistent organic pollutants in water and surface sediments of Taihu Lake, China and risk assessment. Chemosphere. 50(4). 559. **Zhang M.**, Resende F. L., Moutsoglou A., Raynie, D. E. 2012. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 98, 67.

#### **Sites internets**

https://www.google.dz/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0 ah UKE perturbateurs-endocriniens-quels-risques-pour-la-sante% 2Fun-perturbateur-du-systeme-hormonal [1]

http://www.crasc.dz/insaniyat/images/53/boukerzaza6.jpg [2]

 $https://encryptedtbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQ2ab\_SK9zqR5eA6NqJLg9Vyjr3\_qqDxO0cTueuRACmhy-o3GKxIg~\cite{Magenta} \end{substitute} \label{eq:magen}$ 

http://www.omafra.gov.on.ca/IPM/images/strawberries/diseases/botrytis/strawberry\_botrytis7\_01\_zoo m.jpg [4]

http://res.cloudinary.com/growinginteractive/image/upload/q\_80/v1439768247/bigbughunt/pests/eu/S PIM4.jp [5]

http://www2.gnb.ca/content/gnb/fr/ministeres/10/agriculture/content/cultures/petits\_fruits/parasites\_fr ais/\_jcr\_content/mainContent\_par/image\_1.img.jpg/1372184662251.jpg [5]

**Annexe 1** : les principales familles chimiques des pesticides (Calvet  $et\ al\ .,\ 2005)$ 

| Famille chimique | Formule développée  | Exemple de pesticide |
|------------------|---|----------------------|
| Carbamate        | R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> N OR  | Dithiocarbamates     |
| Organophosphorée | 0<br>  <br>   | Mathyl parathion     |
| Organochlorée    | c d c c c c c c c c c c c c c c c c c c   | DDT                  |
| Pyréthrinoïdes   | CI CI NINII O NII | Lambdacyhalothrine   |
| Triazines        | R2 N R1   | Terbutylazine        |

**Annexe 2**: La loi n° 95-405 du 9 Rajab 1416 correspondant au 2 décembre 1995, modifié et complété, relatif au contrôle des produits phytosanitaires a usage agricole (AJOR,2010).

**Annexe 3**: La loi n° 10-69 Correspondant au 31 janvier 2010 fixant les mesures applicables lors de l'importation et l'exportation des produits phytosanitaires a usage agricole (AJOR, 2010).

Annexe 4 : Répartition des superficies cultive en fraise par commune (CAWJ, 2017).

| Commune        | Superficies plantées (ha) | Estimation de production (Qx) | Nombre d'agriculteurs |
|----------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Sidi Abdlaziz  | 95                        | 28500                         | 130                   |
| Oued Adjoul    | 83,2                      | 240960                        | 197                   |
| El Ancer       | 72,92                     | 21876                         | 73                    |
| Dj.Beni H'Bibi | 41                        | 12300                         | 64                    |
| Chekfa         | 12,4                      | 3720                          | 24                    |
| Emir A.Kader   | 11                        | 3300                          | 14                    |
| El Kannar      | 11                        | 33000                         | 28                    |
| Taher          | 7,79                      | 2307                          | 12                    |
| Kaous          | 4,5                       | 1350                          | 05                    |
| El Aouana      | 1,84                      | 552                           | 03                    |
| Jijel          | 0,08                      | 24                            | 01                    |
| Total          | 341                       | 102189                        | 151                   |

Annexe 5 : Evolution de culture Fraisier dans la wilaya de Jijel (CAWJ, 2017).

| Compagne       | 2001/2002 | 2002/2003 | 3003/2004 | 2004/2005 | 2005/2006 | 2006/2007 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Superficie(Ha) | 04        | 42,20     | 74        | 67        | 74,50     | 67        |
| Compagne       | 2007/2008 | 2008/2009 | 2009/2010 | 2010/2011 | 2011/2012 | 2012/2013 |
| Superficie(Ha) | 59.50     | 60.50     | 120       | 146.76    | 159.01    | 175       |
| Compagne       | 2013/2014 | 2014/2015 | 2015/2016 | 2016/2017 |           | <u> </u>  |
| Superficie(Ha) | 245.42    | 323       | 315       | 341       | -         |           |

**Annexe 5 :** Analyse CG-MS des résidus des pesticides dans l'extrait de fraise (Beni Belaid 1A, 2A, Sidi abdlaziz 1B, 2B, Mezair 1C,2C et Aouena 1D,2D).

### 1. Les résultats de la station de Beni Belaid 1A

| peak | R .Time | Area % | Name   | Baze m/z |
|------|---------|--------|--|----------|
| 1    | 4.151   | 5.53   | 1 – Dodecene                                       | 55.05    |
| 3    | 5.335   | 0.81   | 1-1 –Bicyclohexyl                                  | 82.10    |
| 4    | 5.450   | 0.22   | 2-Isopropyl-5-methyl-1-hetanol                     | 57.05    |
| 5    | 5.699   | 0.28   | Hexadécane   | 57.10    |
| 6    | 6.029   | 0.57   | Acetic acid-2-(5-hydroxymethyl-2-2-dimethyl-       | 59.00    |
|      |         |        | [1·3]dioxolan-4-yl)-1-methylethyl ester            |          |
| 7    | 6.399   | 4.95   | Tetradecane  | 55.05    |
| 9    | 6.789   | 0.18   | Pentanoieacid: oct-4-yl ester                      | 85.05    |
| 11   | 7.198   | 0.18   | 1-Dodecanol  | 55.05    |
| 12   | 7.283   | 0.36   | Octadecane   | 57.05    |
| 13   | 7.410   | 0.30   | 2-Tridecanone                                      | 58.00    |
| 14   | 7.567   | 5.11   | Phenol 2 4-bis(1 1-dimethylethyl)-                 | 191.15   |
| 16   | 7.792   | 5.67   | D-Mannitol · 1 · 2: 3 · 4: 5 · 6 - tris-O          | 143.15   |
| 18   | 8.333   | 1.63   | Methoxyacteticacid 4-tridecyl ester                | 245.10   |
| 21   | 9.212   | 0.31   | gamma .Dodecaleatone                               | 85.05    |
| 23   | 9.922   | 0.76   | Cyclooctasilasiloxane hexadecamethyl               | 73.10    |
| 24   | 10.132  | 0.52   | Eicosane   | 71.10    |
| 25   | 10.435  | 0.25   | Tetraecanoic acid                                  | 73.05    |
| 26   | 10.933  | 0.17   | Undecane: 3-methylene-                             | 70.10    |
| 27   | 11.027  | 4.74   | 1-Nonadecene                                       | 97.10    |
| 28   | 11.147  | 0.15   | Heneicosane  | 57.10    |
| 30   | 11.436  | 0.88   | 1. 2-Benzenedicarboxylic acid.bis(2-               | 149.05   |
|      |         |        | methylpropyl)ester                                 |          |
| 32   | 11.990  | 0.44   | Cyclononasiloxane octadecamethyl-                  | 73.10    |
| 34   | 12.235  | 0.14   | 2-Heptadecanone                                    | 58.05    |
| 35   | 12.531  | 0.25   | Benzenepropanoicacid 3 5-bis (1 1-dimethlethyl)-4- | 277.20   |
|      |         |        | hydroxy-imethyl ester                              |          |
| 36   | 12.686  | 0.53   | Dibutyl phthalate                                  | 149.05   |
| 37   | 12.812  | 0.28   | OleicAcid  | 55.05    |
| 38   | 12.983  | 0.29   | Tetracosane  | 71.10    |
| 39   | 13.261  | 5.58   | n-Hexadecanoie acid                                | 73.05    |
| 40   | 13.367  | 0.22   | 1-Decanol 2-hexyl-                                 | 57.10    |
| 47   | 15.685  | 3.30   | 9. 12Octadecadienoic acid.                         | 67.05    |
| 48   | 15.829  | 3.66   | 9- Octadecanienoic acid (E)-                       | 55.05    |
| 49   | 16.500  | 0.28   | 1-Pentadecene 2 methyle-                           | 56.05    |
| 51   | 17.055  | 0.19   | Tetratriacontane                                   | 57.10    |
| 52   | 19.993  | 0.86   | 1-Tetracosanol                                     | 97.10    |
| 53   | 21.627  | 7.71   | 1. 2-Benzenedicarboxylic acid. disooctyl ester     | 149.10   |
| 55   | 24.498  | 0.23   | Hexatriaconatane                                   | 57.10    |
| 56   | 26.564  | 5.55   | Didecylphthalate                                   | 149.05   |

## 2. Les résultats de la station de Beni Belaid 2A

| Peak | R.Time | Area<br>% | Name  | Base m/z |
|------|--------|-----------|---|----------|
| 1    | 3.583  | 2.36      | Decane, 3,7-dimethyl  | 57.05    |
| 2    | 4.586  | 3.68      | 1-Tetradecene   | 57.05    |
| 6    | 5.633  | 0.89      | 3-Hexenoic acid, 5-hydroxy-2-methyl-, methyl ester, [R*,R*-(E)]-            | 73.00    |
| 7    | 5.769  | 0.59      | Dodecane, 2,6,11-trimethyl-   | 71.05    |
| 10   | 6.187  | 1.27      | Undecane, 2-cyclohexyl-   | 82.05    |
| 13   | 7.039  | 5.29      | 1-Tetradecene   | 83.05    |
| 14   | 7.249  | 0.23      | Malic Acid  | 71.00    |
| 16   | 7.667  | 0.33      | Nonanoic acid   | 60       |
| 18   | 7.988  | 0.64      | Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl   | 73.00    |
| 20   | 8.220  | 0.50      | Heptadecane   | 57.05    |
| 23   | 8.529  | 1.36      | Cyclohexanol, 3,3,5-trimethyl-, cis-  | 109.00   |
| 24   | 8.659  | 2.43      | Heptadecane, 8-methyl-  | 71.10    |
| 29   | 9.445  | 5.54      | 1-Nonadecene  | 83.05    |
| 30   | 9.850  | 0.24      | 2-Propenoic acid, 3-phenyl  | 147.00   |
| 31   | 9.930  | 0.28      | Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl   | 354.90   |
| 32   | 10.016 | 0.35      | Vanillin  | 151.00   |
| 34   | 10.400 | 2.27      | Phenol, 2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-   | 69.05    |
| 35   | 10.626 | 2.15      | Tetracosane   | 191.05   |
| 36   | 10.730 | 0.60      | Sulfurous acid, pentyl tetradecyl ester                                     | 71.05    |
| 40   | 10.731 | 0.61      | Eicosane  | 71.05    |
| 50   | 13.639 | 1.02      | Dotriacontane   | 85.00    |
| 54   | 11.650 | 0.54      | Hexacontane   | 71.05    |
| 60   | 15.869 | 0.61      | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis (2-methylpropyl) ester                    | 149.00   |
| 61   | 16.568 | 0.25      | Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1- dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester | 277.05   |
| 62   | 17.366 | 3.25      | n-Hexadecanoic acid   | 73.00    |
| 63   | 17.550 | 0.44      | Dibutyl phthalate   | 148.95   |
| 64   | 17.704 | 0.31      | Tetrapencontane   | 71.05    |
| 68   | 20.399 | 0.81      | 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-octyl ester                                 | 55.00    |
| 69   | 20.499 | 0.82      | Octadecanoic acid   | 67.00    |
| 73   | 21.466 | 0.44      | 1-Tetracosanol  | 97.10    |
| 75   | 24.433 | 0.32      | 1-Triacontanol  | 97.05    |
| 76   | 26.378 | 3.85      | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester                              | 149.00   |

### 3. Les résultats de la station de Sidi Abdelaziz 1B

| Peak | R.Time | Are<br>a% | Name  | Base m/z |
|------|--------|-----------|---|----------|
| 1    | 3.494  | 2.36      | 2-Propyl-tetrahydropyran-3-o1                   | 111.05   |
| 2    | 3.700  | 0.36      | Disiloxane.1.1.3.3-tetramethyl-1.3-bis(3-       | 133.05   |
|      |        |           | oxiranylmethoxy)propy1)                         |          |
| 3    | 3.900  | 1.69      | 4H-Pyran-4-one.3.5-dihydroxy-2-methy1-          | 142.05   |
| 4    | 4.497  | 3.65      | dl-Malic disodium salt                          | 89.05    |
| 6    | 5.467  | 0.38      | d-Mannitol.1-decylsulfonyl-                     | 207.00   |
| 7    | 5.875  | 2.77      | 2-Propenic acid.3-phenyl-                       | 147.05   |
| 8    | 6.030  | 5.61      | Acetic acid.2-(5-hyroxymethyl-2- 2              | 59.05    |
|      |        |           | dimethyl(1.3)dioxolan-4-y1)-1-methylethl ester  |          |
| 13   | 7.552  | 1.25      | Phenol.2 .4-bis(1.1- dimethylethyl)-            | 191.10   |
| 14   | 7.700  | 0.71      | Eicosane  | 71.10    |
| 15   | 7.964  | 5.96      | Cycloheptasiloxane.tetradecamethyl-             | 73.05    |
| 16   | 8.250  | 0.71      | Dodicanoic acid                                 | 60.00    |
| 18   | 8.588  | 0.73      | Propenic acid.2 methy.l-(1.1- dimethylethyl)-2- | 71.05    |
|      |        |           | methy1-1.3-propanediyl ester                    |          |
| 19   | 9.208  | 0.51      | Gamma.dodecalactone                             | 85.05    |
| 20   | 9.917  | 0.99      | Cyclooctasiloxane .hexadecamethyl ester         | 73.05    |
| 21   | 10.005 | 0.31      | Hexendioie acid 2 methoxy.dimethyl ester        | 59.05    |
| 22   | 10.123 | 0.20      | Octadecane .3-ethyl-5-(2-ethypropyl) ester      | 71.05    |
| 24   | 10.433 | 0.39      | Tetradecanoic acid                              | 73.05    |
| 25   | 10.874 | 0.26      | 2-Ethylhexyl salicylate                         | 120.05   |
| 26   | 11.004 | 0.44      | Acetic acid.10.11-dihydroxy-3.7.11.trimethyl-   | 71.05    |
|      |        |           | dodeca-2-6-dienyl ester                         |          |
| 27   | 11.133 | 0.15      | 2- Thiopheneacetic acid.4-tridecyl ester        | 57.05    |
| 28   | 11.428 | 0.36      | 1.2-benzenedicarboxylic acid.bis(2-             | 149.05   |
|      |        |           | mrthylpropyl)ester                              |          |
| 29   | 11.992 | 0.67      | Cyclooctasiloxane Octadecamethyl                | 73.05    |
| 31   | 12.533 | 0.12      | d-Glucitol.6desoxy-6-thio-n-octyl-2-5-anhydro-  | 57.05    |
| 32   | 12.632 | 0.37      | Hexadecanoicn acid methyl ester                 | 74.05    |
| 34   | 12.788 | 7.57      | Hexadecenoic acid                               | 73.05    |
| 35   | 14.319 | 0.31      | Cyclooctasiloxane Octadecamethyl                | 73.05    |
| 36   | 15.096 | 0.49      | benzenedicarboxylic acid.momo(2-ethyexyl)ester  | 149.05   |
| 37   | 15.160 | 0.33      | Octadecanoic acid (Z)-methyl ester              | 55.05    |
| 38   | 15.761 | 6.66      | Oleic acid                                      | 55.05    |
| 39   | 15.618 | 4.15      | 9-12-Octadecadienoic acid ,(ZZ) methyl ester    | 67.05    |
| 40   | 16.172 | 2.63      | Octadecanoic acid                               | 55.05    |
| 43   | 21.201 | 0.14      | Hexacosme                                       | 57.05    |
| 46   | 25.914 | 0.14      | Squalene  | 69.05    |
| 47   | 26.993 | 1.22      | 2- tert-Butyl-4.6-bis(3.5-di-tert-butyl-4-      | 57.05    |
|      |        |           | hydroxybenzyl)phenol                            |          |
| 48   | 27.208 | 0.22      | Tetrapentacotane                                | 57.05    |

| 49 | 28.841 | 0.25 | Cholesta-4-6-dien-3-ol.(3 beta)             | 394.25 |
|----|--------|------|---|--------|
| 50 | 29.203 | 0.39 | Stigmast-5-en-3-ol.oleate                   | 396.30 |
| 51 | 29.443 | 0.25 | Pregn-5-en-20-one.3-(acetyloxy)-17-hydroxy- | 296.20 |
|    |        |      | (3beta)                                     |        |

#### 4. Les résultats de la station de Sidi Abdelaziz 2B

| Peak | R.Time | Area% | Name  | Base m/z |
|------|--------|-------|---|----------|
| 1    | 3.900  | 1.84  | Glycerin  | 61.00    |
| 3    | 4.996  | 0.94  | Undecane, 2-cyclohexyl                            | 82.10    |
| 7    | 7.298  | 1.12  | Nonoic acid                                       | 60       |
| 9    | 7.653  | 1.50  | Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl               | 71       |
| 10   | 7.750  | 0.66  | Eicosane  | 71       |
| 11   | 8.015  | 2.04  | Pentanoic acid, 2-acetyl-4-methyl-, ethyl ester   | 101.05   |
| 12   | 8.146  | 2.22  | Acetic acid, 2-(5-hydroxymethyl-2,2-dimethyl-     | 59       |
|      |        |       | [1,3]dioxolan-4-yl)-1-methylethyl ester           |          |
| 15   | 9.822  | 1.44  | Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-                | 355      |
| 19   | 10.013 | 0.54  | Benzene, [[(1-ethenyl-1,5-dimethyl-4-             | 91.05    |
|      |        |       | hexenyl)oxy]methyl                                |          |
| 21   | 10.294 | 1     | Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)                | 191.10   |
| 22   | 10.503 | 3.05  | 2-Propenoic acid, 3-phenyl                        | 191      |
| 26   | 11.097 | 1.12  | Dodecanoic acid                                   | 57.05    |
| 28   | 11.887 | 0.57  | Cyclononasiloxane, octadecamethyl                 | 73.05    |
| 30   | 13.629 | 1.48  | 2,5-Heptanedione, 3,3,6-trimethyl                 | 127.00   |
| 32   | 14.060 | 1.15  | Tetradecanoic acid                                | 73       |
| 34   | 15.822 | 0.82  | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) | 149.00   |
|      |        |       | ester   |          |
| 36   | 17.346 | 11.89 | n-Hexadecanoic acid                               | 73       |
| 39   | 20.383 | 4.50  | 9.12-Octadecenoic acid, (ZZ)octyl ester-          | 55.00    |
| 40   | 20.558 | 3.27  | Octadecanoic acid                                 | 55       |
| 44   | 27.344 | 15.40 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester    | 57       |
| 45   | 27.55  | 10.43 | Di-n-octyl phthalate                              | 1.48     |

### 5. Les résultats de la station de Mezair 1C

| Peak | R.Time | Area% | Name   | Base m/z |
|------|--------|-------|--|----------|
| 1    | 4.225  | 1.70  | Hexanoic acid                                      | 59.95    |
| 3    | 5,434  | 4.47  | Glycerin   | 61.00    |
| 5    | 5,900  | 0.69  | Cyclohexasiloxane, dodecamethy                     | 340.85   |
| 6    | 6.250  | 1.20  | 4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl | 144.00   |
| 8    | 7.256  | 0.64  | Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl  | 71.00    |
|      |        |       | ester  |          |
| 9    | 7.982  | 0.78  | Cycloheptasiloxane, tetradecamethy                 | 120.0    |
| 12   | 8.850  | 0.23  | Butanoic acid, 2,2-dimethyl                        | 71.00    |
| 14   | 9.122  | 0.26  | Maltol   | 147.00   |
| 15   | 9.930  | 0.22  | 2-Propenoic acid, 3-phenyl-                        | 354.95   |
| 16   | 9.852  | 0.91  | Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl                  | 86.00    |
| 19   | 10.017 | 0.17  | n-hexadecanoic acid                                | 151.00   |

| 21 | 11.770 | 0.14 | Furazan-3-ol, 4-amino                              | 73.00  |
|----|--------|------|--|--------|
| 22 | 11.950 | 0.61 | Cyclononasiloxane, octadecamethyl-                 | 59.00  |
| 27 | 16.017 | 0.53 | Benzoic acid, 4-hydroxy-                           | 354.90 |
| 30 | 18.001 | 0.11 | 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-            | 67.00  |
| 33 | 20.550 | 0.32 | Octadecanoic acid, 2-(2-hydroxyethoxy) ethyl ester | 386.15 |
| 35 | 24.081 | 3.75 | Dodecanoic acid, 1-(hydroxymethyl)-1,2-ethanediyl  | 71.05  |
|    |        |      | ester  |        |
| 37 | 24.991 | 9.43 | Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1,3-propanediyl ester | 99.05  |
| 39 | 26.367 | 0.89 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)   | 149.00 |
|    |        |      | ester  |        |
| 40 | 27.685 | 0.63 | AlphaTocopherolbetaD-mannoside                     | 430.15 |

### 6. Les résultats de la station de Mezair 2C

| Pea | R.Time | Area% | Name  | Base m/z |
|-----|--------|-------|---|----------|
| k   |        |       |   |          |
| 1   | 5.471  | 1.10  | Octadecane-12-on-ol-TMS   | 101.05   |
| 2   | 5.912  | 1.26  | Cyelohexasiloxane.dodecamethyl  | 73.05    |
| 3   | 6.384  | 0.11  | Fluoroacitk acid  | 56.05    |
| 4   | 6.583  | 0.26  | Benzaldehyde,4-[1methylethyl]   | 95.05    |
| 5   | 6.926  | 0.59  | Cycloheptasiloxane.tetradecamethyl-   | 7305     |
| 7   | 7.514  | 11.63 | 3,4-O-Issopropylidene-d-galactose   | 59.00    |
| 9   | 8.159  | 1.27  | 2-Ethylthio-5-methylimidazoline   | 116.05   |
| 10  | 8.318  | 1.06  | Beta –D- Fructopyranose.2.3:4.5bis-O- (methylethylidene)-                       | 245.05   |
| 11  | 8.588  | 1.81  | Propenic acid.2 methy.l-(1.1- dimethylethyl)-2-<br>methy1-1.3-propanediyl ester | 71.05    |
| 12  | 8.713  | 0.29  | Tetradecanol  | 83.10    |
| 13  | 8.838  | 0.29  | Octene-2-6-diol dimethyl  | 71.05    |
| 14  | 9.218  | 0.21  | FURANMETHANOL,tetrahydro-alpha.,.alpha,5 trimethyl-5-[METHYL-3-Cyclohexen-1-yl] | 85.10    |
| 15  | 9.287  | 0.32  | Apiol   | 222.05   |
| 16  | 9.455  | 0.28  | Methanone,[2-2—dichlorocycliprpyl][2,4,6-trimethylphenyl]                       | 160.10   |
| 17  | 9.781  | 1010  | 1H-Indene,2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-3-phenyl-                                 | 221.05   |
| 18  | 9.917  | 3.55  | Cyclooctasiloxane .hexadecamethyl   | 355.05   |
| 19  | 10.430 | 0.12  | Hexadecenoic acid   | 73.05    |
| 21  | 11.300 | 0.12  | Didodecyl phthalate   | 149.05   |
| 22  | 11.430 | 0.15  | Phthalic acid, isobuthyl-octadecyl ester  | 74.00    |
| 23  | 11.994 | 2.56  | Cyclooctasiloxane Octadecamethyl  | 73.05    |
| 25  | 12.640 | 0.29  | Undecanoic acid, 10-methyl-methyl ester   | 7400     |
| 26  | 12.768 | 0.08  | 1,7,7-Trimethyl-2-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene                                 | 120.15   |
| 27  | 13.123 | 2.41  | 1-[+]-Ascorbie acid 2,6-dihexadecanoate   | 7300     |
| 28  | 13.829 | 0.47  | 1-Nonadecene  | 97.10    |
| 30  | 14.973 | 0.07  | Pentadecanal  | 70.05    |
| 31  | 15.167 | 0.11  | 9- Octadecanoic acid (Z)-methyl ester   | 98.10    |
| 32  | 15.711 | 1.54  | Cyclononanone   | 55.05    |
| 33  | 16.154 | 0.76  | Octadecanoic acid   | 73.05    |

| 35 | 16.903 | 0.09  | 1- Nnonadecane                                       | 97.10  |
|----|--------|-------|--|--------|
| 37 | 20.932 | 45.02 | Gamma Sitosterol                                     | 414.35 |
| 39 | 21.577 | 1.29  | 1-2 benzenedicarboxylic acid.momo(2-ethyexyl)ester   | 149.05 |
| 41 | 24.368 | 2.94  | 1-2-Isopropyl-5-methylcyclopentyl]ethanone           | 271.20 |
| 42 | 25.713 | 0.88  | Tetrapentacotane                                     | 57.05  |
| 43 | 26.014 | 0.77  | Medroxyprogesterone Acetate                          | 145.15 |
| 44 | 26.744 | 0.90  | Cholest-4-en-3-one,26[acetyloxy]                     | 134.10 |
| 45 | 27.067 | 1.82  | 17beta-Methyl-18-nor-17-isopregna-4,13-dien-16-beta- | 285.20 |
|    |        |       | ol-3.20-dione  |        |
| 48 | 27.352 | 0.29  | Beta –Sitosterol acetate                             | 131.05 |
| 47 | 27.550 | 0.25  | Scillarenin  | 131.05 |
| 48 | 26.685 | 0.13  | Beta-Sitosterol acetate                              | 145.10 |
| 49 | 28.838 | 0.45  | Cholesta-4-6-dien-3-ol.(3 beta)                      | 394.30 |
| 51 | 29.434 | 0.30  | Pregn-5-en-20-one.3-(acetyloxy)-17-hydroxy-(3beta)   | 296.20 |

#### 7. Les résultats de la Station d'Aouana 1D

| Peak | RT     | Area<br>% | Name   | Base/mz |
|------|--------|-----------|--|---------|
| 1    | 3 .832 | 0.98      | 2-(3-Methylguanidino) ethanol                                      | 85.05   |
| 2    | 4. 868 | 1.36      | Nonanoic acid  | 60      |
| 3    | 5. 183 | 0.26      | Dodecane 2, 6, 10-trimethyl  | 57.05   |
| 4    | 5. 959 | 0.81      | Vanillin lactoside   | 151.10  |
| 5    | 6. 514 | 0.23      | 2-propenoic acid, 3-phenyl   | 57.10   |
| 6    | 7      | 0.55      | 1-Bromo-3, 7-dimethyloctane  | 57.10   |
| 7    | 7. 186 | 0.45      | 1-Dodecanol  | 55.05   |
| 8    | 7. 279 | 3.23      | Cycloheptasiloxane ,tetradecamethyl                                | 73.10   |
| 9    | 7. 552 | 3.39      | Phenol, 2, 4-bis (1 1-dimethyl)                                    | 191.15  |
| 10   | 7. 710 | 1.58      | Hexadecane   | 57.10   |
| 11   | 7. 818 | 0.93      | Ecosane  | 57.10   |
| 12   | 7. 883 | 1.17      | Sulfurous acid, 2-pentyl tetradecyl ester                          | 71.10   |
| 13   | 7. 974 | 2.84      | 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentquediol diisobutyrate                      | 71.10   |
| 14   | 8. 258 | 1.35      | Dodecanoic acid  | 73.05   |
| 16   | 8. 367 | 0.49      | Pentadecane, 4-methyl  | 57.10   |
| 18   | 8.589  | 1.60      | propenoic acid 2-methyl-1(1, 1 dimethylethyl 1-3-propanediyl ester | 71.05   |
| 23   | 9.302  | 0.55      | Dotriacontane  | 57.10   |
| 24   | 9.417  | 0.72      | Pentadecane, 2-methyl  | 57.10   |
| 25   | 9.495  | 0.27      | 1-hexadecanol  | 55.05   |
| 27   | 9.650  | 1.15      | Cyclooctasiloxane ,hexadecamethyl                                  | 127.10  |
| 29   | 10     | 1.22      | Methyl steviol   | 73.10   |
| 31   | 10.283 | 0.79      | Decyl alpha-d-glucoside, 3-acetyl-4, 6-o-benzyliden-2-             | 97.15   |
|      |        |           | deoxy  |         |
| 32   | 10.455 | 1.44      | Tetradecanoic acid   | 149.15  |
| 34   | 10.620 | 0.57      | Cis-3-hexenyl salicylate   | 73.05   |
| 36   | 11.235 |           | Cyclodecacyclotetradecene 14, 15-didehydro-1, 4, 5, 8,             | 57.10   |
|      |        |           | 9, 10, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 20, tetadecahydro               |         |
| 37   | 11.305 | 0.26      | Isopropyl myristate  | 120.05  |

| 38 | 11.435 | 0.45  | 1, 2-benzenedicarboxylic acid, bic(2-                  | 145.15 |
|----|--------|-------|--|--------|
|    |        |       | methylpropyl)ester                                     |        |
| 39 | 11.517 | 0.39  | 2-pentadecanone,6,10,14-trimethyl                      | 57.10  |
| 41 | 11.733 | 0.27  | propenoic acid   | 149.10 |
| 42 | 11.992 | 0.29  | Cyclooctasiloxane, octadecamethyl                      | 58.05  |
| 43 | 12.017 | 0.56  | 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-   | 73.05  |
|    |        |       | dione  |        |
| 44 | 12.514 | 0.21  | Dodecane, 2-methyl                                     | 73.10  |
| 45 | 12.684 | 1.09  | Dibutyl phtalate                                       | 149.10 |
| 46 | 12.806 | 0.55  | cyclopentadecanone,2-hydroxy                           | 55.05  |
| 47 | 12.981 | 0.46  | Tetrapentacontane                                      | 57.10  |
| 48 | 13.280 | 18.56 | n-hexadecanoic acid                                    | 73.05  |
| 49 | 13.580 | 0.13  | Tetracosane  | 57.10  |
| 52 | 14.965 | 0.13  | 1-heneicosyl formate                                   | 57.10  |
| 53 | 15.500 | 0.20  | Heniocosane  | 57.10  |
| 54 | 15.665 | 3.83  | 11,14-Eicosadienoic acid ,methyl ester                 | 67.05  |
| 55 | 15.829 | 12.32 | Oleic Acid   | 55.05  |
| 56 | 16.230 | 5.82  | Octadecanoic acid                                      | 57.10  |
| 60 | 17.384 | 0.24  | Tributyl acetylcitrate                                 | 185.10 |
| 61 | 18.090 | 0.19  | 2-propenoic acid, 3-(4-methoxyphenyl)-2-ethyl ester    | 178.10 |
| 62 | 18.59  | 0.37  | Tetracosane  | 57.10  |
| 65 | 20.184 | 0.39  | Carbonic acid, heptadecyl isobutyl ester               | 57.10  |
| 66 | 21.191 | 0.68  | 13-tetradecen-1-0I acetate                             | 57.10  |
| 68 | 21.581 | 2.39  | 1,2-benzenedicarboxylic acid, ,mono(2-ethylhexyl)ester | 149.10 |
| 69 | 23.079 | 0.17  | Tetracontane   | 57.10  |
| 71 | 24.637 | 0.23  | 1, 3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester | 70.10  |
| 72 | 25.877 | 0.60  | Nonacosane   | 57.10  |
| 73 | 27.219 | 2.56  | Hexatriacontane  | 57 .10 |
| 74 | 27.367 | 0.13  | Cholest-5-en –3-ol(3 beta) carbonochloridate           | 145.20 |
| 76 | 28.851 | 0.45  | Cholest-4,6-dien-3-o1,(3 beta)                         | 394.40 |
| 77 | 29.209 | 0.73  | Stigmast-5-en-3-o1,oleate                              | 396.45 |
| 78 | 29.450 | 0.45  | Pregn-5-ene-3-beta-o1-20-methylene,acetate             | 296.30 |

## 8. Les résultats de la station d'Aouana 2D

| Peak | R.Time | Area | Name  | Base m/z |
|------|--------|------|---|----------|
|      |        | %    |   |          |
| 2    | 4.510  | 0.31 | Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-                    | 73.05    |
| 7    | 7.965  | 0.68 | Cycloheptasiloxane, tetradecamethy                  | 73.05    |
| 9    | 8.6009 | 0.05 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-           | 97.00    |
| 11   | 9.914  | 0.48 | Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl                   | 355.00   |
| 13   | 10.384 | 0.10 | Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl                   | 191.10   |
| 16   | 10.686 | 0.19 | Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2- | 71.05    |
|      |        |      | methyl-1,3-propanediyl ester                        |          |
| 17   | 11.928 | 0.31 | Cyclononasiloxane, octadecamethyl-                  | 73.05    |
| 23   | 17.277 | 0.19 | 1-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate             | 73.00    |
| 52   | 20.517 | 4.39 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, disodecyl ester       | 149.00   |
| 60   | 25.117 | 3.46 | Didecyl phthalate                                   | 149.0O   |

<u>Présenté par</u> : M<sup>elle</sup> BenbelliSarra. M<sup>elle</sup> Boussebt Dounia. Mmbres de jury Président: M<sup>me</sup> Roula M. Examinateur : M<sup>r</sup> Far Z.

Encadrant : Pr. Leghouchi E.

#### **RÉSUMÉ**

Dans l'agriculture, les pesticides sont largement utilisés pour lutter contre les ravageurs et préserver la qualité et la quantité de nourriture. En raison de l'utilisation de pesticides, leurs résidus peuvent être trouvés dans les fruits et légumes, ce qui entraîne différents effets toxiques sur la santé humaine, la perturbation de système endocrinien fait une partie importante de ces effets. L'objectif de ce travail est la recherche des résidus des pesticides dans les fraises. Un entretien a été mené dans le but est de déterminer les pesticides les plus utilisés dans la production des fraises dans la wilaya de Jijel. Quatre échantillons des fraises prélevées au niveau des quatre sites agricoles (Beni Belaid, Sidi Abd El Aziz, Mezair, Aouana) pendant le moins d'Avril 2017. La CPG/SM a été utilisée pour identifier les résidus de pesticides dans les fraises. Les résultats obtenus montrent éventuelle présence de deux résidus peut être des pesticides ou de leurs métabolites dans la majorité des échantillons analysés .Nous avons justifié cette présence par le non-respect des doses d'utilisation ou le délai avant la récolte des fruites.

Mots clés: Pesticides, Perturbation endocrinien.

#### **ABSTRAT**

In agriculture, pesticides are extensively used to control pests and preserve the quality and quantity of food. Due to the use of pesticides, their residues can be found in fruits and vegetables causing different toxic on human health. The objective of this work are the research of residues of pesticides in strawberries. An interview was conducted in order to establish the pesticides most used in the production of strawberries in the wilaya of Jijel. Four samples of strawberries from the four agricultural sites (BeniBelaid, SidiAbd El Aziz, Mezair, Aouana) during April mouth 2017. The samples were analyzed by the solid /liquid extraction method (Soxhlet method), The identification of the GC / MS results obtained show that the presence of two residues may be pesticides or their metabolites in the majority of the samples analyzed. This presence by the non-respect of the doses of use or the delay before the harvest of the fruits

**<u>Key words</u>**: Pesticides, Endocrine disrupters.

#### ملخص

تستخدم المبيدات في الزراعة على نطاق واسع في مكافحة الأفات والحفاظ على نوعية وكمية الغذاء. ونظرا لاستخدام هذه المبيدات يمكن العثور على بقاياها في الفواكه والخضروات، مما تؤدي إلى ظهور آثار سامة على صحة الإنسان، ويعتبر اختلال الغدد الصماء جزءا كبيرا من هذه الآثار و الهدف الأساسي من هذه الدراسة هو الهحث عن وجود بقايا المبيدات في الفراولة. أجريت مقابلة في سياق معرفة المبيدات الأكثر استخداما في إنتاج الفراولة لولاية جيجل. وقد تم تحليل أربع عينات للفراولة أخذت من أربع مواقع زراعية مختلفة (بني بلعيد ،سيدي عبد العزيز،المزاير،العوانة) خلال شهر أبريل 2017 تحليل هذه العينات كانت باستخدام طريقة الاستخلاص صلبة/سائلة (سوكسليت) وتحديد هوية هذه النتائج بواسطة الكروماتو غرافيا تشير إلى احتمال وجود اثنين من مخلفات قد تكون المبيدات أو نواتج تفاعلاتها في معظم العينات التي تم تحليلها وهذا ما يدل على عدم احترام جرعات المبيدات المستخدمة أو وقت جنى الفراولة بعد معالجتها

الكلمات المفتاحية: المبيدات، اضطر ابات الغدد الصماء.