

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل -

Université Med -Seddik Benyahia - Jijel

Faculté des sciences de la nature et de la vie
Département des Sciences de l'Environnement
Et des Sciences Agronomiques



كلية العلوم الطبيعية والحياة
قسم علوم المحيط والعلوم الفلاحية

Mémoire de fin d'études

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

Option : Toxicologie de l'environnement

Thème

***Détermination des résidus de pesticides dans les
cheveux des agriculteurs de certaines régions
agricoles de la Wilaya de Jijel***

Jury de soutenance :

Président : M_r Leghouchi E

Examinatrice : M^{me} Roula M

Encadreur : M^{me} Chebab S

Présenté par :

M^{elle} Laouer Kenza

M^{elle} Mezerreg Hamida

Session :03 Juillet 2017

Numéro d'ordre :2016/2017

Dédicaces

Avant tout chose je tiens à remercier Dieu le plus puissant pour m'avoir donné la force et la patience afin de réaliser ce modeste travail que je dédie particulièrement à :

Mon père « mouloud » comme témoignage de ma reconnaissance pour ses efforts dont je serais toujours redevable et l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de porter à mes études

Ma chère mère « Khadija » adorée qui s'est sacrifiée pour mon éducation et ma réussite et de lui dire que tu as été pour moi ma meilleure école et mon meilleur professeur, « merci » pour toutes les valeurs que tu m'as inculquées

A ma sœur « Zineb » et son mari « Seifeddin »

A mes frères « Tarik » et « Nadjib » (et leurs femmes « Ibtissam » et « Fadila ») et « Abdellah »

A mes petits neveux « Djoud » et « Ibrahim »

A mes oncles et mes tantes

A tous les collègues de promotion Eco toxicologie 2016 /2017

Dédicaces

Avant tout chose je tiens à remercier Dieu le plus puissant pour m'avoir donné la force et la patience afin de réaliser ce modeste travail que je dédie particulièrement à :

Mon père « Youcef » comme témoignage de ma reconnaissance pour ses efforts dont je serais toujours redevable et l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de porter à mes études

Ma chère mère « Habiba » adorée qui s'est sacrifiée pour mon éducation et ma réussite et de lui dire que tu as été pour moi ma meilleure école et mon meilleur professeur, « merci » pour toutes les valeurs que tu m'as inculquées

À mon fiancé « Adel » et leur famille

À mes frères « Rabah » et « Ramzi »

À mes sœurs « Rania » et « Rahma » et « Aya »

À tous les collègues de promotion écotoxicologie 2016/2017



Kenza

Sommaire	i
Liste des tableaux	iv
Liste des figures	v
Liste des abréviations	vi
Introduction	1
Synthèse Bibliographique	
Chapitre I : Généralités Sur Les Pesticides	
I.1.Historique.....	03
I.2.Définition.....	04
I.3.Composition et formulation.....	05
I.4.Utilisation des pesticides.....	05
I.5. Les résidus du pesticide	05
I.6.Classification.....	06
I.6.1. Selon la cible visée.....	06
I.6.2. Selon leurs particularités chimiques.....	07
I.7. Propriétés physiques et chimiques	10
I.8.Les limites maximales des résidus des pesticides (LMR).....	11
I.9. L'impact des pesticides sur l'environnement.....	12
I.9.1. L'impact des pesticides sur la biodiversité	12
I.9.1.1. L'impact des pesticides sur la biodiversité dépend de plusieurs facteurs.....	13
I.10. Devenir des pesticides dans le sol, l'air, l'eau.....	13
I.11. Les effets des pesticides	13
I.12. Facteurs de confusion et mise en évidence des effets des pesticides.....	13
I.12.1. Facteurs physiques	14
I.12.2. Facteurs chimiques.....	14
I.12.3. Facteurs biologiques.....	14
Chapitre II : Exposition Humaine Aux Pesticides	
II.1. Facteurs influant sur la toxicité des pesticides pour l'homme.....	15
II.1.1.La toxicité intrinsèque des pesticides.....	15
II.1.2. Les facteurs individuels	15

II.1.3. Les facteurs environnementaux.....	15
II.2. Exposition humain aux pesticides.....	16
II.2.1. L'exposition directes.....	16
II.2.2. L'exposition indirectes.....	16
II.3. Voies d'exposition aux pesticides.....	16
II.3.1. Voies d'entrée directe	16
II.3.2. Voies d'entrée indirecte.....	17
II.4. Devenir des pesticides dans l'organisme vivant.....	17
II.4.1. La pénétration.....	17
II.4.2. La bioaccumulation	18
II.4.3. Métabolisme.....	18
II.4.4. Distribution.....	18
II.4.5. Elimination	18
II.5. L'impact sanitaire des pesticides.....	19
II.5.1. Les conséquences aiguës.....	19
II.5.2. Conséquences chroniques.....	20
II.6. Les personnes plus exposée aux pesticides.....	23
II.6.1. Les agricultures.....	23
II.6.2. Les femmes enceintes et leur fœtus.....	24
II.6.3. Les enfants.....	24
II.6.4. Les citoyens.....	24
Partie Expérimentale	
Chapitre III : Matériel et Méthodes	
III.1. Présentation de la zone d'étude.....	26
III.1.1 Situation géographique.....	26
III.1.2. Caractéristique climatique.....	26
III.1.3. Agriculture dans la wilaya.....	27
III.1.4. Utilisation des produits phytosanitaires dans la zone d'étude.....	27
III.1.5. Justification du choix des cheveux pour la recherche des pesticides.....	30
III.1.6. Localisation des sites d'échantillonnage.....	30
III.2. Méthodes expérimentales.....	31
III.2.1. Echantillonnage des cheveux.....	31
III.2.2. Protocole expérimental.....	32

III.2.2.1. Choix de la méthode d'extraction.....	32
III.2.2.2. Protocole d'extraction.....	32
III.2.3. Purification des extraits de cheveux.....	34
III.3. Choix de méthode d'analyse.....	35
III.3.1. Principe de CPG/SM.....	35
III.3.2.Appareillage.....	36
Chapitre IV: Résultats et la Discussion	
IV.I. Résultats de l'analyse qualitative par CPG-SM.....	38
IV.I.1. Echantillons de la région de Kaous.....	38
IV.I.2. Echantillons de la région de Tassoust	39
IV.II. Discussion.....	41
Conclusion	44
Références Bibliographiques	45
Annexe	I

Liste des tableaux

Tableau 01 : les pesticides les plus utilisés dans la Wilaya de Jijel..... 18

Liste des figures

Figure 01. Devenir des pesticides dans l'environnement	07
Figure 02 : Devenir des pesticides dans l'organisme	12
Figure 03 : Effets des pesticides sur le système endocrinien	15
Figure 04 : Carte géographique de wilaya de Jijel	16
Figure 05 : protocole d'extraction des résidus de pesticides	22
Figure 06 : Schéma d'un appareille de couplage CG/SM	24
Figure 07 : Chromatogrammes des échantillons de cheveux de la région de Kaous	26
Figure 08 : Chromatogrammes des échantillons de cheveux de la région de Tassoust	27

Liste des abréviations

% : Pourcentage

°C: Degré celsius

AFSSET : Agence Française De Sécurité Sanitaire De L'environnement

AFSSA : Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments

ANDI: Agence Nationale de Développement de l'Investissement

Br : Brome

Cl : Chlore

CPG/SM : Couplage Chromatographie en Phase Gazeuse/spectromètre de masse

DDD : Dichlorodiphenyldichloroethane

DDE : Dichlorodiphenyldichloroethylene

DDT : Dichlorodiphenyltrichloroethane

DT 50 : Dose létale médiane

DJA : dose journalière admissible

DSA : Direction des Services Agricoles

EFSA: Autorité européenne des sécurité des aliments

HCH : Hexachlorocyclohexane

INERIS : Institut National de l'environnement Industriel et des Risques

INRA : L'institut national de la recherche agronomique

KOW : Coefficient de partage octanol/eau

L: Litre

LMR : Limites maximales des résidus des pesticides

Log: Logarithme

Mg: Milligramme

ML : Millilitre

Mm: Millimètre

N : Azote

NIST : The national Institute of standards and technology

O : oxygène

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

ORS : Observatoire régional de la santé

Liste des abréviations

ORE : Organisation pour la Réhabilitation de l'Environnement.

Pa : Pascal

PH: Potentiel hydrogène

PKA : Constante d'acidité

PPS: Produit Phyto Sanitaire

S : Soufre

SAU : Surface agricole utilisée

Introduction

Les pesticides aussi appelés produits phytosanitaires sont des substances émises dans les cultures pour lutter contre des organismes nuisibles. Leur rôle est important en termes d'assurance des récoltes, de la réduction du pourrissement des aliments stockés, de la suppression d'épidémies et de l'amélioration de l'hygiène publique (**Claus Bliefert et Robert Perraud, 2005**). Toutefois, l'utilisation intensive de ces substances peut être à l'origine de nombreux problèmes et effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine.

En effet, ces substances organiques présentes même à de faibles quantités, peuvent poser des éventuels risques sanitaires pendant des périodes allongées d'utilisation. Des études épidémiologiques ont montré que ces dernières peuvent développer de nombreuses maladies telles que : le cancer, les malformations congénitales, les problèmes d'infertilité et les problèmes neurologiques avec plus de fréquence chez les gens directement exposés. Il est donc important d'avoir des connaissances précises sur l'exposition chronique de l'homme à ces contaminants afin de comprendre plus en détail les effets de la contamination par ces substances sur la santé humaine. L'évaluation de l'exposition humaine aux pesticides se fait par la mesure de ces contaminants et leurs métabolites dans les matrices biologiques humaines comme le sang, les urines ou les cheveux. Ces derniers présentent l'intérêt d'avoir une « mémoire », contrairement aux autres matrices qui ne permettent d'évaluer qu'une exposition très récente (au maximum quelques jours).

Notre travail de mémoire traite la problématique de l'exposition humaine aux pesticides, il a pour but de vérifier si les pesticides employés dans certaines zones agricoles de la wilaya de Jijel s'incorporent dans les cheveux des agriculteurs à des quantités mesurables.

Ce mémoire est structuré en deux parties interdépendantes : la première partie est une synthèse bibliographique divisée en deux chapitres : le premier est consacré à des généralités sur les pesticides, alors que le deuxième abordera l'exposition humaine aux pesticides et ses effets néfastes sur la santé. La deuxième partie représente l'étude expérimentale qui expose le matériel et les méthodes d'une part et les résultats et leur discussion d'autre part. Enfin le travail est clôturé par une conclusion générale.

I.1. Définition

Etymologie pesticides sont des substances dont la terminaison du nom en « cide » indique qu'ils ont pour fonction de tuer des êtres vivants (**Ramand., 2010**). Le terme « **pesticide** » désigne les substances ou les préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables tels que plantes, animaux, champignons, bactéries, quel que soit son usage (agricole, domestique, urbain, de voirie, ...) (**Testud., 2005**).

En agriculture, le terme généralement employé est celui de « **produit phytosanitaire ou phytopharmaceutique** ». Destinés aux végétaux, ils regroupent les herbicides, les fongicides, les insecticides, les rodenticides (contre les rongeurs) et les molluscicides (contre les escargots).

Pour les autres usages, on parle de « **biocides** » : ce sont les désinfectants, les produits de protection (du bois, du cuir...etc.), les produits antiparasitaires (lutte contre les rongeurs, les mollusques, les acariens, les oiseaux, ...etc.) (**Fillatre., 2011**).

I.2. Composition et formulation

La formulation du pesticide correspond à la forme physique sous laquelle les produits phytopharmaceutiques sont mis sur le marché, ils présentent sous la forme de poudres (pour poudrages, mouillables, solubles), de granulés, d'émulsion, de préparation micro-encapsulées, de solution dans divers solvants (kérosène, xylène, fraction de pétrole, huiles minérales, alcools, glycols, éthers de glycols, acétones) (**Alain B et Alain V., 2005**). Ils contiennent deux types de substances : les matières actives qui donnent au produit l'effet poison et les additifs ou adjuvants qui renforcent l'efficacité du produit et facilitent son emploi (**Bianco., 2007 et Amara., 2012**).

I.3. Utilisation des pesticides

C'est l'agriculture qui utilise la plus grande partie des pesticides (91% des ventes, tandis que le 9% qui reste proviennent des secteurs non agricoles). Ces produits sont employés pour la lutte contre la faim et la protection des récoltes et les réserves alimentaire contre les vecteurs de maladies et les parasites toxigènes. Ils ont aussi contribué à limiter les irrégularités de production liées aux grande catastrophes parasitaires, pour le traitement des parasites dans les maisons, traitement des bois et des textiles, pour les soins des animaux et pour le traitement des plantes d'intérieur et celui des jardins et espaces verts (**Vigouroux Villard., 2006**).

I.4. Résidus des pesticides

Concerne toute substance présente dans les aliments, les produits agricoles ou les aliments pour animaux qui provient de l'utilisation d'un pesticide. L'expression englobe les dérivés de pesticides, tels que produits de transformation, métabolites, produits de réaction ou impuretés (OMS., 1991). Les niveaux de ces résidus dans les aliments sont souvent stipulés par les organismes de réglementation dans de nombreux pays. L'exposition de la population générale à ces résidus survient le plus souvent par la consommation de sources alimentaires traitées, ou en étant en contact étroit avec les zones traitées avec des pesticides, comme les fermes ou les pelouses autour des maisons.

Beaucoup de ces résidus, notamment les dérivés de pesticides chlorés, peuvent s'accumuler à des niveaux nocifs dans le corps ainsi que dans l'environnement. Les produits chimiques persistants peuvent être importés dans la chaîne alimentaire et ont été détectés dans des produits allant de la viande, la volaille et le poisson, les huiles végétales, les noix et divers fruits et légumes (Mawussi., 2008).

I.5. Classification des pesticides : Les pesticides sont classés selon :

I.5.1. La cible visée : on distingue quatre grandes familles :

I.5.1.1. Les insecticides

Les insecticides sont toute substance qui tue les insectes, empêche l'éclosion des œufs, altère le développement normal des larves ou la maturation sexuelle. Ils se répartissent en trois grands groupes selon leur nature chimique : substances minérales, molécules organiques d'origine naturelle, végétale, ou produits organiques de synthèse qui sont de loin les plus utilisés (Devault., 2007 et Afsset., 2009).

I.5.1.2. Les fongicides

Destinés à combattre des champignons pathogènes et éliminer les moisissures et parasites des plantes. Les fongicides les plus anciens sont le soufre, le cuivre et ses dérivés organiques. Les fongicides de synthèse sont utilisés à titre préventif et curatif, ils ont l'avantage d'avoir une faible toxicité et un large spectre d'action (Alain B et Alain V., 2005).

I.5.1.3. Les herbicides

Destinés à lutter contre certains végétaux (les « mauvaises herbes »), qui entrent en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Ils sont de nature assez différente de celle des autres familles. D'une part, leur action n'est pas d'intervenir contre un intrus, de nature différente (insecte/parasite), mais de lutter contre un autre végétal. D'autre part, leur mode d'épandage est différent puisqu'ils sont déposés directement au sol, par opposition aux autres produits, plutôt pulvérisés sur la plante en croissance (**Calvet et al., 2005**).

On distingue en outre :

- ✓ Les acaricides (contre les acariens),
- ✓ Les nématicides (toxiques pour les vers du groupe des nématodes),
- ✓ Les rodenticides (contre les rongeurs),
- ✓ Les molluscicides (contre les mollusques, limaces et escargots)
- ✓ Les corvicides et les corvifuges (contre les corbeaux et tous les oiseaux ravageurs des cultures) (**INERIS., 2000**).

I.5.2. Par groupement chimique : il s'agit d'un classement technique à partir de la molécule principale utilisée. On distingue :

I.5.2.1. Les organochlorés

Ce sont des molécules préparées par chloration d'hydrocarbures aromatiques. Le DDT (Dichloro- Diphénil- Trichloréthane) fut en quelque sorte le précurseur de cette famille avec à sa suite l'apparition de l'aldrine, de la dieldrine de l'heptachlore et du lindane. Tous les organochlorés s'accumulent dans les tissus riches en graisse des organismes vivants (tissus adipeux, foie et système nerveux central). Leur élimination est très lente après cessation de toute exposition. Ils traversent la barrière placentaire, passent dans le lait et peuvent de ce fait être retrouvés chez le fœtus et le nourrisson (**Roger., 2008**).

I.5.2.2. Les organophosphorés

Cette famille a été développée à partir de 1944. Les organophosphorés sont des composés organiques du phosphore qui ont des propriétés insecticides. Ayant l'avantage d'être moins persistants et moins stables que les organochlorés et donc plus biodégradables, ils leur ont succédé vers les années 70. Ainsi, les pesticides organophosphorés présentent des structures très diverses, comportant des cycles aromatiques ou des chaînes ramifiées et des compositions chimiques

variables avec présence d'atomes de S, O, N, Cl, Br. Ceci conduit à des propriétés chimiques et toxicologiques très différentes (**Roger., 2008**).

I.5.2.3. Les carbamates

La famille des carbamates regroupe les dérivés de l'acide carbamique, habituellement des esters, les carbamates sont utilisés comme des fongicides et insecticides et sont utilisés dans le monde entier pour combattre les insectes, les champignons, les mauvaises herbes, et en tant que régulateurs de croissance. Leur mode d'action étant par blocage de la transmission de l'influx nerveux en inhibant l'enzyme acétylcholinestérase (**Calvet et al., 2005**).

I.5.2.4. Les pyréthriinoïdes

Les Pyréthriinoïdes sont des esters de l'acide chrysanthème mono carboxylique. Malgré leur utilisation à faible dose, les pyréthriinoïdes ont un spectre d'activité assez large. En effet, ils sont largement utilisés dans le traitement des fruits, des olives etc. Très peu volatils et très lipophiles, les pyréthriinoïdes sont quasiment insolubles dans l'eau (**Roger., 2008**).

I.6. Les limites maximales des résidus des pesticides (LMR)

Les limites maximales de résidus sont définies pour les cultures autorisées au traitement. Les LMR (mg de substance/kg de produit agricole) sont établies par les autorités en fonction de l'évaluation des résidus trouvés au cours d'essais aux champs, basés sur les Bonnes Pratiques Agricoles. D'autre part, l'ensemble des LMR fixées pour les denrées végétales, les denrées animales et l'eau doit conduire au respect de la DJA de chaque substance évaluée afin d'éviter tout risque inacceptable de toxicité aiguë ou chronique. Contrairement aux aliments courants, les aliments infantiles sont soumis provisoirement à une LMR unique de 0.01 mg/kg dans le produit fini (**Merhi., 2008 et Benzine., 2006**).

I.7. Devenir des pesticides dans le sol, l'air et l'eau :

Seule une faible partie des pesticides entre en contact avec les organismes cibles. La plus part des chercheurs l'évalue à moins de 0,3 %, ce qui veut dire que 99,7 % de la quantité épandue n'atteint pas la cible visée. Cette partie se disperse alors dans les trois compartiments de l'environnement : l'air, le sol et l'eau. Les mécanismes qui gouvernent ce devenir sont nombreux et complexes et encore souvent mal connus. Cependant, suivant un schéma classique ils peuvent se classer en trois types :

- La rétention (dans le sol)
- La dégradation (abiotique et biotique)

- Le transfert (vers l'atmosphère, les eaux de surface et les eaux souterraines) (EL Mrabet et al., 2008).

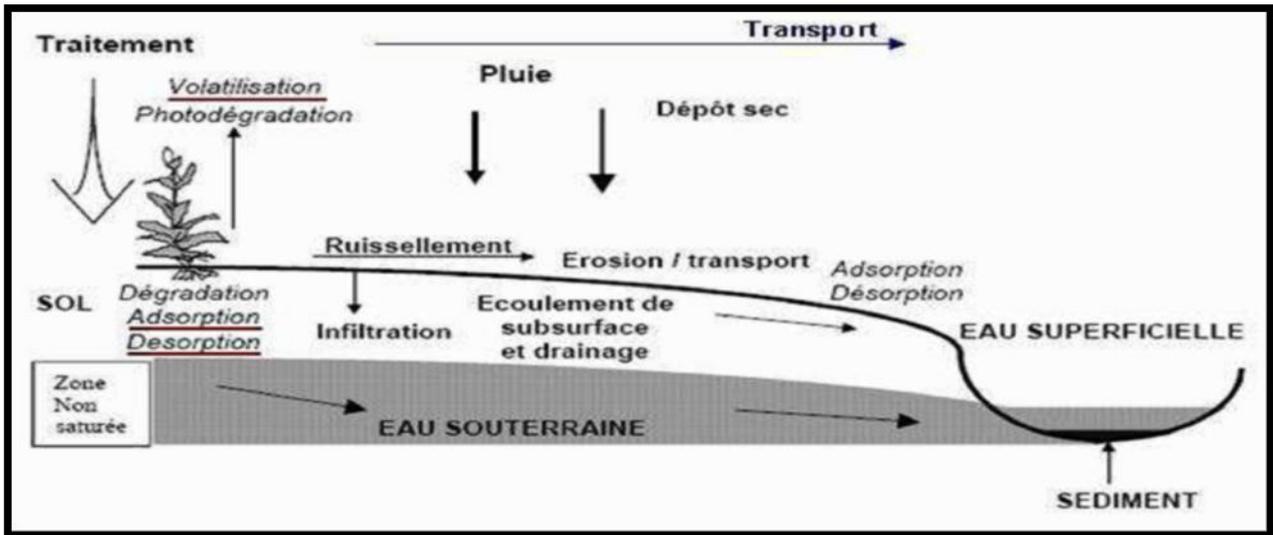


Figure 01. Devenir des pesticides dans l'environnement (Garon CH-Boucher Margoum., 2003).

I.8. Impact des pesticides sur l'environnement

I.8.1. La pollution des sols et des eaux

Les sols sont très largement pollués par les résidus de pesticides à travers le monde, aussi bien en zone agricole qu'en zone urbaine où sont traités les voies de chemin de fer, les routes, les golfs, les parcs, les jardins particuliers... Une partie de ces polluants est lessivée par les pluies et finit par polluer les cours d'eau de surface, s'infiltrer dans les nappes phréatiques (Van der Werf., 1997).

I.8.2. Impact des pesticides sur la biodiversité

Les pesticides sont un facteur majeur d'incidence sur la diversité biologique, de même que la perte d'habitat et le changement climatique. Ils peuvent avoir des effets toxiques sur le court terme sur les organismes qui y sont directement exposés, ou des effets sur le long terme, en provoquant des changements dans l'habitat et la chaîne alimentaire (Van der Werf., 1997).

Les pesticides peuvent aussi nuire à la faune et à la flore sauvage et polluer l'environnement (qualité du sol, de l'air et de l'eau) (Fayomi., 1999). Plusieurs phénomènes peuvent en effet accroître l'impact des pesticides sur la faune et la flore sauvages. Parmi ceux-ci, retenons notamment :

- **La dispersion des produits** : lors du traitement d'une culture par des pesticides, une proportion non négligeable de produit est disséminée dans l'environnement, au-delà des zones traitées.
- **La non sélectivité** : rares sont les pesticides qui ont un effet sélectif car ils interviennent sur des processus fondamentaux du métabolisme (photosynthèse, croissance, reproduction, etc.) communs aux espèces visés et aux autres espèces.
- **La rémanence de la molécule et sa capacité d'accumulation dans la chaîne alimentaire** : certains pesticides comme les organochlorés (le DDT ou le lindane par exemple) sont peu ou pas dégradés dans le sol et les milieux contaminés (eau, etc.). De ce fait, ces pesticides vont s'accumuler dans les plantes, voire dans les graisses animales, et donc de se concentrer tout au long de la chaîne alimentaire (**Iserninge., 2010**).

II.1. Exposition humaine aux pesticide : On distingue généralement deux types d'exposition :

II.1.1. Exposition directe

L'exposition directe concerne les manipulations de produits pesticides, lors de la préparation ou de l'application de traitements. Elle correspond donc aux agriculteurs, à tous les professionnels utilisant de tels composés mais également à toutes les personnes qui utilisent à titre domestique, les produits pour l'entretien des plantes, jardins, ou pour tout autre usage domestique.

II.1.2. Exposition indirecte

L'exposition secondaire se fait par contact avec les produits/surfaces ou animaux traités, par l'intermédiaire de l'alimentation (principalement l'eau et les denrées tels que les fruits et légumes) et de l'environnement (exposition venant de l'air et des sols) (**Samuel et St-Laurent., 2001**).

II.2. Voies d'exposition aux pesticides

II.2.1. Voies d'entrée directe

❖ **Inhalation (voie respiratoire)**

L'inhalation de pesticides, que ce soit sous la forme de gouttelettes de la pulvérisation, de fines poussières, de fumigations, de fumée ou de gaz, est l'une des principales voies de pénétration. Les gouttelettes ou les particules plus grandes sont filtrés au niveau du nez. En revanche, les particules plus petites, ou celles qui sont inhalées par la bouche, se fixent sur les parois des voies respiratoires supérieures ou de la gorge, sont repoussées plus haut au moyen de la toux, puis soit expulsées par les crachats ou avalées (ingestion). Les plus petites gouttelettes ou particules, qui sont si petites, ou si disperses, qu'elles ne sont pas visibles à l'œil nu, peuvent être inhalées par les poumons, où elles peuvent causer des dommages locaux ou être absorbées dans le sang et transportées vers d'autres parties du corps (**Baoua., 2007**).

❖ **Absorption dermique (voie cutanée)**

L'exposition cutanée est l'une des voies les plus communes d'intoxication car les pesticides peuvent facilement pénétrer à travers la peau humaine et causer des dommages locaux ou être absorbés dans le flux sanguin. Certaines formulations sont particulièrement dangereuses, car elles sont toxiques et contiennent des solvants pénétrants. Le travail dans la chaleur, qui ouvre les pores de la peau, la peau endommagée par des coupures, des abrasions ou des maladies de la peau, constituent autant de risques supplémentaires d'absorption cutanée plus rapide.

❖ **Ingestion (voie orale)**

L'ingestion peut survenir de diverses manières :

- Lorsque les doigts contaminés sont mis dans la bouche, ou utilisés pour manipuler de la nourriture ou des cigarettes.
- Le nettoyage d'une buse du pulvérisateur bloqué en la mettant entre les lèvres pour souffler à travers.
- Les pesticides sont versés, de grands conteneurs bien étiquetés, dans des bouteilles plus petites, sans étiquette, pour être vendues. Ces bouteilles peuvent être ensuite facilement confondues avec des boissons gazeuses et consommées (**Baoua., 2007**).

II.2.2. Voies d'entrée indirecte

❖ **Le transfert de la mère au fœtus**

L'entrée dans le corps se fait par le transfert du pesticide à travers le placenta de la femme enceinte à l'enfant à naître.

❖ **Les pesticides entrent dans l'organisme à partir des résidus présents dans les aliments et l'eau**

La consommation involontaire de résidus de pesticides dans les aliments et l'eau est une autre voie d'entrée. On trouve des résidus de pesticides, aussi bien naturels que de synthèse, dans tout ce que nous mangeons : les fruits, les légumes, le riz, le pain, la viande, la volaille, le poisson et les aliments transformés à partir de ces denrées (**Baoua., 2007**).

II.3. Devenir des pesticides dans l'organisme vivant

II.3.1. Pénétration

La pénétration des pesticides dans l'organisme, se caractérise par une multiplicité des voies, selon le type de formation, les propriétés physico-chimiques, le transfert à travers la chaîne trophique et les modes d'application. Les voies les plus importantes sont respiratoires, cutanées et orales. Dont la voie respiratoire constitue la voie d'intoxication la plus rapide et la plus directe.

Les produits toxiques vont passer directement dans la circulation en raison du contact étroit entre le sang et l'air alvéolaire, le mode de pénétration par voie cutanée dépend de la nature du produit et son affinité pour la peau de l'état de la peau. L'absorption des pesticides par la voie gastro-intestinale se produit principalement par un contact de la bouche avec les mains contaminées. Ce mode de pénétration s'observe la plupart du temps lors de la consommation des produits traités par les pesticides (**Laurent., 2001**).

II.3.2. Bioaccumulation

Les pesticides s'accumulent au fil de la chaîne trophique pour se retrouver dans les derniers maillons de cette chaîne. Les produits concentrés ainsi, ne sont pas ou peu éliminés, on les retrouve donc dans les corps gras de l'animal ou dans les tissus végétaux. Le niveau par lequel une substance donnée est bioaccumulatrice dépend du taux de fréquentation, le mode d'absorption et la transformation de la matière par des processus métaboliques. Les pesticides diffusent dans l'ensemble des tissus riches en graisse, notamment le foie, et les tissus nerveux (**Bell., 1993**).

II.3.3. Métabolisme

Tous les pesticides sont des produits toxiques, ils provoquent des altérations plus ou moins marquées des fonctions physiologiques. L'organisme agit sur ces substances toxiques et les transforme en d'autres produits par des réactions diverses faisant intervenir des systèmes enzymatiques. Le foie est l'organe principal impliqué dans ces processus de transformation des pesticides. Si, ces transformations conduisent dans la plupart des cas à une détoxification du poison, elles peuvent parfois donner lieu à un composé de toxicité identique, moins marqué ou alors plus marqué que celui du composé primitif.

II.3.4. Distribution

Les pesticides ont tendance à se répartir dans tous les niveaux de l'organisme intoxiqué. Pour certains d'entre eux la distribution se fait de manière préférentielle. Ainsi le tissu adipeux représente le site de stockage privilégié de la plupart des organochlorés. Il faut toutefois noter que la relation de ces pesticides par le tissu adipeux est limitée et représente un mécanisme éloignant la substance toxique de ces organes cibles.

II.3.5. Élimination

Les pesticides sont éliminés quand ils ne sont pas stockés par trois voies principales : Voie rénale, voie respiratoire ou par les glandes mammaires (**Hayes., 1982**).

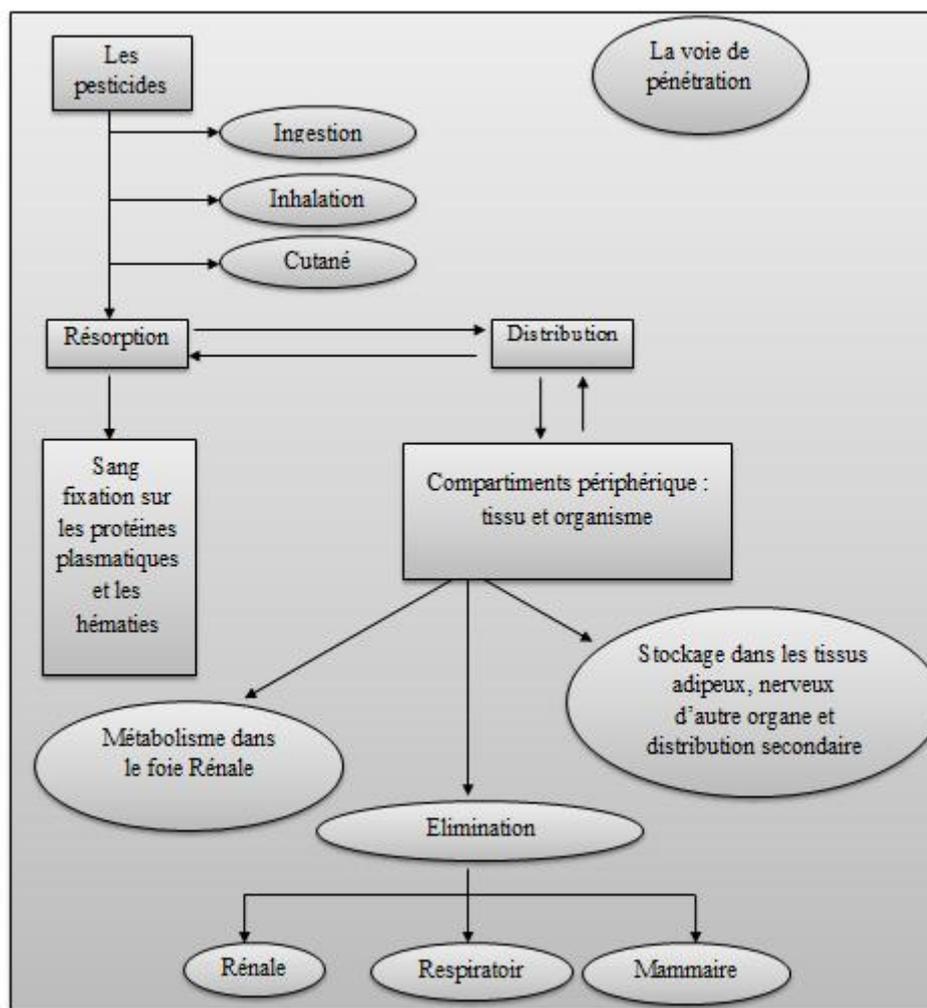


Figure 02 : Devenir des pesticides dans l'organisme (Prouvost., Declercq., 2005).

II.4. Impact sanitaire des pesticides

II.4.1. Les conséquences aiguës

Les conséquences aiguës ou « immédiates » se développent généralement pendant l'exposition, ou peu après, généralement quelques minutes à plusieurs heures après l'exposition à une dose unique de pesticide (il arrive, toutefois, que les conséquences ne se manifestent qu'après quelques jours). Les victimes intoxiquées ont généralement des symptômes visibles tels que des maux de tête, des nausées, des vomissements, des étourdissements, une fatigue anormale, une perte d'appétit et des irritations cutanées, oculaires ou respiratoires. Ce type d'intoxications résulte souvent d'une exposition accidentelle à la suite du non-respect des recommandations en matière d'utilisation ou d'entreposage des pesticides (Fayomi., 1999).

II.4.2. Conséquences chroniques

Les conséquences chroniques sur la santé ne sont pas curables. La victime peut souffrir de problèmes de santé permanents et peut même en mourir. L'apparition de la maladie peut se produire bien des années après la première exposition à la/aux substance(s).

Établir le lien de causalité d'une affection chronique de nombreuses années plus tard est toujours difficile. Il peut être difficile de prouver que le problème de santé dont souffre la victime, ou qui a causé sa mort, est dû à l'exposition à un pesticide(s) de nombreuses années plus tôt. Les effets chroniques sont plus difficiles à reconnaître, car il faut parfois des années avant que les symptômes n'apparaissent, et ils ne sont pas nécessairement graves, en tout cas au début (**Fayomi., 1999**). Parmi les conséquences chroniques, on peut citer :

❖ **Cancer professionnel**

Le délai entre l'exposition à un agent cancérigène et l'apparition du cancer peut varier de l'ordre de 10 à 40 ans. Ce retard est connu sous le nom de «période de latence». En raison de cette «période de latence» et du fait que les personnes touchées ont été exposées à une grande variété d'autres substances, y compris des virus, au cours de cette période, il est parfois difficile d'établir avec certitude le lien entre l'exposition et le cancer.

❖ **Immuno-toxicité**

Même si les études concernant les effets des pesticides sur les systèmes immunitaires sont encore limitées, certaines soulèvent la probabilité d'un lien entre l'exposition à ces produits et l'augmentation des risques d'atteint de maladies infectieuses. Des effets comme la chute de production d'anticorps et des réactions d'hypersensibilité retardée pourraient aussi être associés à l'exposition à certains pesticides. D'autre part, plusieurs pesticides communément utilisés pourraient supprimer la réponse normale du système immunitaire humain à l'invasion de virus, de bactéries, de parasites et de tumeurs (**Garcia., et al ; 2008**).

❖ **Effet sur la reproduction et le développement**

La reproduction comprend l'ensemble des étapes qui vont de la production des gamètes jusqu'à la maturité sexuelle, en passant par la fécondation suivie de la nidation de l'œuf et enfin le développement embryonnaire et fœtal (**Vigouroux Villard., 2006**). Parmi les effets possibles sur la reproduction et /ou sur le développement, des lésions fonctionnelles (retard de croissance), des

risques de stérilité masculine, de prématurité, des lésions structurales (malformation), des fausses couches et des mort-nés (**Parif., 2007**).

❖ **Neurotoxicité**

Plusieurs pesticides peuvent être responsables d'effet neurologique et ce, tant lors d'une exposition aigue que d'une exposition chronique. En vertu de leur mécanisme d'action sur les neurones sensoriels et moteurs, les insecticides sont plus susceptibles de provoquer une neurotoxicité. La principale caractéristique des organophosphorés est de pouvoir inhiber les cholinestérases qui sont des enzymes impliquées dans le fonctionnement normal du système nerveux des mammifères. L'intoxication aigue aux insecticides peut être à l'origine d'incapacités neurologiques à long terme. Les symptômes peuvent persister pendant plusieurs années et quelque'un de ceux-ci sont associées à une toxicité du système nerveux central et périphérique. Ces principaux symptômes sont des difficultés comportementales, psychologiques, motrices, sensorielles, autonomes et cognitives (**Saint L-Laurent., 2001**).

❖ **Attentes du système respiratoire**

Ces atteintes sont souvent en relation avec les phénomènes d'irritation engendrés par bon nombre de pesticides, favorisant ainsi les surinfections et être à l'origine de bronchites, rhinites et pharyngites (**Periquete., 1989**).

❖ **Dysfonctionnement du système endocrinien (polluants hormonaux)**

De nombreux pesticides de synthèse sont capables de perturber le système endocrinien chez les humains et les animaux, et de causer un mélange d'affections aiguës et chroniques. Le système endocrinien et les hormones qu'il produit jouent un rôle clé dans la croissance et le développement, et en particulier dans la différenciation sexuelle des êtres humains et des animaux.

La contamination par des agents qui perturbent le système endocrinien pourrait ne pas être visible et causer néanmoins des modifications qui menacent la façon dont un organisme fonctionne et survit. Les conséquences néfastes pour la santé pourraient également ne pas apparaître jusqu'à la génération suivante, et se transmettre à un enfant non encore conçu. Les agents qui perturbent le système endocrinien sont parfois dénommés polluants hormonaux (**Garcia et al., 2008**).

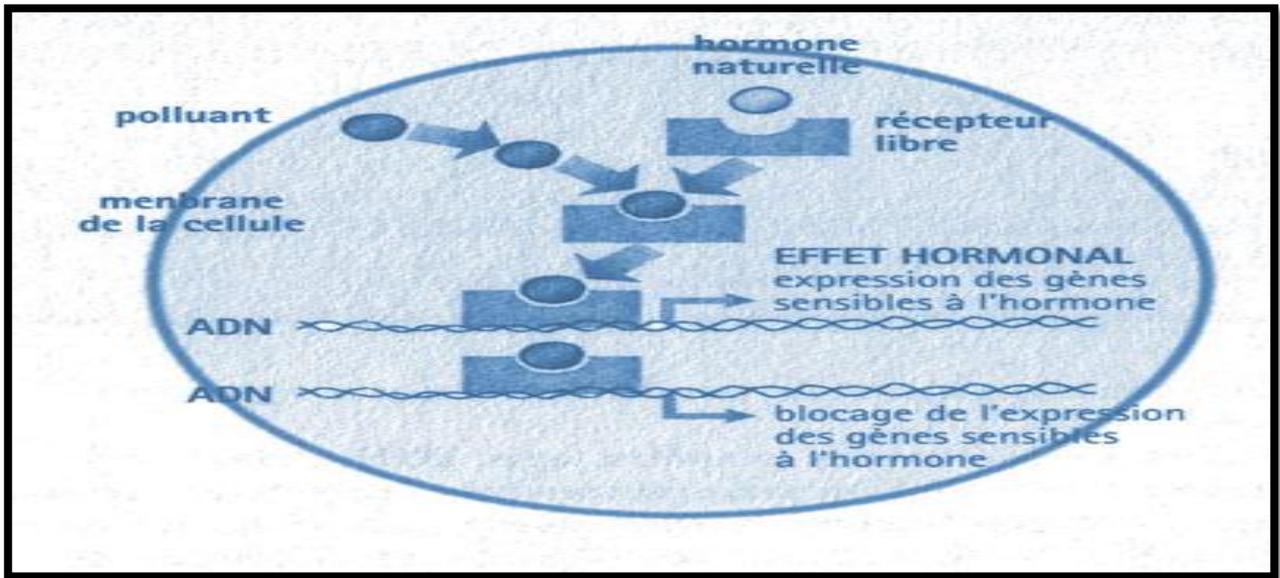


Figure 03 : Effets des pesticides sur le système endocrinien (Afsset., 2010).

III.1. Présentation de la zone d'étude

III.1.1. Situation géographique

La région de Jijel fait partie du sahel littoral de l'Algérie, elle est située au Nord-Est 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, et au Sud par la wilaya de Sétif. La wilaya de Skikda délimite la partie Est, tandis que celle de Bejaia borde la partie Ouest (**Boudjedjou., 2010**).

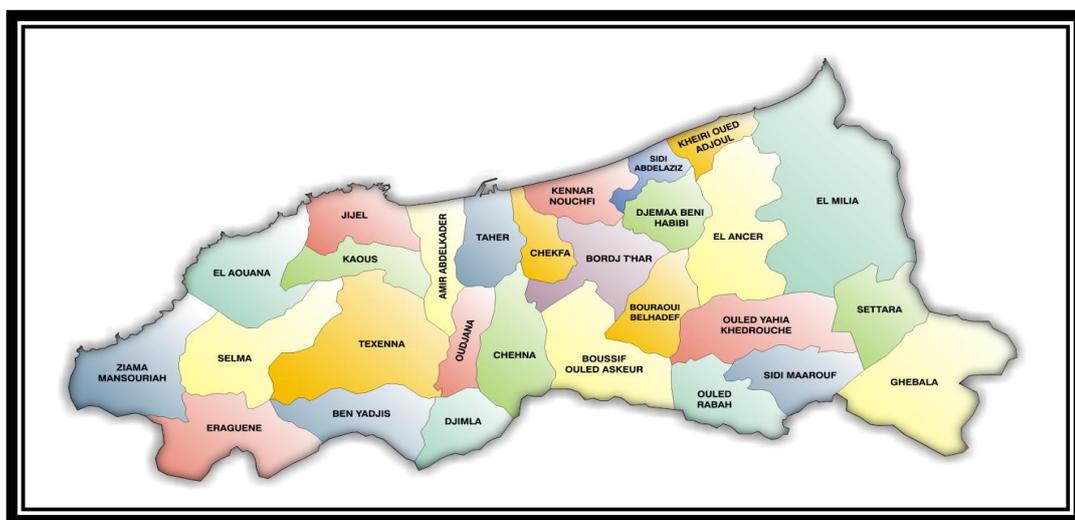


Figure 04: Carte géographique de wilaya de Jijel (**ANDI., 2013**).

III.1.2. Caractéristiques climatiques

La Wilaya de Jijel est soumise au climat méditerranéen comportant des étés secs et tempérés et des hivers doux et humides, les températures varient entre 20 et 35 C° en été et 5 à 15 C° en hiver. La saison de pluies dure 6 mois environ avec une moyenne de 1200 mm/cm de précipitations, cela fait que Jijel détient le record de la pluviométrie en Algérie, ce qui lui assure d'importantes ressources en eaux superficielles. Cette abondance des pluies donne à la région une vocation forestière et arboricole en zones de piémonts et de montagnes favorisant les élevages de bovins notamment.

III.1.3. Utilisation des produits phytosanitaires dans la zone d'étude

L'utilisation des produits phytosanitaires du fait des avantages qu'ils offrent, reste le moyen le plus efficace et le plus sûr pour éviter les pertes et augmenter la production agricole.

Au niveau de notre zone d'étude, nous avons procédé à un entretien en contactant les agriculteurs, les manipulateurs ainsi que les distributeurs des PPS. Réalisée sous forme d'un dialogue d'information dont l'objectif est l'identification des pesticides les plus communément utilisés dans la région de Jijel, le questionnaire a porté sur les points suivants :

- ✓ Une liste de tous les pesticides utilisés ;
- ✓ La fréquence et les doses d'utilisation des PPS ;
- ✓ Utilisation de moyens de protection individuelle (vêtement, gants, lunettes.) ;
- ✓ Les cas d'intoxications aiguës ou chroniques.

Le port de vêtements de protection est appliqué par une catégorie tout à fait minoritaire, raison pour laquelle la plupart des agriculteurs se plaignent de nausées, de vomissements, de brûlures oculaires ou dermatologiques notamment le jour même du traitement. En ce qui concerne le type de traitement, on a pu recenser une large gamme de substances actives appliquées sur les cultures (GUOZHEN., 2009).

La classification de ces substances selon la cible visée laisse apercevoir un recours systématique aux trois grandes familles des pesticides à savoir les insecticides, les fongicides et les herbicides. Ainsi, au printemps, les applications sur les zones cultivées concernent les traitements herbicides puis insecticides et fongicides, ces deux derniers peuvent se prolonger jusqu'en été.

Selon la structure chimique, notre entretien a montré que le traitement des cultures fait appel à un large panel de substances actives avec une rémanence très variable et un niveau de toxicité également variable. La liste des produits de synthèse les plus utilisés dans la région selon les résultats de notre entretien sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 01 : Les pesticides les plus utilisés dans la Wilaya de Jijel

Propriétés Pesticides	Matière active	Nom commercial	Classe selon la cible visée	Famille chimique
Arrivo	cyperméthrine	Arrivo 25	Insecticide	Pyretrinoïde
Karateka	Lambda-Cyhalothrine	Karateka 5EC	Insecticide	Pyréthroïde synthétique
Cominal	pyriproxifène	Cominal 10	Insecticide	dérivés de pyridines
Rodazime TM	Carbendazim	Rodazime TM	Fongicide	carbammates
Ridomil	Métalaxyl M	Ridomil ^R	Fongicide	Butyrolactones
Damitol	fenpropathrine	Damitol10EC	Insecticide	pyréthrinoïdes
Aliette flash	Fosetyl-Aluminium	Aliette flash	Fongicide	Imidazolinones et Phosphonates
Hexavil	Hexaconazole	Hexavil 5sc	Fongicide	triazoles
Curzote ^R	Cymoxanil	Curzote	Fongicide	acétamides
Desic ^R	Delthaméthrine	Desic	Insecticide	pyréthrinoïdes
Fastac Tm	Alphacyperméthrine	Fastac	Insecticide	pyréthrinoïdes de synthèse

III.1.4. Justification du choix des cheveux pour la recherche des pesticides

- ✓ Contrairement aux autres matrices biologiques, le cheveu est une substance "inerte" et chimiquement homogène ; sa structure est permanente, les pesticides y sont intégrés à long terme.
- ✓ Les cheveux donnent accès à des fenêtres de détection comprises entre une et plusieurs semaines et sont ainsi marqueurs d'exposition répétées ou chroniques.
- ✓ Le prélèvement est très facile et ne nécessite pas d'équipement spécial ou de personnel qualifié ; il s'effectue sans douleur ou embarras pour le patient. Les échantillons ne se détériorent pas et ne nécessitent pas de conditions spéciales de stockage (Shummer., 2010).

III.1.5. Localisation des sites d'échantillonnage

Nos échantillons ont été prélevés auprès d'agriculteurs étant en contact avec les pesticides dans l'exercice de leur activité professionnelle et ayant donc, à priori, une exposition aux pesticides plus élevée que la population générale. Deux sites ont été retenus pour l'échantillonnage des cheveux : Site 1 : Tassoust. Site 2 : Kaous.

➤ Site I : Kaous

Kaous est une ville algérienne, située dans la daïra de Texenna et de la wilaya de Jijel. Elle est entourée par Emir Abdelkader, Jijel et Texenna (DSA., 2007).

➤ Site II : Tassoust

Tassoust est une ville algérienne, située à l'est de la ville algérienne qui est située à la plaine de la vallée de Jin -Jin aussi située à la daïra de Tahir et de la wilaya de Jijel. Elle est entourée par Emir Abdelkader aux sud et Kaous et Jijel à l'Ouest et la méditerrané aux nord et Tahir à l'Est (DSA., 2007).

III.2. Méthodes expérimentales

III.2.1. Echantillonnage des cheveux

Des échantillons de cheveux ont été prélevés auprès de 16 volontaires qui sont des agriculteurs cultivant majoritairement des produits maraichers. Aucun volontaire n'a appliqué des traitements cosmétiques sur ses cheveux (coloration, décoloration), à part le lavage régulier avec du shampoing. Toutes les personnes ont été informées sur le but de l'étude et nous avons fait parvenir un échantillon de cheveux après la coupe de cheveux usuelle chez

leur coiffeur, en respectant les consignes qui leur ont été imposées. Après le prélèvement, les cheveux ont été stockés à l'obscurité jusqu'à l'analyse. La période couverte par l'ensemble des échantillons de cheveux prélevés s'est étendue de Mars à Mai 2017.

III.2.2. Protocole expérimental

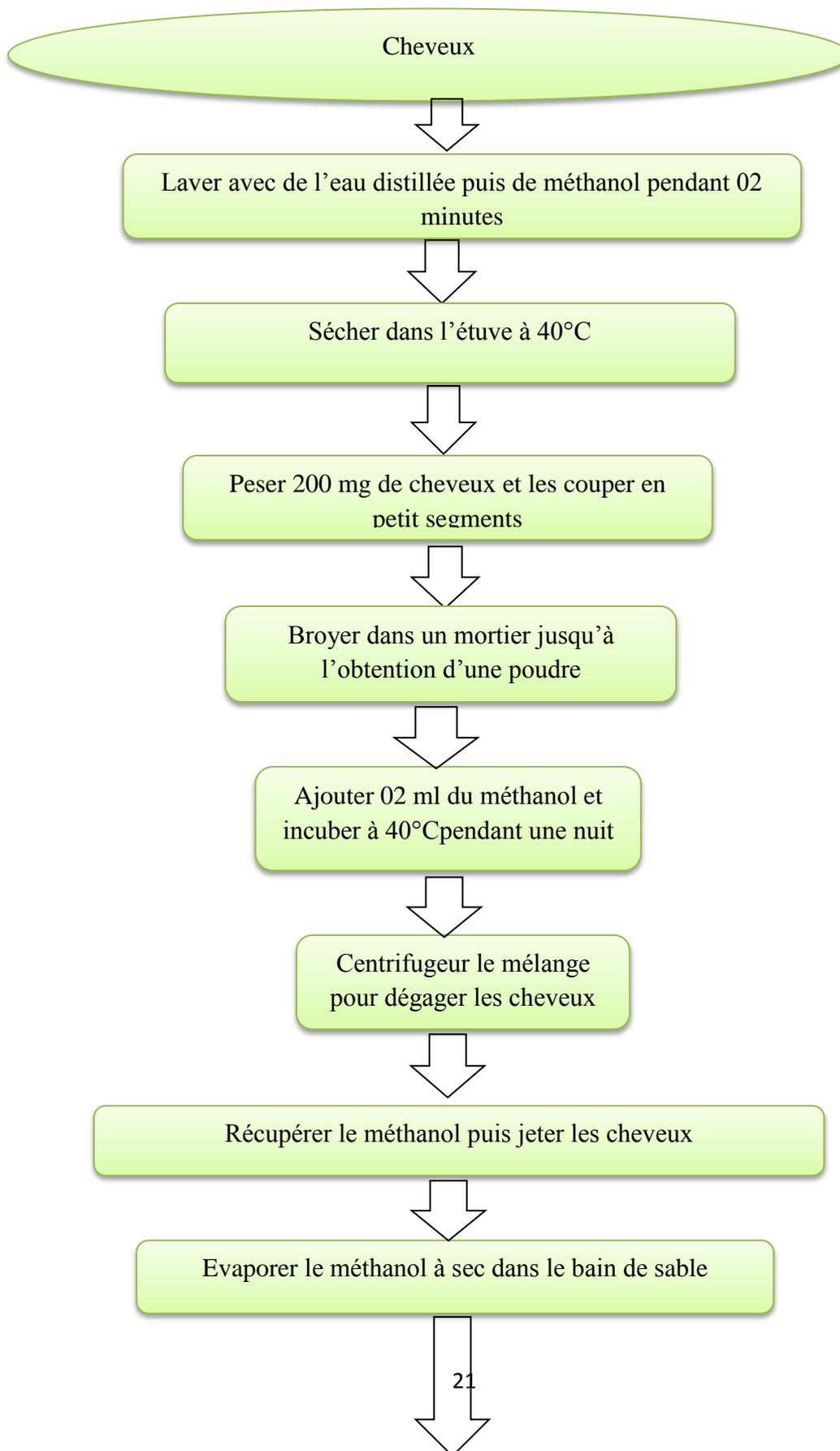
III.2.2.1. Choix de la méthode d'extraction

Quel que soit la technique d'extraction, une extraction est toujours basée sur les différences de solubilité, soit des différences de solubilité du produit à extraire dans deux solvants différents. C'est une étape très importante dans l'analyse des résidus. Elle est réalisée à l'aide des solvants organiques (méthanol, acétonitrile, acétone, hexane...etc.). Différentes techniques d'extraction ont été proposées dans la littérature, notre choix s'est porté sur une méthode d'extraction liquide-liquide. IL s'agit d'une méthode efficace, présentant toutefois des inconvénients tels que la consommation de grands volumes de solvants, la formation des émulsions, ainsi que les risques liés à l'évaporation des solvants souvent toxiques ou inflammables.

Le solvant d'extraction choisi est le dichlorométhane. Le fait de choisir le dichlorométhane permet d'augmenter l'efficacité d'extraction dès lors que ce dernier est capable d'extraire une large gamme de pesticide avec des polarités très différente. En effet, en utilisant le dichlorométhane non seulement les pesticides non polaires, mais également les pesticides polaires, voire même ceux les plus solubles dans l'eau peuvent être retenus sans perte dans la phase organique. En outre, le dichlorométhane présente l'avantage d'être très volatile facilitant ainsi l'étape de concentration d'échantillon.

III.2.2.2. Protocole d'extraction

Brièvement, 200 mg de cheveux ont été débarrassés des contaminants externes par lavage à l'eau distillée puis au méthanol pendant 2 minutes puis séchés dans l'étuve à 38°. L'échantillon est ensuite broyé dans un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre puis incubé à 40°C avec 2 à 3 ml du méthanol pendant une nuit. Le mélange est centrifugé pour dégager les cheveux puis l'échantillon a subi une extraction liquide-liquide deux fois en utilisant le dichlorométhane. L'extrait ainsi obtenu a subi une étape de purification avant l'analyse par CPG. Les différentes étapes d'extraction sont résumées dans la figure ci-après.



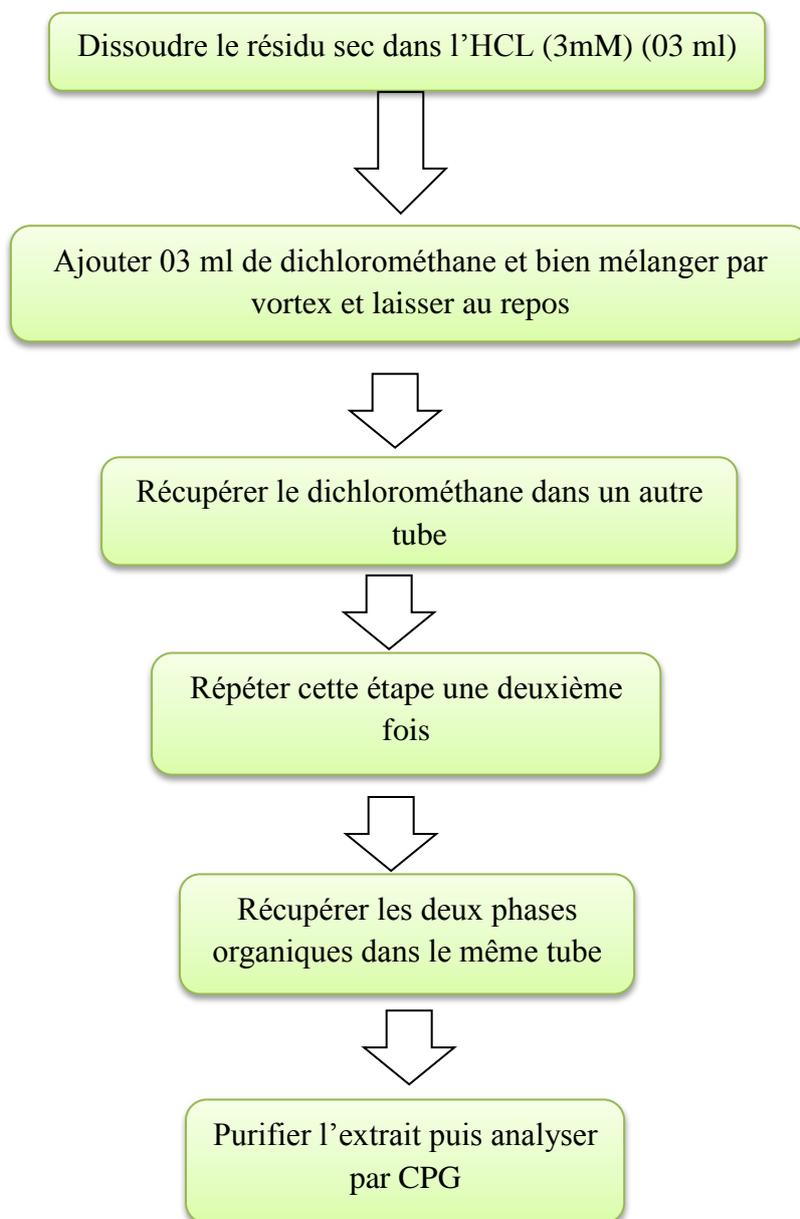


Figure 05 : protocole d'extraction des résidus de pesticides (Tsatsakis et al., 2007).

III.2.3. Purification des extraits de cheveux

Cette étape est souvent nécessaire pour améliorer la limite de détection, la précision et l'exactitude, et aussi pour protéger la colonne chromatographique des impuretés. Il existe plusieurs méthodes de purification : sur colonne de florisil, sur colonne de gel de silice, sur colonne d'alumine...etc.

Après extraction liquide-liquide, la phase organique finale a été purifiée par passage à travers une colonne chromatographique contenant le mélange suivant : 250 mg de l'alumine désactivée (10% d'eau), 500 mg de silice acidifiée et 250 mg de sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 .

- Le gel de silice acidifié a été préparé comme suit : à 25 g de gel de silice, 13.5 ml de l'acide sulfurique concentré ont été rajoutés puis le mélange est agité pendant 30 minutes.
- Le sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4), l'oxyde d'aluminium basique ainsi que le gel de silice ont été utilisés après calcination dans le four à moufle à 120° C pendant une nuit.
- La colonne de purification a été activée en rajoutant 2 ml du mélange hexane/dichlorométhane (1 :1, v/v) et 2 ml d'hexane.
- Le solvant d'élution était l'hexane (4 ml). L'éluant final est évaporé à sec dans le rotavapuis récupérer dans 1 ml d'hexane après filtration sur la phase hexanique peut être analysée directement par CPG.

III.4. Choix de méthode d'analyse

Après purification, les extraits finaux ont été analysés par CPG/SM. Ce couplage représente aujourd'hui la meilleure méthode de dosage pour les pesticides dans les différentes matrices environnementales car le spectromètre de masse est le seul à fournir des informations structurales sur les composés séparés par chromatographie.

III.4.1. Principe de CPG/SM

En générale, le couplage CG/SM consiste à séparer les composantes d'un mélange et à les identifier à partir de leur spectre de masse caractéristique.

La séparation par CPG comprend la division d'un mélange entre la phase gazeuse mobile et une phase stationnaire. L'échantillon est d'abord introduit en tête de la colonne puis se

retrouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée injecteur. L'injecteur est traversé par le gaz vecteur et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon.

Une fois rendu volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz vecteur à travers la colonne et se détacher les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. La phase stationnaire va donc provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les composés. Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne.

A la sortie de colonne, les composés rencontrent un organe essentiel qui est détecteur. Cet appareil va produire des ions à partir de chacun des constituants et les séparer en rapport masse/charge (m/z) et à les détecter. Les informations obtenues permettent d'établir les abondances relatives des ions en fonction du rapport m/z et se présentent le plus généralement sous forme d'un histogramme. Ce dernier est spécifique du composé étudié dans les conditions d'analyse appliquées (Skoog et al., 1998).



Figure 12 : Schéma d'un appareil de couplage CG/SM

IV.1. Résultats de l'analyse qualitative par CPG-SM

Après extraction des pesticides et injection en CPG-SM nous avons obtenu 04 chromatogrammes relatifs aux échantillons des cheveux analysés. Notre analyse est uniquement qualitative ce qui nous permettra d'identifier toute matière active présente dans nos échantillons.

Les chromatogrammes obtenus contiennent plusieurs composés chimique similaires et d'autre spécifiques de chaque échantillon analysé. Nos résultats montrent une absence des pesticides et de leurs métabolites dans l'ensemble des échantillons analysés, mais l'analyse des spectres révèle une forte contamination par d'autres composés organiques cités ci-dessous :

IV.1.1. Echantillons de la région de Kaous

➤ Les esters et les phtalates:

Di-n-octyl phtalate relatif au pic 19(site de Kaous1), Oxalilic acid ,cyclohexylmethyl tridecyl ester :pic 5(site de Kaous1),pic17(site de Kaous 2) ,propanoic acid , 2-methyl-1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester :pic 21(site de Kaous1).pic13(site de Kaous2),2-Thiopheneacetic acid , tridecyl ester :pic 30(site de Kaous1),pic 21(site de Kaous2),oxalic acid ,cyclohexylmethyl tridecyl ester : pic 36(site de Kaous1).pic 17(site de Kaous2),phtalic acid,isobutyl octadecyl ester :pic 36(site de Kaous1),sulfurous acid , cyclohexylmethyl hexyl ester : pic 39(site de Kaous1).pic 25 (site de Kaous2),hexadecanoic acid ,methyl ester :pic 40(site de Kaous1).pic 27(site de Kaous2).

➤ Les alcanes :

Cyclohexasiloxane,dodecamethyl- : pic 6(site de Kaous1),pic 5(site de Kaous2), Caryophyllene : pic10 (site de Kaous1), Cyclononasiloxane, octadecamethyl- : pic 37(site de Kaous1).pic 32(site de Kaous2)

➤ Les alcools :

11-tridecen -1-ol :pic 2 (site de Kaous1), 2-bromo-4-t-octylphenol :pic 9(site de Kaous1),Hinesol :pic 11(site de Kaous1),Apiol :pic24,1-Heptatriacotanol :pic 25(site de Kaous1).pic 46(site de Kaous2), Methyltetrahydroionol :pic 35(site de Kaous1).pic 20(site de Kaous2).

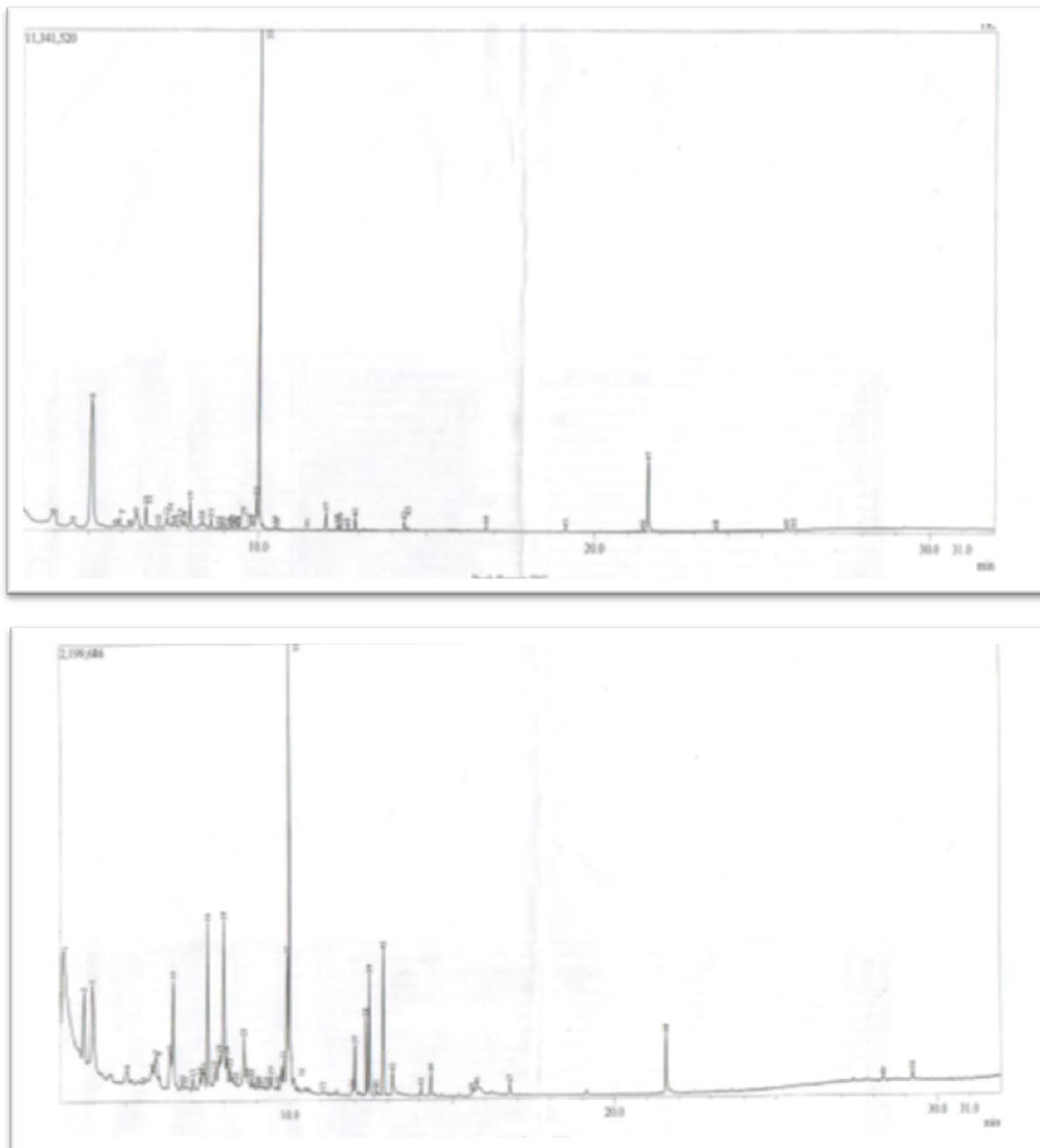


Figure 06 : Chromatogrammes des échantillons de cheveux de la région de Kaous.

IV.1.2. Echantillons de la région de Tassoust :

➤ **Les esters et les phtalates:**

Di-n-octyl phtalate relatif au pic 21(Tassoust 1), Pentatonique acid, 2, 2,4-trimethyl-3-carboxyisopropyl, isobutyl ester : pic 23(Tassoust 1).pic 18(site de Tassoust2), propanoicacid ,2-methyl-,1-(1,1-dimethylethyl) -2-methyl-1 ,3-propanediyl ester : pic 20 (Tassoust 1).

➤ **Les alcanes :**

Heptadecane, 1-bromo- : pic 25 (site de Tassoust1), Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl- : pic 47(site de Tassoust1),pic 27(site de Tassoust2)

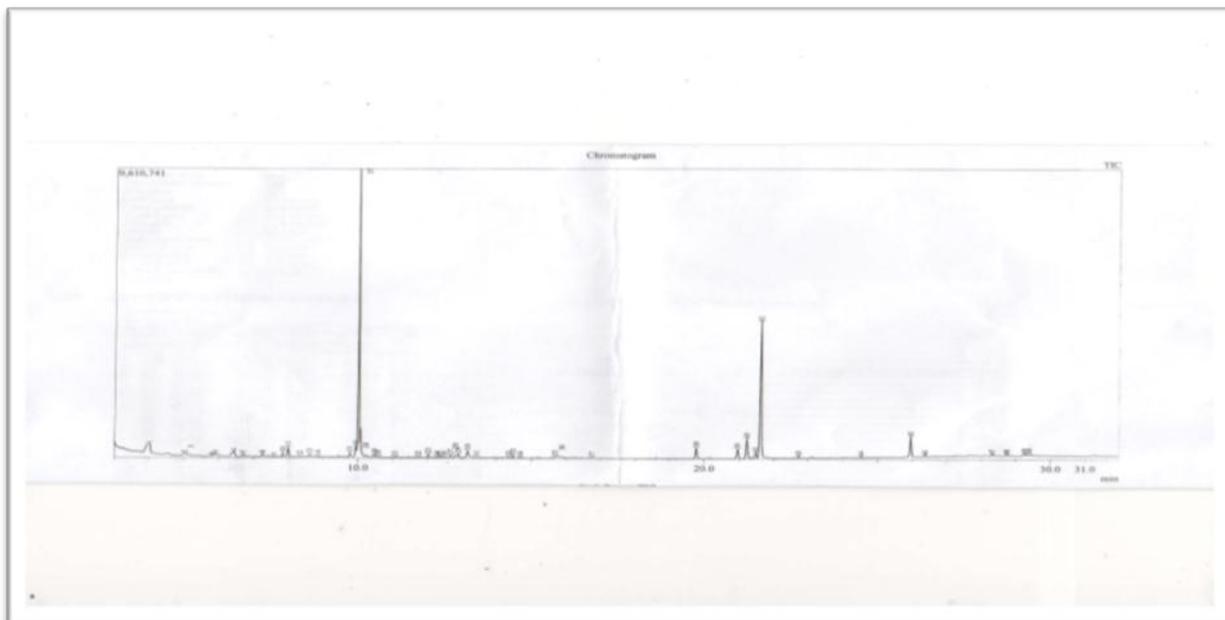
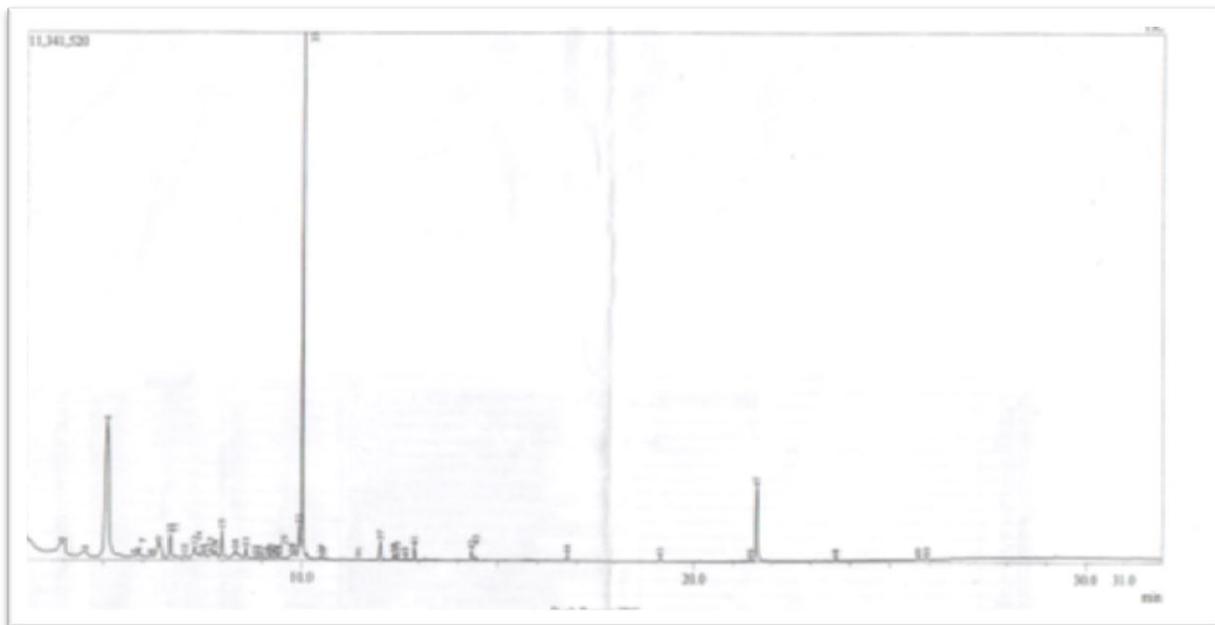


Figure 07 : Chromatogrammes des échantillons de cheveux de la région de Tassoust.

IV.2. Discussion

Le développement de l'agriculture est accompagné par l'utilisation des produits phytosanitaires partout dans le monde. Cette utilisation a montré ses avantages notamment dans l'augmentation des rendements de production par l'élimination ou la réduction des déprédateurs des cultures. Toutefois, derrière ces bienfaits, peuvent se cacher des effets insidieux dont les méfaits sur l'environnement, sur la qualité des produits agricoles, et sur la santé des populations (**Cisse et al., 2006**).

L'agriculture, principalement à travers l'utilisation de fongicides, d'herbicides et d'insecticides, est responsable de la diffusion d'une quantité importante de polluants dans l'environnement. Bien que la population entière puisse être exposée à ces pollutions, les agriculteurs, et dans une moindre mesure les habitants proches des exploitations agricoles, représentent les personnes les plus exposées à ce type d'émissions (**Schummer., 2010**). Si les quantités de polluants mises en jeu sont généralement trop faibles pour entraîner des effets pathologiques visibles à court terme (intoxication aigue), les expositions à long terme semblent être associées au développement de différentes affections (cancers/leucémies, allergies, troubles du développement, stérilité...) (**Fisher., 1999**).

Il est donc important d'avoir des connaissances précises sur l'exposition chronique de l'homme à ces contaminants afin de comprendre plus en détail les effets de cette pollution sur la santé humaine. De nombreuses recherches sont conduites pour développer des outils permettant de mettre en évidence l'exposition humaine chronique aux polluants organiques et d'estimer les effets de ces molécules sur la santé humaine. Ces recherches se font sur plusieurs niveaux afin d'obtenir une image la plus complète possible de l'exposition de l'homme. Il s'agit notamment :

a) du dosage des molécules recherchées sur les matrices environnementales (air, eau, sol), pour évaluer l'exposition de l'homme aux polluants organiques à travers son contact avec les matrices (p.ex. l'inhalation d'air contaminé) ;

b) du dosage des mêmes molécules ou de leurs métabolites sur les matrices biologiques (urines, sang, cheveux), ce qui permet de renseigner sur la quantité de pollution effectivement incorporée par l'homme (**Schummer., 2010**).

Les matrices biologiques classiques (sang et urines) sont très étudiées en vue du suivi de l'exposition humaine aux pesticides. Toutefois, ces matrices ne sont généralement utilisées que pour évaluer une exposition récente aux pesticides.

Les pesticides qui sont absorbées (ingérées, inhalées ou assimilées par contact cutané) par l'organisme se retrouvent dans le système sanguin. Les vaisseaux sanguins présents au niveau de la racine des cheveux apportent les nutriments nécessaires à leur synthèse. Simultanément les substances chimiques comme les pesticides présentes dans le sang sont incorporées dans la structure des cheveux. Les pesticides fixés dans la structure des cheveux bénéficient d'une très bonne stabilité dans le temps et peuvent se conserver pendant une très longue période. Il est donc possible de les détecter longtemps après l'exposition. Les cheveux constituent de ce fait la matrice biologique de choix pour étudier l'exposition chronique aux pesticides (**Pihlström., 2003**).

Notre travail de mémoire avait pour objectif de vérifier si les pesticides couramment utilisés par les agriculteurs jjieliens s'incorporent dans leurs cheveux des à des quantités détectables. Les échantillons de cheveux collectés dans le cadre de notre étude ont subi une extraction Liquide-liquide en utilisant des solvants organiques et les extraits obtenus ont fait l'objet d'une analyse par une méthode chromatographique à savoir la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Notre campagne d'échantillonnage a été effectuée durant la période allant du mars à mai 2017. Au total, 16 échantillons ont été prélevés de 2 points différents. Il faut noter que parmi les 16 échantillons qui ont subi l'étape d'extraction, seulement 4 échantillons ont été analysés par CPG/MS.

La technique d'identification des composés repose principalement sur l'interprétation des spectres de masse. Cette identification est faite par comparaison avec la bibliothèque de spectres de masse NIST « The National Institute of Standards and Technology » comportant des références pour 147 198 molécules différentes.

L'analyse des profils spectraux des échantillons analysés par CPG/MS n'a pas permis de mettre en évidence ni des molécules de pesticides, ni, en effet, de leurs métabolites.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce résultat négatif :

D'abord, les analyses de cheveux sont souvent accompagnées de nombreuses contraintes analytiques. La présence de restes de sueurs et de sébum ainsi que de nombreux produits secondaires (acides aminés, lipides...) augmentent le bruit de fond et diminuent significativement la sensibilité de la méthode. De plus, les quantités d'échantillons disponibles sont très faibles (souvent moins de 50 mg) comparées à d'autres matrices comme les urines, et les faibles concentrations des xénobiotiques dans les cheveux font en sorte que la quantité d'analytes à doser soit minime. Ceci entraîne souvent des rendements faibles dans ce genre d'analyses.

Etant donné, il se peut que les concentrations des pesticides recherchés dans les différents échantillons aient été trop faibles pour être détectés par la méthode analytique employée. En effet, plusieurs études ont démontré la possibilité de mettre en évidence une exposition humaine aux pesticides à l'aide d'analyses de cheveux avec des limites de détection très basses qui étaient de l'ordre de quelques pg/mg (**Covaci et al., 2008, Tsatsakis et al., 2010**). Il est donc difficile de conclure que la non-détection de ces molécules confirme leur absence dans les échantillons analysés. L'emploi d'autres outils analytiques plus sélectifs (HPLC/MS/MS- CPG/MS/MS- GC-ECD...) pourrait être plus adapté à ce type d'analyses pour atteindre les performances requises.

Une autre hypothèse qui pourrait expliquer la non-détection des pesticides dans nos échantillons et la grande présence des composés phtalates. En effet, l'analyse des différents spectres obtenus a révélé une forte contamination par les composés ces composés. Cette contamination constitue une contrainte analytique majeure dans l'analyse des résidus de pesticides dans les matrices environnementales et biologiques. Ceci est due au fait que les pics de ces composés sont souvent d'une forte intensité pouvant ainsi recouvrir ceux des éléments présents à l'état de traces dans l'échantillon incluant ceux des pesticides recherchés, raison pour laquelle il est fortement recommandé dans ce type d'analyses d'éviter tout contact entre l'échantillon de l'eau et les matières en plastique renfermant des teneurs élevées de ces composés.

Enfin, il faut rappeler que le nombre trop faible des échantillons effectivement analysés (04) constitue une limite importante pour cette étude, l'analyse d'un nombre

suffisamment grand des échantillons biologiques est primordial pour assurer la représentativité et la fiabilité des résultats.

Le résultat que nous avons obtenu est en concordance avec celui de **boukhnef et boukhlab** en **2015** qui ont fait la recherche les résidus de pesticides dans les cheveux des agriculteurs de deux régions agricoles de Jijel (Redjla et El-kennar) par HPLC. Leurs analyse a montré l'absence totale dans l'ensemble des échantillons analysés des résidus de pesticides ou de leurs métabolites.

Contrairement à ce résultat négatif, plusieurs études réalisées au cours de la dernière décennie (**Ostrea et al., 2008, Dulaurent et al., 2008**) ont permis de mettre en évidence une exposition humaine aux pesticides organochlorés, organophosphorés et pyréthrinoides via les analyses des cheveux. Ces études ont été faites majoritairement dans le but de mettre en évidence des expositions chroniques d'une personne ou d'un groupe de personnes à des pesticides. Dans quelques études, il a été essayé en plus d'étudier les variations dans les concentrations en pesticides mesurées dans les cheveux de différentes personnes. Ainsi, **Zhang et al. (2007)** ont étudié les variations dans les concentrations en pesticides organochlorés mesurées dans les cheveux d'enfants chinois et observé que les concentrations dans les cheveux d'enfants habitant dans des zones urbaines sont plus élevées que celles d'enfants habitant dans des zones rurales. De même, **Tsatsakis et al. (2008)** ont étudié les variations dans les concentrations mesurées dans les cheveux de personnes d'une même région (Crète, Grèce) travaillant dans l'agriculture. Ils ont observé que les personnes travaillant dans des serres sont plus exposées aux pesticides organochlorés que les personnes travaillant dans l'élevage d'animaux ou dans l'agriculture sur les champs. Dans une autre étude, **Oltramare, (2016)** a analysé 73 échantillons de cheveux au Burkina Faso. Ses résultats ont montré que les gens sont exposés à un véritable cocktail de pesticides et pas uniquement à cause de leur activité professionnelle. Les maraîchers sont les premiers impactés mais les habitants du village ont également été contaminés par d'autres vecteurs comme l'eau et les aliments.

Conclusion

Les pesticides forment un groupe important de substances chimiques qui peuvent contaminer l'écosystème aboutissant à l'exposition de l'homme. Malgré les efforts déployés pour développer des méthodes alternatives, les pesticides sont toujours le moyen de lutte prédominant et leurs résidus constituent une menace potentielle. L'évaluation de l'exposition humaine aux pesticides est très importante car ces substances ont été très citées pour leur cytotoxicité et génotoxicité dans les études toxicologiques.

Dans le but d'évaluer le degré de contamination des cheveux des agriculteurs travaillant dans certaines zones agricoles de la wilaya de Jijel (Tassoust et Kaous) par les résidus de pesticides, une méthodologie allant de la collecte des échantillons de cheveux, en passant par une extraction liquide-liquide par les solvants organiques jusqu'à l'analyse par CPG/MS a été appliquée.

Les résultats obtenus au terme de cette étude n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de pesticides ou de leurs métabolites dans l'ensemble des échantillons analysés. L'augmentation du nombre des échantillons analysés et la répétition des analyses sont fortement recommandées dans la conduite d'études ultérieures, pour augmenter la probabilité de détecter ces éléments traces dans les échantillons biologiques analysés.

A

-AFSSET., Agence Française de Sécurité sanitaire de l'environnement et du travail., 2009. Colloque observatoire des résidus de pesticides mieux connaître les usages de pesticides pour comprendre les expositions, Paris.

-AFSSET., Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail Rapport .2010« Bases de données de propriétés des pesticides » Action I.2. P :23-28.

-AFSSET., Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail Rapport., 2010« Bases de données de propriétés des pesticides » Action I.2. P :73.

-Alain B., Alain V., 2005. Toxicologie de l'environnement, deuxième édition. Lavoisier. ISBN : 2 - 743006781.p : 988

-Alain B., Alain V., 2005. Toxicologie de l'environnement, deuxième édition. Lavoisier. ISBN : 2 - 743006781.p : 22

-Amara A., 2012. Evaluation de la toxicité de pesticides sur quatre niveaux trophiques marins : Micro-algues, échinoderme, bivalves et poisson, thèse de doctorat en Biologie –Santé, Université Européenne de Bretagne, p :15

-Anne A., Barriuso E., 2004. Devenir et transfert des pesticides dans l'environnement et impacts biologiques p : 219

-Auberto J-N., 2005. Pesticide, agricultures et environnement : réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux, p :118

-Aubertot Jean Noel., Barbier JM., 2005.Pesticides agriculture et environnementaux. Edition Quae p :19

B

-Baldi I., Cordier S., 2013.Pesticides Effets sur la santé. Paris édition Inserm p : 61

-Baldi I., Cordier S., 2013. Pesticides Effets sur la santé. Paris édition Inserm p : 83

-Baoua A., 2007.Manuel sur les pesticides sous forme de fiches pédagogiques pour la formation des membres de CSST du Niger p :15

-Bell M., 1993.Extoxent pesticides information profiles. Effet de coopération de l'université de Californie –Davis, Organ. site university michigan state université comell university et l'universite de l'idorhoprinaire fichiers sont archivés et mis à jour de l'orégon state university.

- **Berrah A., (2011).** Étude sur les pesticides, Université de Tébessa Algérie - Master 2 en Toxicologie appliquée, p 22
- Benzine M., 2006.**Les pesticides : Toxicité, résidus et analyse Edition Quae. Paris p : 20
- Bianco., 2007.**Jardinier sans pesticides : la pratique des méthodes bio au potager, p : 01
- Bouchonnet S., Libong D., 2007.**Le couplage Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.

- Boukhnef., Boukhlab.,2015.** Recherche des résidus de pesticides dans les cheveux des agriculteurs de la ville de Jijel, mémoire de master en biologie, Université de Jijel.

C

- Cabidoche Y.,Lesueur J M., 2011.** Pollution durable des sols par la chlordécone aux Antilles : comment la gérer ? P : 119
- Calvet R., Barriuso E., Benoit P., Bedos C., Charnay MP., coquet Y., 2005.**Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques
- Claus Bliefert et Robert Perraud., 2005.** "Chimiede l'environnement air, eau, sol, déchets", 2éme édition française p : 364
- Covaci A., Hura C., Gheorghe A., Neels H and Dirtu A C.,2008** Organochlorine Contaminants in hair of adolesc
- CRIOC., 2006.**Enquête annuelle sur les teneurs en résidus de pesticides présents dans les aliments d'origine végétale, La commission européenne ents from Iassy, Romania. Chemosphere p 72, 16

D

- Descotes C., Testrid F., Frantz P., 1992.,**les urgences toxicologie. Edition malouin ,1992 : Dépôt légae : maras 1992.I.S.B N°2-224-020.60.0.
- Devault D., 2007.** Approche spatio-temporelle de la contamination par les herbicides de prélevée du biotope de la Garonne moyenne. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse p :2

E

-EL Mrabet KH.,2007. Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse de doctorat en chimie analytique, Université Pierre et Marie Curie, Paris, p : 18

F

-Fayomi EB., 1999. Vente et emploi des pesticides : comportement et geste qui protègent l'homme et l'environnement p :29

-Ferragu C., Tron I., 2010. Pesticides et santé : état des connaissances sur les effets chroniques en 2009 Bretagne p :118

- Fisher BE., (1999). Most unwanted: persistent organic pollutants. Environ. Health Perspect. 107(1), A18-A23.

-Fillatre Y., 2011. Produit phytosanitaire : Développement d'une méthode d'analyse multi- résidus dans les huiles essentielles par couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de la masse en mode tandem, thèse de doctorat, université d'Angers, 32p

G

-GarciaJC., 2008. Gestion saine et durable des produits chimiques un manuel de formation pour les travailleurs et les syndicats p :177

-GarciaJC., 2008. Gestion saine et durable des produits chimiques un manuel de formation pour les travailleurs et les syndicats p :27

-GARON CH., Boucher Margoun., 2003. Thèse présentée en vue de l'obtention du titre de docteur de l'université Joseph Fourier-Grenoble Contribution à l'étude de devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fosses : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique p :18

-Grimfeld A., 2003. Comité de la prévention et la protection. Risques sanitaires liés à l'utilisation des produits phytosanitaire site internet :www.observatoire-pesticides.fr/.../8449344591069/25/3699/40/5061/2002_02-recomm-CPP-phytosan.pdf.

-GUOZHEN FANG., GUANG MIN, JINXING HE, CHAO ZHANG, KUN QIAN, AND SHUO WANG. Multiwalled Carbon Nanotubes as Matrix Solid-Phase Dispersion Extraction Absorbents To Determine 31 Pesticides in Agriculture Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry *J. Agric. Food Chem.* 2009, 57, 3040–3045

H

-Hayes Jr., 1982. *Pesticides Studies in man.* Williams and Wilkins publishers Baltimore.p :24

I

-INERIS., 2000. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques ; 2000 mesure des pesticides dans l'atmosphère p :18

-Iserning R., 2010. *Les pesticides et la perte de biodiversité.* France p : 30

-INRA., 2005. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux France p :68

J

-Januel C., 2003. Stress oxydant au niveau des plaquettes sanguines humaines dans le contexte du diabète. Etude du glutathion et de la glutathion peroxydase

-Jeyaratnam J., 1982. Survey of pesticide poisoning in Sri Lanka : Bulletin de l'Organisation mondiale de la santé. 1982. P :619

K

-**Kalhoule T., 2008.** Manuel de formation en sécurité et santé au travail. 2008 p :63

M

-**Mawussi G., 2008.** Bilan environnemental de l'utilisation des pesticides organochlorés dans les cultures de coton, café et cacao au Togo et recherche d'alternative par l'évaluation du pouvoir insecticides d'extraits de plants locaux contre le scolyte du café (*hypothemus hampei* Ferrari) p :62.

-**Merhi M., 2008.** Etude de l'impact de l'exposition à des mélanges de pesticides à faibles dose : Caractérisation des effets sur des lignées cellulaires humaines et sur le système hématopoïétique murin, thèse du doctorat en pathologie, toxicologie, génétique et nutrition, Université de Toulouse, p :11

O

- **Oltramare C., 2016.** Development and validation of a multi-residue methodology to determine the presence of selected pesticides in hair through liquid chromatography. *J. Braz. Chem. Soc*, 16(3B):650-653.

-**Onil S., Laurent LS., 2001.** Guide de prévention pour les utilisateurs de pesticides en agriculture maraîchère. 2001. Québec p :9

-**Onil S., Laurent LS., 2001.** Guide de prévention pour les utilisateurs de pesticides en agriculture maraîchère. 2001. Québec p :55

-**Onil S., Laurent LS., 2001.** Guide de prévention pour les utilisateurs de pesticides en agriculture maraîchère. 2001. Québec p :93

-**Organisation Mondiale de la santé (OMS), (1991).** Utilisation des pesticides en agricultures et ses conséquences pour la santé publique, Genève p : 38

-**ORS., Observatoire régional de la santé., 2007.** Les pesticides, tableau de bord santé-environnement, Rhône-Alpes p :5

P

-**Parif A.,2007.** Surveillance de la qualité de l'aire de France. Evaluation des concentrations en pesticides dans l'air Francilien : campagne exploratoire.

-**Periquete A., 1989.** Toxicologie des résidus de pesticides : toxicologie et sécurité des aliments. Techniques et documentation, paris p :251-299

- **Pihlström T., 2003.** Development of enhanced analytical methodology in pesticide chemistry. Acta Universitatis Upsaliensis.

-**Prouvost H., Declercq CH., 2005.** ORS Noed pas de calais, exposition de la population aux pesticides dans la région nord pas de calais : apports du programme phyto air.

R

-**Ramade F., 2010.**Dictionnaire encyclopédique des pollutions, Edi science international, Paris p :690

-**Roger C., 2008.** Enjeux phytosanitaires pour l'agriculture et l'environnement. 2008.edition TEC § DOC. Paris p :113

S

-**Samuel O., St Laurent L., 2001.**Guide de prévention pour les utilisateurs de pesticides en agriculture maraichère, direction de la toxicologie humain, l'institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST), p15-17

-**Schrack D et al., 2009.** Rémanence des pesticides dans les eaux issues de parcelles agricoles récemment converties à l'agriculture biologique p : 260 -262

- **Schummer C., 2015.** Evaluation de l'intérêt de l'échantillonnage passif d'air et des analyses De cheveux dans le biomonitoring de l'exposition humaine aux hydrocarbures aromatiques

Polycycliques (HAPs) et aux pesticides. Thèse de doctorat en chimie, université de Strasbourg p :19

- **Schummer C., 2015.** Evaluation de l'intérêt de l'échantillonnage passif d'air et des analyses

De cheveux dans le biomonitoring de l'exposition humaine aux hydrocarbures aromatiques

Polycycliques (HAPs) et aux pesticides. Thèse de doctorat en chimie, université de Strasbourg

p :195

-**Skoog D A., Holler F J., Nieman T A., 1998.** Principales of instrument analysis p :69

-**Sténuit J., Van Hummée ML., 2010.** Les pesticides et les enfants 2010. Paris p :53

T

-**Tasei JN., 1996.** L'impact des pesticides sur les abeilles et les autres pollinisateurs : Courier de l'environnement de l'INRA p : 18

-**Testud F., 2005.** Soufre. In : pathologie toxique professionnelle et Environnementale. ESKA, Paris, 2005 p :335-346

-**Testud F., 2001.** Les Organochlorés. In : Testud F, Garnier R, Delemotte B, eds. Toxicologie humaine des produits phytosanitaires. Paris : ESKA - Lacassagne, 2001 : p : 53-65.

-**Testud F., Grillet JP ; 2007.** Insecticides organophosphorés, carbamates, Pyréthrinoides de synthèse et divers. Encyclopédie Médico- Chirurgicale, Toxicologie – Pathologie professionnelle, Elsevier. Paris, 2007,16059C10.

-**Tron I., Piquet O ; 2001.** Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances. Bretagne p : 90

-**Tsatsakis A M., Tzatzarakis M N., Tutudaki M., 2007.** Pesticide levels in head hair samples of Cretan population as an indicator of present and past exposure. Forensic science international, p :176- 67-71

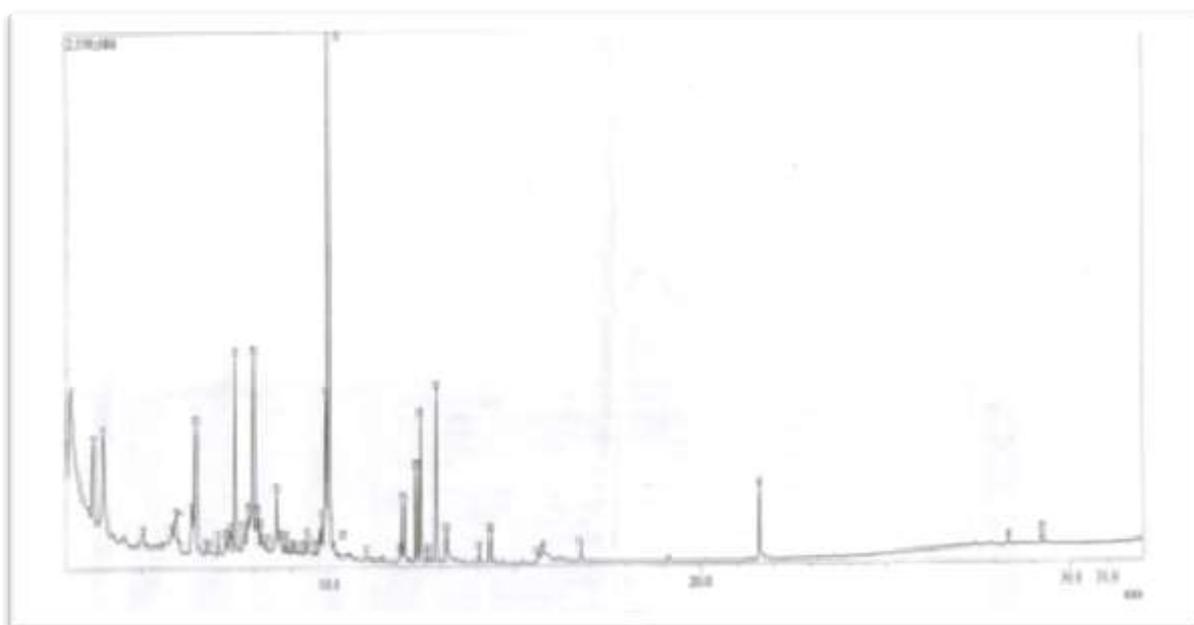
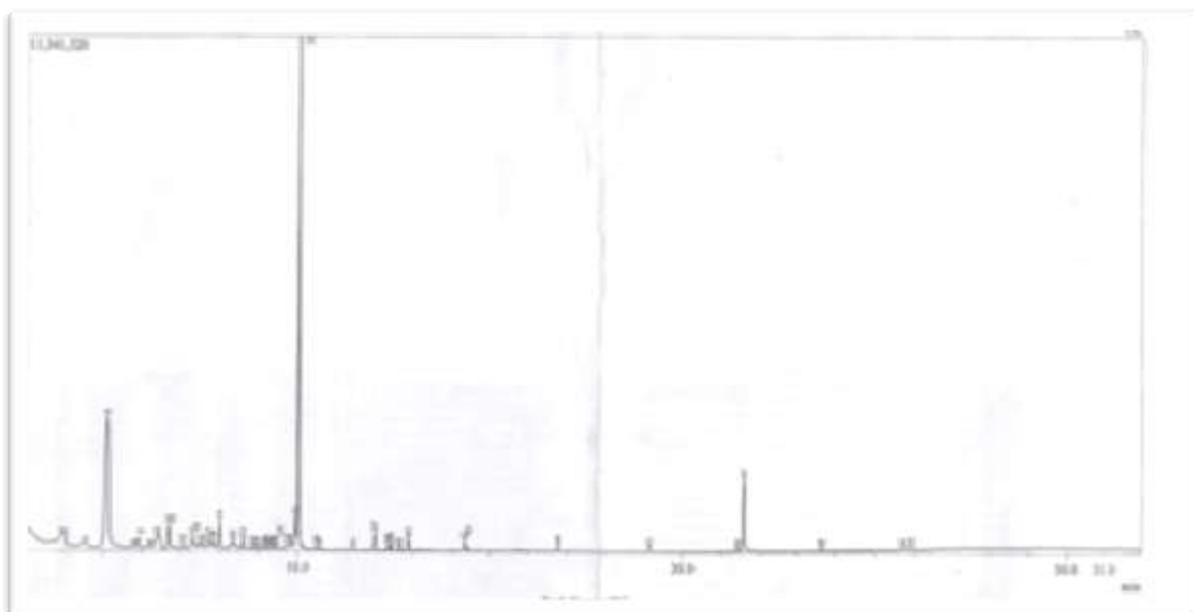
V

-**Van der Werf., H.,1997.** Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement p :7 -9

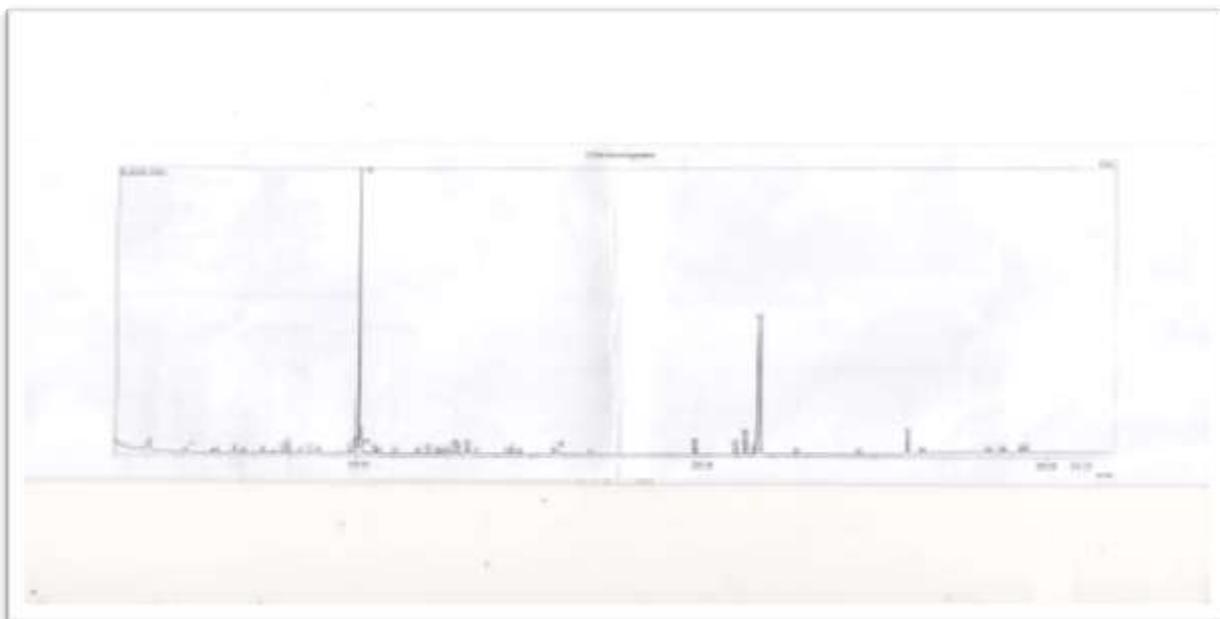
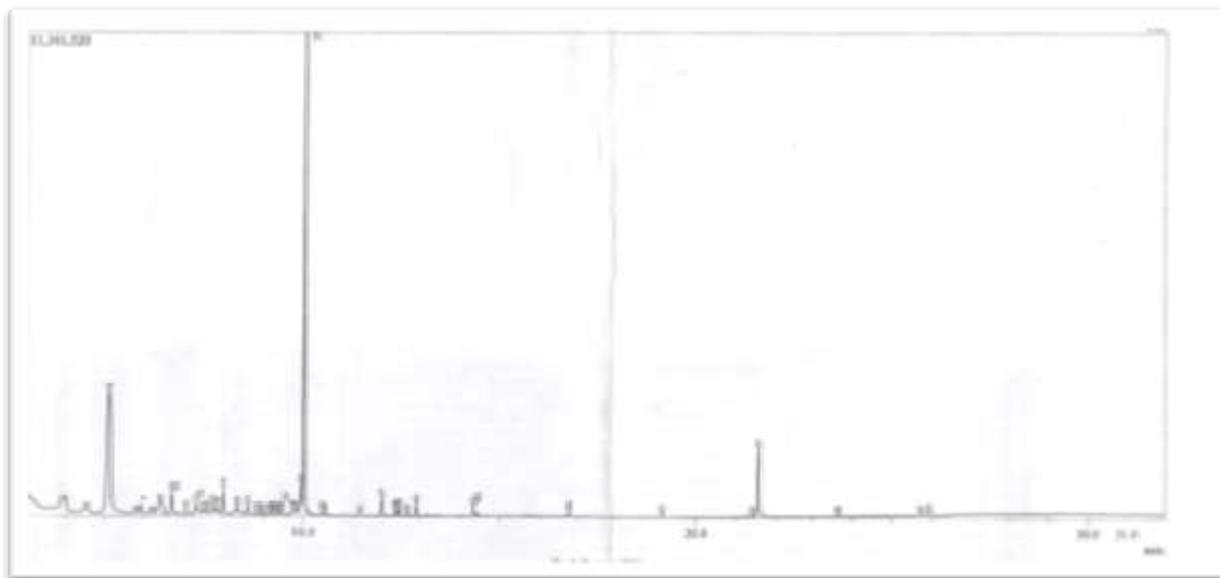
-**Vigouroux Villard A., 2006.** Rapport du stage master professionnelle évaluation et gestion des risques sanitaires liés à l'environnement : Niveaux d'imprégnation de la population générale aux pesticides : sélection des substances à mesurer en priorité p :120

-**Vincent CH., Philogene B; Roger C., 2002.** Bio pesticides d'origine végétale. la voisier p :1-2-90.

- **Vishwanathan H., Hema A., Edwin D., and Rani MV.,** (1998). Trace metal concentration in scalp hair of occupationally exposed autodrivers. *Env. Monit Assess.* 77(2):149-54



Chromatogrammes d'échantillons Prélevé la région de Kaous



Chromatogrammes d'échantillons Prélevé la région de Tassoust.

<i>Présenté par : Mezerreg Hamida Laouer Kenza</i>	<i>Encadreur : M^{me} Chebab. S</i>
	<i>Date de soutenance 03:/07/2017</i>

Thème :

Détermination des résidus de pesticides dans les cheveux des agriculteurs de certaines régions agricoles de la wilaya de Jijel

Résumé

L'objectif principal de notre étude vise la recherche d'une éventuelle contamination des Cheveux d'agriculteurs de certaines zones agricoles de la wilaya de Jijel par les pesticides. Pour cela seize échantillons de cheveux ont été collectés pendant la période étendue entre le mois de Mars à Mai 2017, et cela dans deux zones agricoles (Tassoust et Kaous). Les échantillons collectés ont subi une extraction liquide-liquide puis analysés par CPG. Nos résultats montrent l'absence d'une contamination des cheveux analysés par les pesticides recherchés.

Mots clés: pesticides, cheveux, organochlorés, organophosphorés, CPG, Jijel.

Abstract

The main aim of our study is to evaluate the potential contamination of human hair samples in some agricultural area of Jijel by pesticides. To this end, sixteen samples of hair were collected during the period March-May 2017 from two agricultural areas (Tassoust and Kaous). The liquid-liquid extraction was applied followed by CPG analysis. Our results show the absence of a contamination of hair analysed by This pesticides.

Keywords : pesticide, Hair, organophosphorus, pesticides, organochlorine pesticides, CPG, Jijel.

ملخص

الهدف الرئيسي من دراستنا هو البحث عن تلوث محتمل لعينات الشعر المأخوذة من طرف مزارعين يعملون بمناطق زراعية بولاية جيجل بالمبيدات. لهذا قمنا بأخذ ستة عشر عينة من منطقتين زراعتين (تاسوست ، قاوس) في الفترة الممتدة بين مارس - ماي 2017. التقنية المستعملة لتحليل العينات هي الكروماتوغرافيا السائلة. نتائج هذه الدراسة بينت خلو العينات المدروسة من هذه المبيدات .

الكلمات المفتاحية: المبيدات، الشعر، المبيدات الفسفورية، المبيدات الكلورية، كروماتوغرافيا الطبقة الغازية جيجل.