

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة جيجل
المكتبة المركزية
رقم الجرد: T.H./354

571.9/9

UNIVERSITÉ DE JIJEL
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT D'ÉCOLOGIE ET ENVIRONNEMENT



MÉMOIRE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN BIOLOGIE

OPTION : ÉCOTOXICOLOGIE

THEME :

**ÉVALUATION DU RISQUE DE
CONTAMINATION DES LÉGUMES
PAR LES RÉSIDUS DE PESTICIDES**



Présenté par

MASSIKA ROULA

DEVANT LE JURY :

PRESIDENT : Mr. LAHOUEL M.
RAPPORTEUR : Mr. LEGHOUCHI E.
EXAMINATEUR : Mr. BEN LARIBI M.
EXAMINATEUR : Mr. BOUDAH S.
EXAMINATEUR : Mr. BEGHOBSI M.

MC. UNIVERSITE JIJEL
Pr. UNIVERSITE JIJEL
Pr. UNIVERSITE CONSTANTINE
Pr. U.S.T.H.B. ALGER
MC. UNIVERSITE JIJEL

Année 2009

DÉDICACES

A MES CHERS PARENTS EN TEMOIGNAGE DE MON AFFECTION ET DE MA
RECONNAISSANCE

A MA SŒUR NASSIMA ET TOUTE SA FAMILLE

A TOUTES MES SŒURS ET BELLES-SŒURS

A MES AMIES SONIA, ASSIA, ROFIA

A MES FRÈRES ET BEAUX-FRÈRES

A LAMIA, DOUNIA, SAIDA, FETHIA

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A TOUS MES NEVEUX ET NIECES

A TOUS MES COLLEGUES

A TOUTE MA FAMILLE

Remerciements

Louanges à O.F.E.U, le tout puissant, de m'avoir permis de réaliser ce travail.

J'adresse en premier lieu mes vifs remerciements à Monsieur Leghouchi Essaid, Professeur et doyen de la faculté des sciences, de l'université de Jijel, pour avoir assuré le suivi scientifique et pédagogique de ce travail. Je le remercie de m'avoir accueilli au laboratoire de phytopharmacologie et chimie ainsi que d'avoir été l'initiateur de cette thématique, qui touche à la santé publique et que j'ai beaucoup apprécié. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude ainsi que mon témoignage, pour l'opportunité qu'il nous a donnée, d'avoir une riche formation, grâce au savoir et à la compétence de nos enseignants.

C'est pour moi un grand honneur d'avoir le Docteur Lahouel Mesbahi, comme président du jury. Je le remercie d'accepter de juger ce travail et tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance ainsi que mon profond respect.

Je suis à la fois honorée et heureuse d'avoir comme examinateurs le Professeur Boudah Soulimane, le Professeur Ben Laribi Mustapha ainsi que le Docteur Belghobsi Mabrouk, Je les remercie infiniment d'accepter d'examiner ce travail et de me donner la chance d'être à l'écoute de leurs critiques et de profiter de leur savoir.

C'est avec un immense plaisir que je formule un particulier merci et toute ma gratitude au Professeur Alamir Baya, Présidente Directrice Générale du Centre National de Toxicologie d'Algérie. Je la remercie infiniment de m'avoir autorisé à réaliser une partie de l'étude expérimentale au laboratoire de toxicologie de Delly Ibrahim, dans un agréable esprit de collaboration scientifique et dans une atmosphère exceptionnellement motivante. Je tiens à la remercier vivement pour son aide mais aussi et surtout pour ses qualités humaines sans pareille !

Je tiens aussi à remercier vivement tous nos Enseignants de Post-Graduation de nous avoir produit une riche formation.

Je remercie Monsieur Desdous Rachid, pour avoir réalisé l'analyse de nos échantillons de légumes par C P G - SM, ainsi que l'ensemble du personnel du laboratoire de biologie en témoignage des longues années passées ensemble. Un grand merci et toute ma gratitude pour Monsieur Bousfira Yahia pour sa collaboration technique et ses qualités humaines. J'adresse aussi mes vifs remerciements au personnel du laboratoire de chimie pour leur aide dans une agréable atmosphère de travail.

Toute ma reconnaissance et mes vifs remerciements à l'équipe du laboratoire de toxicologie du CNI de Delly Ibrahim pour leur contribution à l'élaboration de ces résultats avec un esprit scientifique très rigoureux, Merci à Karim pour la mixture joviale, humour et rigueur, à Rabea et Hassiba pour leurs contributions techniques majeures, à Hakim pour ses implications scientifiques sauveteuses, à Nadjet et Nabila pour leurs sourires. Un grand merci à tous pour votre aide précieuse.

A Monsieur Mestar Rjad, spécialiste en agronomie, je formule aussi toute ma gratitude et mes vifs remerciements pour son aide et sa disponibilité pour une collaboration très enrichissante. Je tiens également à remercier le personnel, responsable et techniciens, de la Direction de l'Agriculture de la Wilaya de Jijel pour leur bonne volonté d'aide et d'informations.

Un grand Merci aussi à Monsieur Tekouk Mustapha, Maître assistant géologue pour son implication scientifique efficace. Je ne saurais oublier d'exprimer mes vifs remerciements à Lemzeri Rofia, Maître assistante écologiste pour son aide bénéfique,

J'adresse toute ma gratitude et mes sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé pour la réalisation de ce travail sur le terrain à commencer par tous les agriculteurs gérants et manipulateurs ainsi que mon père et mes frères.

Je tiens à souligner un chaleureux merci et toute ma gratitude au Docteur Ferkjoui Mohamed et au Docteur Rgula Malek pour leurs encouragements motivants et leurs soutiens moral s permanents.

Je souligne aussi un grand merci à mes amies avec qui j'ai partagé des hauts et des bas ; merci à Assia, Sonia, Rofia, Lamia, Dounia, Amira, Samia, Soumaya pour leur aide précieuse, et surtout leur réconfort moral !

Merci aussi à Kfrenfla, Widad, Nassima, Fatima, Hasna, Samira et Safia pour leur sympathique amitié.

Je remercie infiniment ma très chère mère pour son extrême gentillesse ainsi que tous les membres de ma famille pour tous leurs encouragements .et je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION

1

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES.....	4
I.1 Définitions des pesticides.....	4
I.2. Classifications des pesticides.....	4
I.2.1. Classification chimique.....	4
I.2.2. Classification biologique.....	6
I.2.3 Classification légale.....	7
I.3. Production et utilisation des pesticides.....	9
I.4. Propriétés physico-chimiques des pesticides.....	10
I.5 Devenir des pesticides.....	11
I.5.1 Transfert et volatilisation.....	11
I.5.2. Dégradation biotique et abiotique.....	13
I.5.2.1 Dégradation biotique	13
I.5.2.2 Dégradation abiotique.....	14
I.6 Mode d'action des pesticides	16
I.6.1 Les herbicides.....	16
I.6.2 Les insecticides.....	16
I.6.3 Les fongicides.....	17
II. TOXICITE ET IMPACTS DES PESTICIDES.....	18
II.1. Toxicité des pesticides.....	18
II.1.1. Toxicité des organochlorés.....	18
II.1.2. Toxicité des organophosphorés.....	18
II.1.3. Toxicité des carbamates.....	19
II.1.4. Toxicité des pyréthriinoïdes.....	19

II.2. Impact des pesticides	21
II.2.1. Impact des pesticides sur l'homme.....	21
II.2.1.1. Cancérogénicité.....	21
II.2.1.2. Neurotoxicité.....	22
II.2.1.3. Reprotoxicité.....	24
II.2.1.4 Effets perturbateurs endocriniens.....	25
II.2.1.5 Immunotoxicité.....	26
II.2.2. Impact des pesticides sur l'environnement	27
II.2.2.1. Impact des pesticides sur les communautés benthiques.....	27
II.2.2.2. Impact sur les poissons.....	27
II.2.2.3 Impact sur les amphibiens.....	28
II.2.2.4. Impact sur les oiseaux.....	29
II.2.2.5. Impact sur les abeilles.....	30
 III. EXPOSITION DES POPULATIONS AUX PESTICIDES.....	 32
III.1. Exposition environnementale aux pesticides.....	32
III.2. Les pesticides dans les organismes.....	33
III.3. Les pesticides dans l' alimentation.....	35

DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES

I. PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE	44
I.1 Situation géographique	44
I.2. Climatologie.....	46
I.3. Activités agricoles.....	47
II. ENQUETE.....	47
III. ÉCHANTILLONNAGE.....	48
III.1. Généralités.....	48
III.2. Échantillonnage.....	48
III.3. Précautions.....	49
IV. TECHNIQUES ANALYTIQUES DES RESIDUS DE PESTICIDES DANS LES LEGUMES	53

IV.1. Protocole expérimentale d'extraction de résidus de pesticides des légumes.....	53
IV.1.1. Choix de la méthode.....	53
IV.1.2. Extraction et purification des résidus de pesticides dans les légumes.....	54
IV.1.2.1. Précautions.....	54
IV.1.2.2. Matériel et produits utilisés.....	56
IV.1.2.3. Mode opératoire.....	56
IV.2. Analyse des échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée de spectrométrie de masse.....	59
IV.2.1 Principe de la chromatographie en phase gazeuse couplée de spectrométrie de masse.....	59
IV.2.2 Appareillage.....	60

TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET INTERPRETATION

I. RESULTAT DE L'ENQUETE	62
I.1. Utilisation des pesticides.....	62
I.2. Les pesticides communément utilisés dans la région de Jijel.....	63
I.3. Le choix des pesticides	66
II. ANALYSE QUALITATIVE DES RESIDUS DE PESTICIDES DANS LES ECHANTILLONS DE LEGUMES.....	69
II.1. Chromatogramme de l'échantillon 4 de poivron contaminé.....	72
II.2. Chromatogrammes de l'échantillon 5 de poivron contaminé.....	73
II.3. Chromatogramme de l'échantillon 33 de tomate contaminé.....	74
II.4. Chromatogramme de l'échantillon 42 de tomate contaminé.....	75
II.5. Chromatogramme de l'échantillon 45 de tomate contaminé.....	76
II.6. Chromatogramme de l'échantillon 67 de chou-fleur contaminé.....	77
II.7. Chromatogramme de l'échantillon 65 de chou-fleur contaminé.....	78
III. ANALYSE QUANTITATIVE DES RESIDUS DE PESTICIDES DANS LES ECHANTILLONS DE LEGUMES CONTAMINES.....	79
III.1. Dosage de l'endosulfan des échantillons de poivrons contaminés.....	82
III.2. Dosage du chlorpyrifos des échantillons de tomates contaminés.....	82
III.3. Dosage du chlorpyrifos des échantillons de chou-fleur contaminés.....	84

DISCUSSION 88

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 99

ANNEXES.....

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 103

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ABREVIATIONS

ACHE	: Acétylcholinestérase
ADN	: Acide désoxyribo-nucléique
CPG-SM	: Chromatographie en Phase Gazeuse.
CLHP	: Chromatographie Liquide à Haute Performance.
DAR	: Délai avant récolte
DDT	: Dichloro-diphényl-trichloroéthane
°C	: Degré Celsius
DJA	: Dose journalière admissible
DL 50	: Dose létale 50
DT 50	: Temps de demi-vie 50
ECD	: Détecteur à capture d'électrons
FAO	: <i>Food and Agriculture Organisation</i>
g	: Gramme
Ha	: Hectare
HCH	: Hexachlorocyclohexane
Km	: Kilomètre
Km ²	: Kilomètre carré
Kg	: Kilogramme
LMR	: Limite maximale résiduelle
m	: mètre
mm	: Millimètre
mg	: Milligramme
mn	: Minute
ml	: Millimètre
m/z	: Masse sur la charge
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
OP	: Organo-phosphorés
P	: Pression
PPS	: Produit phytosanitaire
pH	: Potentiel d'hydrogène

ABREVIATIONS

ppm	: Parti par million
RP	: Résidu de pesticides
SAU	: Superficie agricole utilisable
T°	: Température
µg/l	: Microgramme par litre
µl	: Microlitre
µm	: Micromètre
V	: Volt
VTR	: Valeur toxicologique de référence
%	: Pourcentage

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 /a : STRUCTURE DE QUELQUES PESTICIDES.....	10
FIGURE 1 /b: DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT.....	15
FIGURE 2: RELATION ENTRE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE., LA COMMISSION DU CODEX ALIMENTAIRE ET LES AUTORITES NATIONALES ET LEURS RETOMBES SUR LE CONSOMMATEUR ET LES POPULATIONS CONCERNEES.....	43
FIGURE 3: SITE DE PRELEVEMENT KAOUS.....	45
FIGURE 4: SITES DE PRELEVEMENT DE REDJLA ET DU NIL	46
FIGURE 5: SCHEMA DES ETAPES D'EXTRACTION DE PURIFICATION ET DE CONCENTRATION	58
FIGURE 6: CHROMATOGRAMME DE LA SOLUTION ETALON DE ENDOSULFAN	71
FIGURE 7: CHROMATOGRAMME DE LA SOLUTION ETALON DE CHLORPYRIFOS	71
FIGURE 8: CHROMATOGRAMME DE L'ECHANTILLON 4 DE POIVRON	72
FIGURE 9/a: SPECTRE DE MASSE DE L'ENDOSULFAN α PRESENT DANS L'ECHANTILLON 4 DE POIVRON.....	72
FIGURE 9/b: SPECTRE DE MASSE DE L'ENDOSULFAN β PRESENT DANS L'ECHANTILLON 4 DE POIVRON	72
FIGURE 10: CHROMATOGRAMME DE L'ECHANTILLON 5 DE POIVRON	73
FIGURE 11 /a : SPECTRE DE MASSE DE L'ENDOSULFAN α PRESENT DANS L'ECHANTILLON 5 DE POIVRON.....	73
FIGURE 11 /b : SPECTRE DE MASSE DE L'ENDOSULFAN β PRESENT DANS L'ECHANTILLON 5 DE POIVRON.....	73
FIGURE 12 : CHROMATOGRAMME DE L'ECHANTILLON 33 DE TOMATE	74
FIGURE 13 : SPECTRE DE MASSE DU CHLORPYRIFOS PRESENT DANS L'ECHANTILLON 33 DE TOMATE	74
FIGURE 14: CHROMATOGRAMME DE L'ECHANTILLON 42 DE TOMATE.....	75
FIGURE 15 : SPECTRE DE MASSE DU CHLORPYRIFOS PRESENT DANS L'ECHANTILLON	75

LISTE DES FIGURES

FIGURE 16: CHROMATOGRAMME DE L'ECHANTILLON 47 DE TOMATE	76
FIGURE 17: SPECTRE DE MASSE DU CHLORPYRIFOS PRESENT DANS L'ECHANTILLON 47 DE TOMATE	76
FIGURE 18: CHROMATOGRAMME DE L'ECHANTILLON 65 DE CHOU-FLEUR	77
FIGURE 19: SPECTRE DE MASSE DU CHLORPYRIFOS PRESENT DANS L'ECHANTILLON DE CHOU-FLEUR 65.....	77
FIGURE 20: CHROMATOGRAMME DE L'ECHANTILLON 67 DE CHOU-FLEUR	78
FIGURE 21: SPECTRE DE MASSE DU CHLORPYRIFOS PRESENT DANS L'ECHANTILLON 67 DE CHOU-FLEUR.....	78
FIGURE 22: COURBE D'ETALONNAGE DE L'ENDOSULFAN α.....	80
FIGURE 23: COURBE D'ETALONNAGE DE L'ENDOSULFAN β.....	81
FIGURE 24: COURBE D'ETALONNAGE DU CHLORPYRIFOS.....	83

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 EFFETS TOXIQUES ET SYMPTOMES DES DIFFERENTES CLASSES DE PESTICIDES	20
TABLEAU 2 : TECHNIQUES DE DOSAGE DES RESIDUS DE PESTICIDES DANS LES LEGUMES/a	39
TABLEAU 3: TECHNIQUES DE DOSAGE DES RESIDUS DE PESTICIDES DANS LES LEGUMES/b.....	40
TABLEAU 4 : TECHNIQUES DE DOSAGE DES RESIDUS DE PESTICIDES DANS LES LEGUMES/c.....	41
TABLEAU 5 : TECHNIQUES DE DOSAGE DES RESIDUS DE PESTICIDES DANS LES LEGUMES/d.....	42
TABLEAU 6 ::ECHANTILLONNAGE DES TROIS LEGUMES SUR LES TROIS SITES.....	51
TABLEAU 7: PERIODES DE PRELEVEMENTS DES ECHANTILLONS DE POIVRON ET TOMATE SUR LES TROIS SITES.....	52
TABLEAU 8: PERIODES DE PRELEVEMENTS DES ECHANTILLONS DE CHOU-FLEUR SUR LES TROIS SITES.....	52
TABLEAU 9 : LES PESTICIDES COMMUNEMENT UTILISES.....	65
TABLEAU 10 : UTILISATION DES PESTICIDES AU SEIN DES TROIS SITES.....	66
TABLEAU 11 : TRAITEMENT DES POIVRONS PAR LES PESTICIDES	68
TABLEAU 12: TRAITEMENT DES TOMATES PAR LES PESTICIDES	68
TABLEAU 13: TRAITEMENT DU CHOU-FLEUR PAR LES PESTICIDES	69
TABLEAU 14: DOSAGE DE L'ENDOSULFAN DES ECHANTILLONS 4 ET 5 DE POIVRON.....	82
TABLEAU 15: DOSAGE DU CHLOPYRIPHOS DES ECHANTILLONS DE TOMATE.....	84
TABLEAU 16 : DOSAGE DU CHLOPYRIPHOS DES ECHANTILLONS DE CHOU-FLEUR.....	84
TABLEAU 17 : RESULTAT DU DOSAGE DES RESIDUS DE PESTICIDES DANS LES LEGUMES SUR LES TROIS SITES.....	86

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1: CLASSIFICATION TOXICOLOGIQUE ET PHRASES DE RISQUES.

ANNEXE 2: L'UTILISATION DES PESTICIDES EN ALGERIE.

ANNEXE 3: PRODUCTION DE TOMATE, POIVRON ET CHOU-FLEUR A JJEL.

**ANNEXE 4: MOYENNES ET VARIATIONS MENSUELLES DE LA TEMPERATURE A JJEL,
ANNEE 2007.**

**ANNEXE 5: MOYENNES ET VARIATIONS MENSUELLES DE LA TEMPERATURE A JJEL,
PERIODE 1997-2007.**

ANNEXE 6: PRECIPITATIONS MENSUELLES A JJEL, ANNEE 2007.

ANNEXE 7: PRECIPITATIONS MENSUELLES A JJEL, PERIODE 1997-2007.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Sur la base d'une industrie agrochimique de large envergure, l'homme assure une production agricole quantitativement optimale *via* l'utilisation de fertilisants et de pesticides. L'utilisation des produits phytosanitaires a permis d'augmenter considérablement les rendements agricoles en réduisant les pertes dues aux ravageurs des cultures, mais cela n'a pas été sans contre partie. Toxiques pour les nuisibles qu'ils combattent, les pesticides présentent malheureusement :

- ‡ Une toxicité non sélective
- ‡ Une persistance allant parfois jusqu'à plusieurs années.

De ce fait, leur application sur les cultures peut être à l'origine d'une multipollution (air, sol, eau) qui expose les populations à un risque de contamination par les résidus de pesticides aussi bien par voie environnementale qu'alimentaire.

Au 15^{ème} siècle, certains métaux toxiques non biodégradables tels que l'arsenic, et le mercure étaient pulvérisés sur les cultures pour éloigner les insectes. Nombre d'insecticides naturels tirés de plantes (nicotine et le pyrèthre) sont couramment utilisés, dès le milieu du 19^{ème} siècle. L'usage du soufre remonte aussi à l'antiquité, mais c'est vers le 19^{ème} siècle que les traitements fongicides à base de sulfate de cuivre, dont la fameuse bouillie bordelaise, apparaissent. Les organochlorés de synthèse apparurent sur le marché mondiale vers les années 50 et servront de façon intensive jusqu'en 1965. La découverte d'un deuxième groupe chimique, les composés organophosphorés a mené au remplacement des organochlorés. Il y a eu aussi émergence sur le marché d'autres groupes tels que les carbamates et les pyrèthrinoïdes de synthèse, apparus plus récemment au début des années 70 (Calvet et al., 2005).

En 1962, aux Etats-Unis, Carson dénonce pour la première fois dans un ouvrage, le printemps silencieux, la toxicité liée aux organochlorés (Fournier and Bonderf, 1983). Par la suite, des études sont menées et démontrent l'accumulation de ces

de l'environnement (l'eau, l'air et le sol) et des « matrices biologiques » par les résidus de PPS.

L'impact des pesticides a fait l'objet de nombreuses recherches qui suggèrent leurs effets sur la santé des êtres vivants, en l'occurrence l'homme :

- ✦ Effets aigus (lésions cutanées, céphalées, vomissement...)
- ✦ Effets chroniques (cancer, baisse de la fertilité, malformations congénitales, maladies de Parkinson, d'Alzheimer...).

L'impact des RP dans les aliments dépendra de leur concentration et de leur toxicité. Leur ingestion répétée même en quantité faible peut après accumulation dans les tissus humains affecter sérieusement la santé de l'homme. Cependant des taux ne dépassant pas une valeur maximale résultant de leur utilisation en accordance avec les Bonnes Pratiques Agricoles s'avère sans danger pour la santé humaine et pour l'environnement. Ces problèmes préoccupent ceux qui ont la tâche délicate de veiller à la protection de la santé publique et d'édicter, en conséquence des réglementations adéquates. Les notions de Limite Maximale Résiduelle (LMR) et de Dose Journalière Acceptable (DJA) sont alors introduites et définies conjointement par l'OMS et la *Food and Agriculture Organisation* (FAO) en 1962.

Les légumes, connus depuis toujours pour leurs vertus diététiques, sont à priori des aliments potentiellement contaminés. Afin de veiller sur la protection du consommateur, beaucoup de pays développés dans le monde ont établi des programmes nationaux ayant pour objectif l'analyse de RP dans l'eau et diverses denrées alimentaires. C'est dans cet optique que nous initions notre recherche de RP dans trois légumes (tomate, poivron et chou-fleur) en traçant les objectifs suivants :

- ✦ Réalisation d'une enquête sur les pesticides communément utilisés à Jijel et sélection des PPS à analyser.

- Etude qualitative par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée de Spectrométrie de Masse de RP dans les échantillons de légumes collectés au niveau d'exploitations agricoles au sein de la région de Jijel.
- Etude quantitative et dosage des RP dans les échantillons de légumes par CPG-SM.

PREMIERE PARTIE:
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les produits phytosanitaires

I.1 Définitions des pesticides

Les pesticides sont des substances minérales ou organiques de synthèse utilisées à vaste échelle contre les ravageurs de cultures. Ils sont également destinés à lutter contre les animaux nuisibles et les agents vecteurs d'affections parasitaires ou microbiologiques de l'homme et des animaux domestiques (Ramade, 1993).

Les pesticides ou produits phytosanitaires, phytopharmaceutiques, agro-pharmaceutiques, de lutte antiparasitaire, pour la protection des plantes sont tous les noms servant à définir ces substances chimiques parfois minérales et en majorité sous forme de composés organiques de synthèse épanchés sur les plantes cultivées pour les protéger (ACTA, 2002).

I.2. Classification des pesticides

Une très large gamme de PPS est de nos jours commercialisée et plus de 800 matières actives sont homologuées à travers le monde. Leur classification peut se faire selon leur nature chimique, leur cible ou leur toxicité (Even et al., 2002; Marc, 2004).

I.2.1. Classification chimique

Il existe trois catégories de pesticides

↳ Les pesticides inorganiques

Ce sont les pesticides les plus anciens, représentés essentiellement par les fongicides à base de soufre et de cuivre dont la plus utilisée est la bouillie bordelaise employée pour traiter de nombreuses cultures maraîchères (Calvet et al., 2005).

↳ Les pesticides organo-métalliques

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

↳ Les pesticides organiques

Ils regroupent les pesticides organiques naturels, comme la pyrèthrine, et les pesticides organiques de synthèse qui sont très nombreux et appartiennent à diverses familles chimiques. Les principales familles sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates et les pyrèthrinoïdes de synthèse (Garon-Boucher, 2003; ACTA, 2005).

➤ **Les organochlorés**

Ces molécules sont obtenues par chloration d'hydrocarbures aromatiques. Du fait de leur stabilité et de leur résistance à la dégradation biologique et photolytique, ces PPS notamment le lindane et le Dichloro-Diphényl-Trichloroéthane ont une longue rémanence et constituent un danger pour les humains et l'ensemble des êtres vivants, car ils peuvent rester dans l'environnement plusieurs mois voir même plusieurs années avant d'être dégradés. Le DDT est la première molécule organochlorée synthétisée puis apparurent l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et le lindane (Flogeac, 2004).

Les organochlorés sont en général persistants dans l'environnement et tendent à se stocker dans les graisses. Les pesticides lipophiles, résistants à la dégradation, se caractérisent par les phénomènes de bioaccumulation et de biomagnification. Cependant, cette bioaccumulation est plus marquée avec certaines molécules qu'avec d'autres ; ainsi le DDT est stocké dans les graisses plus longtemps que le méthoxychlore: les demie-vies de ces insecticides chez le rat sont respectivement de 6 à 12 mois et 1 à 2 semaines (LU, 1992).

L'une des propriétés importantes des pesticides organochlorés est leur semi volatilité. Cette propriété leur confère un degré de mobilité suffisant leur permettant d'atteindre des taux de perte élevés lors de l'épandage et d'être transportés sur de longues distances: ces substances peuvent se volatiliser dans des régions chaudes, puis se condenser et se déposer dans des régions froides (Chan and Perkins, 1989).

➤ **Les organophosphorés**

Ce sont des esters de l'acide thiophosphorique et orthophosphorique Ce groupe a été développé autour du parathion. Du fait de leur plus faible rémanence, les organophosphorés (malathion, parathion, diazinon, diméthoate...) ont remplacé les composés organochlorés. Ils ont l'avantage d'être plus biodégradables, moins persistants et moins stables (Woodrow et al., 1977).

Les organophosphorés ont une action inhibitrice irréversible de l'acétylcholinestérase au niveau des terminaisons nerveuses et une toxicité aigue élevée. Leurs temps de demie vie dans l'atmosphère sont courts s'étalant de quelques minutes à quelques heures. Ces composés représentaient près de 70% du marché Américain des insecticides en 2001 (EPA, 2004).

➤ **Les carbamates**

Contrairement aux organophosphorés, les carbamates ont une action anticholinestérasique réversible. Ce sont des substances qui dérivent de l'acide carbamique et dont la demie vie varie de quelques jours à plusieurs années dans les eaux souterraines; leur toxicité varie aussi selon la matière active. Ces carbamates comprennent un grand nombre de

PPS couramment utilisés tels que l'aldicarbe, le carbofuran, le méthomyl, le carbaryl et le propoxur. Des dérivés soufrés des carbamates sont aussi couramment utilisés notamment comme fongicides, ce sont des dithiocarbamates dont le manèbe, le zinèbe et le moncozèbe (Bouchon and Lemoine, 2003).

➤ Les pyréthrinoïdes

Les pyréthroides de synthèse sont des esters dérivés d'un noyau cyclopropane qui sont de nos jours fréquemment utilisés. Leur emploi comme insecticide naturel de poudre de fleurs séchées de pyrèthre est connu depuis des siècles. Ces PPS se caractérisent par une instabilité chimique et donc une forte biodégradabilité qui leur confèrent une faible toxicité notamment chez les vertébrés supérieurs. Ces insecticides présentent une toxicité sélective et par conséquent leur action sur les mammifères est beaucoup plus limitée. Les plus couramment utilisés sont la perméthrine, la cyperméthrine, la fenvalérate, la delthaméthrine et la lambda-cyhalothrine. Cependant la plupart de ces molécules présentent une toxicité élevée pour les poissons et les batraciens (Efthymiou, 1996).

I.2.2. Classification biologique

Devant le nombre considérable de produits phytosanitaires, les fabricants et utilisateurs les classent selon les parasites ciblés. Les pesticides issus le plus souvent de la synthèse chimique possèdent des propriétés toxiques permettant de lutter contre les organismes nuisibles. Parmi les pesticides les plus courants figurent les insecticides, les herbicides et les fongicides contre les champignons, les bactéries et les virus (Colin, 2000).

Il existe d'autres PPS qui luttent contre :

- Les acariens ou acaricides
- Les nématodes ou nématicides
- Les rongeurs ou rodenticides
- Les mollusques, limaces, escargots ou molluscicides
- Les corbeaux et les oiseaux ravageurs ou corvicides et corvifuges (Index Phytosanitaire, 2003).

Les pesticides contiennent des ingrédients actifs, qui s'attaquent aux organismes ciblés et des adjuvants, c'est-à-dire des additifs chimiques qui agiront en qualité de diluants ou émulsifiants (Flogeac, 2004).

I.2.2.1. Les herbicides

Les herbicides sont des produits de nature inorganique ou organique, mais l'épandage moderne fait principalement appel aux composés organiques de synthèse. Ils

représentent 60% des ventes totales mondiales de pesticides (Hathway, 1989; Bovey and Young, 1980.). Ce sont les PPS les plus utilisés dans le monde, toutes cultures confondues. Dans le but d'augmenter la qualité et la production des récoltes, les agriculteurs épandent différents herbicides qui élimineront entièrement ou partiellement les mauvaises herbes, adventices des cultures, en agissant sur le processus de la photosynthèse. Cette intervention est indispensable, puisque les mauvaises herbes provoquent une compétition active avec les plantes cultivées qui leur rivalisent les ressources nutritives disponibles comme l'eau, les aliments, la lumière et l'air (Edelahi, 2004; EPA, 2004).

I.2.2.2 Les insecticides

Les substances actives contenues dans les insecticides utilisés sont destinées à détruire ou empêcher de nuire les insectes nuisibles aux plantes cultivées. Beaucoup d'insecticides ont la propriété d'être toxiques par contact c'est-à-dire de provoquer un empoisonnement rapide des insectes, car ils traversent très facilement leurs téguments cuticulaires. Certains insecticides se caractérisent par une rémanence trop longue dans le milieu naturel et des risques de bioaccumulation et de bioamplification dans les chaînes trophiques; ce sont les insecticides organochlorés. Du fait de leur dangerosité, la plupart des organochlorés ont été interdits par l'OMS en 1972 et ont été retirés du marché mondial (Garon-Boucher, 2003; Dubus et al., 2000).

I.2.2.3. Les fongicides

Les plus anciens fongicides sont les sels cupriques, le soufre et certains de ses dérivés minéraux. Les composés mercuriels sont des fongicides efficaces qui ont été très utilisés en traitement des semences mais qui ont malheureusement causé des séquelles nerveuses et de nombreux décès. Depuis plusieurs décennies, les composés organiques dont essentiellement les carbamates, représentent la part la plus importante des fongicides (Garon-Boucher, 2003). Les fongicides servent à combattre la prolifération des champignons phytopathologique permettant ainsi de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux cultures. Ce sont les pesticides les plus utilisés en tonnage en viticulture (Klopping and Delp, 1980; Thiollet-Scholtus, 2004).

I.2.3 Classification légale

La classification légale vise à identifier toutes les propriétés physico-chimiques, toxicologiques et écotoxicologiques des substances et des préparations qui peuvent constituer

un risque lors de leur manipulation ou de leur utilisation normale. Après identification de ces propriétés, les produits doivent être étiquetés de manière à indiquer le(s) danger (s), ceci afin de protéger l'utilisateur et toute autre personne pouvant être exposé, ainsi que l'environnement. Les textes définissent quinze catégories de substances et préparations dangereuses : Explosibles, comburantes, extrêmement inflammables, facilement inflammable, inflammables, très toxiques, toxiques, nocives, corrosives, irritantes, sensibilisantes, cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction et dangereuse pour la reproduction (Index Phytosanitaire, 1996).

✚ Classification sur la base de propriétés physico-chimiques :

Il s'agit des substances et préparation explosibles (E), comburantes (O), facilement inflammables (F) et extrêmement inflammables (F+). L'inscription de certaines phrases de risque accompagnant ces symboles est obligatoire. La liste des ces phrases est donnée dans l'annexe 1 qui précise la nature des risques particuliers attribués aux substances et préparations (Index Phytosanitaire, 1996).

✚ Classification suivant les propriétés toxicologiques :

Elle concerne à la fois des effets aigus (à court terme) et à long terme des substances et préparations, que ces effets découlent d'une seule exposition ou d'expositions répétées ou prolongées. Ces substances sont classées comme très toxiques (T+), toxiques (T), nocives (Xn), irritantes (Xi) et corrosives (C). Les phrases de risque associées à ces symboles précisent la nature du risque encouru. Les phrases de risques combinées peuvent également être mentionnées (ACTA, 2006).

✚ Classification sur la base des effets spécifiques sur la santé (substances CMR)

On distingue trois groupes de substances :

Cancérogènes (C) ou pouvant par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée produire le cancer ou en augmenter la fréquence.

Mutagènes (M) ou pouvant, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, produire des défauts héréditaires ou en augmenter la fréquence.

Reprotoxiques (R) ou toxiques pour la reproduction pouvant, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, produire ou augmenter la fréquence d'effets indésirables non héréditaires dans la progéniture ou porter atteinte aux fonctions ou capacités reproductrices (ACTA, 2006).

✚ Classification sur la base des effets sur l'environnement :

La directive 1999 /45/ CE du 31 mai 1999 instaure un classement environnemental des spécialités commerciales caractérisées par un symbole de danger (N). Cette classification

concerne l'environnement aquatique et non aquatique. Les spécialités commerciales pourront être affectées des phrases de risques de R50 à R 59 comme l'indique l'Annexe 1 (ACTA, 2005).

I.3. Production et utilisation des pesticides

Les PPS sont en majorité utilisés pour la protection et le traitement des cultures afin d'augmenter la production agricole. Avec le prodigieux essor de la chimie organique, la production mondiale de PPS a connu une croissance considérable depuis les années 50. Les pertes en rendements des productions agricoles peuvent représenter jusqu'à 48 % dans certaines parties du monde comme l'Afrique, l'Amérique du sud et l'Asie (Oerke and Dehn, 1997).

Les pertes estimatives de rendements (% en poids) pour les légumes sont de 39% en Afrique, 36% en Asie et 30% en Amérique du sud. En Algérie, On estime la consommation des pesticides à 6000 - 10000 tonnes par an. Les pesticides les plus employés sont les herbicides, les insecticides et les fongicides et cette utilisation se répartie différemment selon l'annexe 2.

(Moussaoui et al., 1999). La fabrication des pesticides a longtemps été assurée par des entités autonomes de gestion des PPS, telles que Asmidal et Moubidal, mais avec l'économie de marché actuelle, plusieurs entreprises se sont spécialisées dans l'importation des pesticides. Ainsi, environ 400 produits phytosanitaires sont homologués, dont une quarantaine sont largement utilisés par les agriculteurs (Bouziyani, 2007).

En Algérie, la loi n° 87-17 du 1^{er} août 1987 (journal officiel 1995), relative à la protection phytosanitaire, a instauré au départ les mécanismes permettant une utilisation efficace des pesticides. Cette loi régie les aspects relatifs à l'homologation, l'importation, la fabrication, la commercialisation, l'étiquetage, l'emballage et l'utilisation des pesticides. La décision ministérielle N° 817 du 11 octobre 2000 correspondant au règlement intérieur de la commission des PPS à usage agricole a pour objectif de fixer le règlement et les modalités de fonctionnement de la commission des PPS qui est assistée de deux comités:

- ✦ le comité d'évaluation biologique ou CEB.
- ✦ le comité d'étude de la toxicité ou CET (Index Phytosanitaire, 2003).

Selon le Cadastre National des déchets dangereux, il existe plus de 2.300 tonnes de pesticides périmés répartis sur 500 sites détenus majoritairement par les anciennes entreprises nationales et usines de PPS (Bouziyani, 2007).

Avant d'obtenir une autorisation de vente, les fabricants de produits phytosanitaires doivent fournir un dossier toxicologique très complet sur la substance active et sur la spécialité commerciale. Ce dossier donne des informations précises sur la toxicité (à court terme et à long terme) du produit ce qui permet d'apprécier le risque immédiat encouru ou celui lié à une utilisation répétée et de déduire les précautions à prendre en le manipulant. Le processus d'homologation est suivi par des experts qui après étude du dossier formulent un avis favorable ou un rejet de la demande de mise sur le marché. Souvent, l'avis favorable est assujéti de restrictions d'emploi et d'inscription de la substance sur la liste des substances et préparations dangereuses (Devez, 2004; ACTA, 2004).

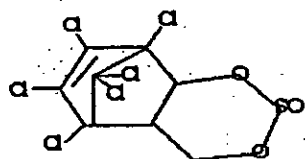
I.4. Propriétés physico-chimiques des pesticides

Les pesticides sont des composés qui présentent des structures chimiques moléculaires très diversifiées (Figure 1/a) et des propriétés physicochimiques variables. Le devenir et le potentiel de transfert des PPS peuvent être évalué à partir de quelques propriétés physico-chimiques :

- ↳ Le temps de demi-vie ou durée au bout de laquelle la moitié de la substance initialement introduite est dégradée. Cette propriété donne une indication sur le temps de persistance dans le sol, l'eau ou l'air (Calvet et al., 1996).
- ↳ La solubilité dans l'eau qui indique la tendance du produit à être entraîné sous sa forme dissoute.
- ↳ Le coefficient de partage octanol/eau rend compte de la tendance d'une molécule à s'accumuler dans les membranes biologiques des organismes vivants.
- ↳ Le coefficient de partage sol/eau donne une indication sur l'aptitude d'une molécule à être adsorbée ou désorbée sur la matière organique.
- ↳ La constante de Henry, elle rend compte de la volatilité d'une substance. (Calvet et al., 1996; Agritox, 2005).

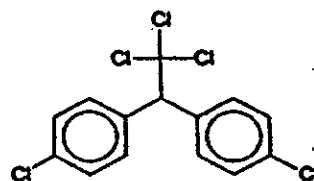
Les propriétés intrinsèques de la plupart des pesticides, à usage agricole ou autres, leur permettent une évaporation et une redissolution en milieu aqueux relativement facile dans les conditions de pH, de température et de pression normale (25°C, pH = 7, P = 1 bar). Dans les conditions environnementales, la température et l'humidité atmosphérique influent sur le devenir et la répartition des pesticides. La solubilité peut influencer la répartition gaz/particule. Les composés ayant une faible solubilité ont plus tendance à être déposés sous

Figure 1/a : Structure chimique de quelques pesticides.



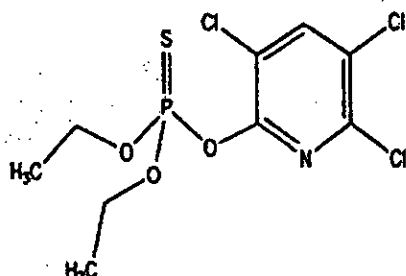
ENDOSULFAN

(C₉H₆Cl₆O₃S)



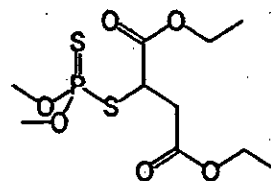
DDT

(C₁₄H₉Cl₅)



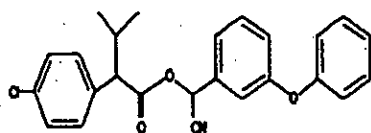
CHLORPYRIPHOS

(C₉H₁₁Cl₃NO₃PS)



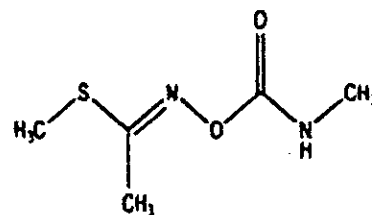
MALATHION

(C₁₀H₁₉O₆PS₂)



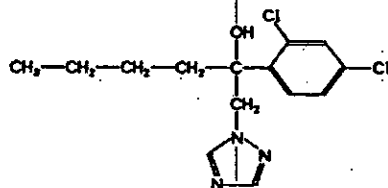
FENVALERATE

(C₂₅H₂₂ClNO₃)



METHOMYL

(C₅H₁₀N₂O₂S)



HEXACONAZOLE (C₁₄H₁₇Cl₂N₃O)

forme de dépôts secs. Ils seront éliminés dans l'atmosphère avant d'être biodégradé. Les composés très solubles sont facilement transportés par l'eau, car ils suivent son écoulement. Ils sont souvent peu adsorbés sur les sols et plus facilement biodégradables. Plus un produit sera volatil, moins grande sera son affinité pour le sol. (Majewski and Capel, 1995; Scheyer, 2002).

Les composés ayant une constante de Henry élevée restent préférentiellement sous forme gazeuse. A l'inverse, les composés ayant une constante de Henry faible sont préférentiellement sous forme particulaire et donc lessivés de manière plus efficace par les pluies (Bidleman, 1988 ; Sanusi et al., 1999 in Scheyer, 2002).

Les propriétés physico-chimiques des pesticides gouvernent leurs dispersions dans l'atmosphère, le sol et l'eau et influent donc sur leur devenir.

L.5 Devenir des pesticides

Au cours de l'épandage une part importante des PPS utilisée se disperse dans les trois compartiments environnementaux que sont l'eau, l'air et le sol comme le montre la figure 1 /b. Les mécanismes qui expliquent ce devenir peuvent se classer en trois types: rétention, dégradation et transfert (Colin, 2000).

L'impact des plantes sur la dégradation des pesticides reste mal étudié de nos jours. A l'intérieur des tissus des cultures, les PPS peuvent être dégradés sous l'action d'enzymes (Piutti et al., 1999). Cependant la persistance de certaines molécules dans ces cultures peut aussi être observée. En effet Franssisco et al. (1999) soulignaient la persistance du parathion et du méthylparathion dans certaines cultures maraîchères. La dégradation du propanil dans les plantes a été étudiée par Lamoureux et Frear (1979) qui notaient la présence de dichloroaniline et de certains de ces complexes avec les constituants organiques des plantes, parmi les métabolites du propanil. Dès que les pesticides sont introduits dans l'environnement, ils subissent une multitude d'actions qui peuvent être d'ordre physique, chimique, biologique ou physico-chimique (Calvet et al., 1980).

L.5.1 Transfert et volatilisation

Les pesticides se repartissent dans l'environnement avec de nombreux mécanismes d'échanges qui dépendent de divers facteurs: la nature physico-chimique du pesticide, les conditions climatiques, la pédologie, l'hydrogéologie du sol mais aussi des techniques de travail. La pollution de certains endroits de notre planète ne s'explique que par la volatilisation des PSS (Harner, 1997). La durée de vie des pesticides dans l'atmosphère

conditionne leur transport à des distances plus ou moins grandes. Elle est directement liée aux processus d'élimination de l'atmosphère qui sont les dépôts secs et humides ainsi que les dégradations (photo) chimiques. (Van Pul et al., 1998).

Les pesticides entrent dans l'atmosphère par deux mécanismes principaux qui sont la dérive au moment des applications sous l'effet du vent et de la chaleur, et la volatilisation à partir des sols traités (Taylor et al., 1976 ; Sauret, 2002). La volatilisation peut survenir à la surface des plantes et/ou par érosion éolienne sous forme adsorbée sur les poussières de sols traités. Selon les propriétés de la molécule, l'état du sol et les conditions climatiques, la volatilisation peut se poursuivre pendant plusieurs jours, semaines ou mois (Glotfelty et al., 1984; Grass et al., 1994; Bedos et al., 2002; Scheyer, 2005).

La dérive au moment de l'épandage dépend fortement de la méthode d'application du pesticide sur les cultures à traiter ainsi que des conditions météorologiques. On constate qu'une partie des solutions de pesticides appliquées sur les cultures (jusqu'à 50%) au moment de l'épandage n'atteignent pas les surfaces ciblées (Ware et al., 1969; Cross et al., 2001). Siebers et al.(1993) ont comparé la volatilisation du lindane d'un sol et d'une plantation de betteraves sucrières. La volatilisation depuis les feuilles des plantes est nettement plus importante qu'à partir du sol. Différentes hypothèses ont été émises afin d'expliquer ce phénomène :

- Les turbulences autour et à l'intérieur des feuilles des plantes sont plus importantes qu'au niveau du sol.
- Les interactions feuilles/pesticides et sol/pesticides sont différentes : l'adsorption sur les particules du sol serait plus forte.

Les pesticides peuvent aussi être entraînés par le ruissellement de l'eau de pluie dans les eaux des rivières, et ensuite se volatiliser dans l'atmosphère. Les PPS se déplacent selon plusieurs phénomènes de transport sur des distances et avec des vitesses variables selon la structure du sol et son régime hydrodynamique. Il en résulte une dispersion, qui permet leur absorption par des organismes vivants mais qui peut aussi les amener loin de l'endroit où ils ont été appliqués, dans les eaux superficielles et les eaux souterraines. En plus des conditions climatiques, la topographie et la nature du sol ont une influence considérable sur les mouvements de l'eau et le transport des pesticides (Irace-Guigand et al., 2004).

I.5.2. Dégradation biotique et abiotique

La dégradation des pesticides résulte de l'action du milieu naturel sur la matière active. C'est un processus qui modifie la composition et la structure des PPS par transformations chimiques pouvant aboutir à leur minéralisation. Les molécules intermédiaires ne sont pas obligatoirement moins polluantes et moins toxiques que la molécule initiale. Les transformations chimiques responsables de la dégradation sont de natures biotique et abiotique (Calvet, 2005).

Certains pesticides peuvent être perdus par une dégradation à travers l'action de la pluie par hydrolyse, ou par une destruction enzymatique dans les tissus des plantes cultivées (Martinez et al., 1998).

I.5.2.1. La dégradation biotique

Le sol offre de grandes potentialités de dégradation grâce à sa richesse en populations microbiennes capables de dégrader ces molécules xénobiotiques. Les microorganismes agissent par divers mécanismes conduisant généralement à la modification de la composition et de la structure chimique des pesticides. Parfois, pour obtenir la minéralisation, il faut l'intervention de plusieurs espèces microbiennes qui agissent à des moments différents. Les conditions du sol (pH, température, ensoleillement, aération et humidité) peuvent influencer les mécanismes de biodégradation des pesticides (Bollag and Liu, 1990; Fournier, 1996; Mellick et al., 1999).

Il existe divers mécanismes microbiens qui impliquent la dégradation des pesticides et qui résultent de transformations chimiques dues à des systèmes enzymatiques. La dégradation biotique a lieu dans les milieux naturels comme les sols, les sédiments et les eaux mais elle peut aussi se produire dans les organismes végétaux et animaux. Dans les sols, les algues, les champignons, les protozoaires et les bactéries y sont impliqués. Les microorganismes qui dégradent les pesticides sont en majorité des bactéries et des champignons (Calvet, 2005).

I.5.2.2. La dégradation abiotique

Elle s'effectue sur le sol sous l'effet des rayons solaires (réactions photochimiques) ou par des réactions d'hydrolyse sous l'effet de matières organiques ou d'argiles. Les transformations abiotiques comprennent les réactions d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse et les photoréactions (Calvet et al., 1980).

⬇ La photodécomposition :

La photochimie atmosphérique est une voie efficace d'élimination des produits phytosanitaires car elle transforme les composés chimiques en molécules de plus petit poids moléculaire. Les polluants peuvent être ainsi partiellement ou complètement dégradés. Les réactions photochimiques englobent différents types de réactions telles que les oxydations, les hydroxylations, les polymérisations et les déchlorinations (Larson and Weber, 1994). Les pesticides apportés au sol sont adsorbés sur les constituants minéraux et organiques et peuvent être exposés à sa surface immédiatement après leur application. Ils peuvent subir des transformations photochimiques et il en résulte des modifications de leur structure et de leurs propriétés (Wolfe, 1990).

⬇ L'hydrolyse :

Les réactions d'hydrolyse sont le résultat soit de dégradation par les matières organiques, soit de dégradation par les argiles grâce aux propriétés catalytiques que peut avoir le sol. L'état d'hydratation des minéraux argileux a une grande influence sur les réactions d'hydrolyse. La réaction abiotique d'hydrolyse est sous l'influence de plusieurs facteurs dont le pH est la caractéristique la plus importante (Wolfe et al., 1989; Guimont, 2005).

Connaître le devenir des produits phytosanitaires après leur épandage en zone agricole est une nécessité car la pollution engendrée par ces matières actives peut avoir des conséquences graves sur l'environnement et sur la santé des êtres vivants. En général les produits de dégradation sont moins toxiques que leurs composés parents sauf pour certaines exceptions (Guillard et al., 2003; Zamy et al., 2004)

I.6. Mode d'action des pesticides

I.6.1. Les herbicides

Les herbicides ont deux types de comportement vis-à-vis des végétaux. Les uns demeurent sur les organes traités (feuilles, tiges du végétal), il s'agit d'herbicides de contact. D'autres se déplacent à l'intérieur de la plante soit par voie xylémienne, soit par le phloème, ce sont les herbicides systémiques. Les herbicides sont destinés à empêcher l'installation d'espèces végétales concurrentes dans les champs de culture et pénètrent dans la plante par ses racines (Séverin et al., 1991). Ce seront des pesticides dits de prélevée quand ils sont épandus avant la levée des adventices. Ces substances actives ont alors une action antigerminative et agissent un certain temps au travers de leur persistance dans le sol ; ils ont une action résiduaire. L'autre groupe est constitué d'herbicides dits de post levée qui agissent par contact après la levée des adventices. Il est à noter que certaines substances actives agissent à la fois par contact et de manière résiduaire (Thiollet-Scholtus, 2004).

Les principaux processus métaboliques perturbés par les herbicides chez les organismes chlorophylliens sont variés. Ils peuvent provoquer des blocages de la photosynthèse, de la division cellulaire ou une inhibition de la biosynthèse des acides aminés et des protéines. Les herbicides sont parfois des inhibiteurs de la synthèse de l'acide folique et des désorganiseurs du fuseau achromatique. (Caux et al., 1996; Nyström and Blanck, 1998; Roberts et al., 1998).

I.6.2. Les insecticides

Les insecticides, quand à eux agissent principalement par perturbation de la transmission de l'influx nerveux ou par inhibition de l'acétylcholinestérase. Les insectes absorbent les produits toxiques par contact, inhalation ou ingestion. Les insecticides agissent en divers points et leurs modes d'action sont divers :

‡ Action sur le système nerveux.

Les carbamates et les organophosphorés ont une action sur la synapse et les neuromédiateurs ; les pyréthrinoïdes agissent sur la transmission axonale.

‡ Action sur la respiration ; certains pesticides provoquent une inhibition de la phosphorylation oxydative dans la mitochondrie (Calvet et al., 2005).

‡ Les insecticides tuent les insectes en empêchant le déroulement normal d'une des fonctions essentielles de leur cycle de vie telle que l'éclosion des œufs (Roberts et al., 1998).

I.6.3. Les fongicides

Les fongicides s'attaquent aux spores, bloquent les divisions cellulaires des champignons en agissant soit par action directe sur l'organisme visé en troublant son métabolisme (respiration, biosynthèse des acides nucléiques, des stérols ou des protéines) ou sa physiologie (reproduction), soit après transformation en produits cytotoxiques par la plante traitée (Flogeac, 2004). Les observations faites au cours de l'expérimentation animale, font régulièrement état de l'altération de différentes fonctions physiologiques par des fongicides de la plupart des classes commercialisées. Les symptômes sont multiples, avec déficience leucocytaire, colique, oedème, ataxie, affections cutanées, déficience immunitaire accompagnée de prolifération de germes opportunistes et infections nasales hémorragiques, anorexie, anémie, thrombocytopénie, lésion du foie et de la rate (Bounias, 1999).

II. Toxicité et impacts des pesticides

II.1. Toxicité des pesticides

Les personnes les plus fréquemment victimes d'intoxications aiguës par les pesticides sont les agriculteurs qui manipulent et appliquent ces pesticides sur leurs cultures. Les troubles aigus dus aux pesticides frappent les muqueuses et la peau (40 % des cas étudiés), le système digestif (34 % des cas), le système respiratoire (20 %), le reste de l'organisme (24%). Les jeunes enfants sont aussi très fréquemment victimes d'empoisonnement par les pesticides, habituellement suite à des ingestions accidentelles ou à des atteintes dermatologiques. Les pesticides organophosphorés et les carbamates sont à l'origine des cas d'empoisonnements les plus fréquents (Houeto et al., 1993).

II.1.1. Toxicité des organochlorés

Ce sont les pesticides les plus anciens (DDT, lindane, endosulfan, aldrine, heptachlore...), les plus persistants et les plus toxiques. Ils sont bioaccumulables et entravent la capacité de reproduction et de développement. Ce sont des dépresseurs des systèmes nerveux, endocrinien et immunitaire. Ils ont une action inhibitrice de l'acétylcholinestérase (El Amil, 1998). Les effets de ces composés sont étudiés sur des cibles très différentes. Le dicofol altère le métabolisme lipidique des crevettes, et inhibe la succinate déshydrogénase et la cytochrome C oxydase tandis que le méthoxychlor provoque des altérations de l'anatomie ovarienne (Martinez et al., 1991). Le DDT, pesticide organochloré, est une substance mimétique des oestrogènes, susceptible de réagir avec les récepteurs de ces hormones et d'induire en conséquence des effets de type œstrogénique (Soto et al., 1994).

II.1.2. Toxicité des organophosphorés

Ils agissent par accumulation de l'acétylcholine résultant de l'inhibition de l'acétylcholinestérase ; ce sont des pesticides de toxicités variables (Lu, 1992). Un certain nombre d'investigations neurochimiques sur les troubles liés à l'exposition aux insecticides organophosphorés montrent que ces substances affectent directement le système de neurotransmission synaptique de l'acétylcholine. L'hypothèse impliquant cet effet dans la physiologie de la dépression ait avancée. D'autres d'études se sont intéressées au rôle d'un autre neurotransmetteur pouvant mener l'individu à des cadres dépressifs importants, soit la sérotonine (London et al., 2005).

L'intoxication aiguë provoquée par ces neurotoxiques inhibiteurs des cholinestérases est grave et peut engager le pronostic vital. La diminution de l'activité des cholinestérases permet de confirmer le diagnostic d'intoxication aux organophosphorés, d'abord évoqué par le contexte clinique du patient. La mesure de l'activité des acétylcholinestérases est utilisée en routine, pour le suivi biologique de personnes exposés de façon chronique à des phytosanitaires organophosphorés (Cardon et al., 2005).

II.1.3. Toxicité des carbamates

Ils agissent aussi en inhibant l'acétylcholinestérase, mais leurs effets sur l'enzyme sont beaucoup plus facilement réversibles que ceux des organophosphorés. Parmi les insecticides de cette famille on peut citer le méthomyl, le carbaryl, le carbofuran, l'aldicarbe...qui en terme de toxicité aiguë sont moins dangereux que les organophosphorés (Lu, 1992). Les carbamates sont des inhibiteurs de l'activité acétyl-cholinestérasique qui se distinguent des organophosphorés par le caractère réversible du mécanisme moléculaire. Cette action est corrélée à l'inhibition de la transmission de l'influx nerveux. D'autres mécanismes affectant le métabolisme protéique avec une importante protéolyse sont observée chez les amphibiens, ou l'intestin est le plus affecté, suivi par les muscles, le foie et les reins (Bounias, 1999).

II.1.4 Les pyréthroïdes

Les pyréthroïdes sont spécifiques à la cible et ont une action plus sélective que les organochlorés et les carbamates. Ils ont une toxicité aiguë faible pour les mammifères, mais s'avèrent allergisants pour certains individus sensibles. Les pyréthroïdes de synthèse sont les pesticides les plus récents et sont facilement dégradables dans la nature (Minaud and Pelossier, 1979 in El Amil, 1998). Les pyréthroïdes perturbent la perméabilité des membranes nerveuses. Ils semblent agir conjointement sur les systèmes nerveux central et périphérique. Une perte de la coordination des mouvements, des convulsions et une paralysie totale sont les principaux symptômes observés (Soderlund and Bloomquist, 1989; Valles and Koehler, 1998).

Les pesticides peuvent être à l'origine d'intoxications aiguës et /ou chroniques dont les effets et les symptômes cliniques sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Effets toxiques et symptômes des différentes classes de pesticides

Classe	Nature des effets toxiques	Intoxication aiguë	Intoxication chronique
Organochloré	Atteinte du système nerveux central (interférence avec la transmission des impulsions nerveuses). Une partie importante de la dose absorbée peut être accumulée dans les tissus adipeux.	Légers : Étourdissement, nausées, vomissements, céphalées, désorientation, perturbations de l'équilibre. Modérés À Sévères : Hyperexcitabilité, anxiété, faiblesses musculaires, incoordination, tremblements, convulsions, coma, arrêt respiratoire.	Des altérations de l'activité électrique du cerveau et des altérations cellulaires au niveau du foie et des reins sont possibles. Certains de ces produits ont induit des cancers chez l'animal.
Organophosphoré et Carbamate	Inhibition irréversible des cholinestérases. Une toxicité additive importante est possible avec les organophosphorés Une neuropathie retardée a été observée avec certains organophosphorés. Avec les insecticides carbamates, l'inhibition des cholinestérases est plus facilement réversible et les effets sont généralement moins importants.	Légers : Céphalées, étourdissements, transpiration, larmolements, salivation, vision trouble, des muscles Modérés : Douleurs abdominales, nausées, vomissements, diarrhée, hypersécrétions bronchiques, bradycardie ou tachycardie, fasciculations musculaires, tremblements, faiblesse et fatigue. Sévères : Myosis intense, transpiration, incontinence, confusion, œdème pulmonaire, respiration difficile, cyanose, défaillance cardiorespiratoire, convulsions, perte de conscience et coma.	L'exposition répétée aux organophosphorés peut avoir un effet cumulatif. L'exposition chronique aux OP a parfois été associée à des atteintes du système nerveux central ou neurophysiologiques La possibilité de problèmes hépatiques, rénaux, immunologiques, cardiovasculaires, endocriniens, respiratoires, hématologiques, gastro-intestinaux. L'apparition de certaines formes de cancer a aussi été associée à l'utilisation des OP
Pyréthroïde	Faible toxicité systémique. Irritations cutanées et oculaires. Réactions allergiques possibles.	Légers : irritations et sensations temporaires de brûlures lors de contact Cutané ou oculaire. Modéré à sévères (ingestion de fortes doses) : salivation douleurs épigastriques, nausées, vomissements, céphalées.	Les pyréthrines naturelles sont parfois associés à des réactions allergiques.

(Samuel and Saint-Laurent, 2001).

II.2 Impacts des pesticides

Xénobiotiques potentiellement toxiques, les pesticides sont des polluants dont la toxicité vis-à-vis des êtres vivants et de l'environnement est de mieux en mieux reconnue. L'homme et les animaux en général, absorbent les pesticides et leurs produits dérivés *via* la nourriture, l'eau, l'air respiré ou par contact avec la peau ou les cuticules (El Amil, 1998).

L'utilisation extensive de pesticides expose les populations à un risque élevé de contamination par ces substances. De multiples exemples de perturbation de l'équilibre dans le monde animal illustrent et confirment leur impact. Les pesticides en général, et les organochlorés en particulier, par leurs propriétés de dérégulateurs endocriniens, représentent les promoteurs potentiels de diverses pathologies chez les êtres vivants. L'accumulation de résidus de pesticides organochlorés dans les tissus adipeux initialise les maladies cancéreuses (Yang, 1986 in El Amil 1998; Charlier and Plomteux, 2002).

II.2.1. Impact des pesticides sur l'homme

Les personnes les plus exposées aux pesticides sont les travailleurs de l'industrie chimique et les agriculteurs. L'exposition aux produits phytosanitaires peut occasionner deux types de danger sur la santé de l'homme à savoir des effets aigus à court terme ou chroniques à long terme (Gupta, 2004). Les effets aigus des pesticides sont relativement bien connus (brûlures au niveau des yeux, lésions cutanées, effets neurologiques), en revanche en raison notamment des expositions multiples et de l'association de plusieurs produits, les effets chroniques sont mal définis. Certains pesticides sont suspectés de favoriser le développement de certaines pathologies et les résultats de l'étude de leur impact sont majoritairement issus d'observations rapportées en milieu professionnel (Bouvier, 2005).

II.2.1.1. Cancérogénicité

Baldi et al. ont fait le point sur les études épidémiologiques et sur les effets des pesticides sur la santé en retraçant l'évolution des connaissances et des hypothèses qui concourent à établir un lien entre pesticides et cancers. Selon ces auteurs, les premiers travaux sont issus du constat d'une différence de fréquence de mortalité par cancer entre agriculteurs et les autres catégories professionnelles pour un certain nombre de localisations tumorales. En effet, certains types de cancers augmentent rapidement chez les personnes exposées. (Baldi et al., 1998).

Parmi ces pathologies les auteurs retiennent :

- ✚ Les lymphomes malins ont été largement étudiés tant par l'analyse des certificats de décès que par des études cas témoins.
- ✚ Parallèlement les leucémies, les myélomes multiples, les cancers du tissu conjonctif ont fait l'objet de travaux aux Etats –Unis et en Nouvelle-Zélande ; d'autres localisations cancéreuses ont été étudiées : cerveau, poumon, vessie, prostate, testicule, ovaires, sein, foie et tube digestif. Les résultats n'apparaissent pas comme véritablement concordants (Baldi et al., 1998).

D'autres études épidémiologiques démontrent également que l'exposition environnementale aux pesticides tend à augmenter le risque de développer certains cancers. Ainsi, les dérivés de l'acide chlorophénoxyacétique ont été associés à un risque accru de Lymphome Non Hodgkinien parmi des résidents de zones de culture du riz en Italie (Fontana et al., 1998). Un surcroît de cancers de la thyroïde a été observé dans une population exposée à des mélanges de pesticides organochlorés contenant de forts taux d'hexachlorobenzène (Grimalt et al., 1994). Une étude écotoxicologique conduite aux USA dans une région fortement contaminée par les triazines et les organochlorés montre une augmentation significative du risque de cancer du sein (Keetles et al., 1997).

Le rôle des pesticides dans la survenue des cancers de l'enfant fait aussi l'objet d'un nombre croissant d'études. L'exposition aux pesticides durant la période prénatale a été associée aux leucémies et aux tumeurs cérébrales de l'enfant (Pogodine and Preston, 1997). Zahm et Ward appuient le rôle possible des pesticides dans différents types de leucémies en analysant les études parues entre 1978 et 1996. La plupart d'entre elles rapportent une élévation faible mais significative du risque pour les enfants exposés avant et après la conception et dont les parents ont utilisé des pesticides soit professionnellement, soit pour leur usage privé à la maison et au jardin (Zahm and Ward, 1998).

II.2.1.2. Neurotoxicité

Les effets aigus neurotoxiques des PPS sont bien connus. La plupart des pesticides et notamment les organochlorés et les carbamates peuvent être toxiques pour le système nerveux dans le cadre d'expositions chroniques à faibles doses. Parmi les effets neurotoxiques retardés qui pourrait être liés à l'utilisation de pesticides figurent notamment les troubles neuropsychologiques et certains pathologiques neurodégénératives comme la maladie de Parkinson (Wang et al., 1994; Liu et al., 2003).

L'exposition aux pesticides semble également être liée à un risque de développer la maladie d'Alzheimer. Ainsi une étude française montre que, chez des agriculteurs, hommes utilisant des pesticides, le risque de développer la maladie de Parkinson était multiplié par 5.6 et celui de développer la maladie d'Alzheimer multiplié par 2.4 par rapport à des groupes non exposés à des pesticides. En 2003 Baldi et al. ont réalisé en Gironde une étude auprès de 1507 personnes exposés professionnellement aux PPS et qui sont âgées de 65 ans et plus. Ils ont mis en évidence un risque augmenté de développer la maladie de Parkinson et la maladie d'Alzheimer chez ces sujets (Baldi et al., 2003).

D'autres travaux montrent que les effets neurocognitifs des pesticides organophosphorés sur les populations exposées professionnellement sont les troubles de la mémoire, l'anxiété, l'irritabilité et la dépression (Jamal, 1997). Une étude épidémiologique abordant la question des troubles neuropsychiatriques en rapport avec l'exposition aux insecticides organophosphorés au Brésil est celle présentée par Salvi et al. en 2003 :

- ♣ Dans cette étude, on réalise une évaluation clinique et neuropsychiatrique de 37 agriculteurs travaillant dans la culture du tabac. Ces travailleurs avaient été exposés aux organophosphorés pendant une période de trois mois, et ont été réévalués trois mois après l'arrêt de l'exposition. Le but principal de l'enquête était donc d'évaluer les symptômes cliniques dans ce groupe de travailleurs agricoles chroniquement exposés aux insecticides organophosphorés (Salvi et al., 2003).
- ♣ Les symptômes les plus fréquents observés lors de l'examen clinique ont été fatigue, mal de tête, hypertension, diarrhées avec douleur abdominale et dermatite. Le nombre de diagnostics psychiatriques (36 parmi 37 individus) durant l'exposition aux organophosphorés a été plus élevé qu'attendu, particulièrement pour les désordres d'anxiété et dépression. Les auteurs suggèrent que les individus exposés à de tels toxiques peuvent aussi avoir des symptômes extrapyramidaux permanents, tels que des tremblements et de l'instabilité posturale (Salvi et al., 2003).

Enfin, une autre étude encore plus récente présente de nombreuses évidences indiquant que l'exposition aux organophosphorés peut en effet avoir une relation causale avec des taux élevés de suicide (London et al., 2005). La possibilité d'un lien de causalité biologiquement et

toxicologiquement plausible entre l'exposition aux pesticides et la survenue de troubles de l'humeur menant les agriculteurs ainsi que leur entourage à des pensées et comportements suicidaires, soulève de profondes questions au niveau des services de protection de la santé (Passos, 2006).

II.2.1.3. Reprotoxicité

✦ Effets sur la fertilité

Les travaux de Rupa et al. ont permis d'observer chez 1016 couples, dont les époux utilisaient des pesticides dans les champs de coton en Inde, une augmentation du risque d'avortement spontané chez les épouses. Une diminution significative de la fertilité masculine avait été également observée ainsi que divers autres désordres tels que la mortinatalité et les anomalies congénitales. Les pesticides utilisés étaient des organochlorés (DDT, lindane), des organophosphorés et des pyréthroïdes (Rupa et al., 1993).

Multigner et Oliva ont étudié l'impact des pesticides sur une population de 225 Argentins issus d'une des régions agricoles où les pesticides sont fortement utilisés et qui avaient consulté pour un problème d'infertilité entre 1995 et 1998. Ces scientifiques ont cherché s'il existait une relation entre l'exposition à certains agents environnementaux dont des pesticides et ces situations d'infertilité. Les résultats montrent que l'exposition aux PPS est associée à des concentrations en spermatozoïdes bien en dessous de la limite de la fertilité (Multigner and Oliva, 2001). Certains pesticides et leurs sous-produits ont été identifiés en tant qu'agents susceptibles de porter atteinte au processus de fertilité masculine, via une toxicité testiculaire (Sanchez-Pena et al., 2004)

D'autres recherches relatives à l'impact des pesticides sur les femmes ont montré que l'exposition aux PPS est un facteur de risque d'infertilité notable. Ces travaux ont montré que dans une population de femmes ayant des problèmes d'infertilité, l'utilisation et la préparation de pesticides et plus particulièrement d'herbicide représente un facteur de risque d'infertilité important (Greenlee et al., 2003).

✦ Effets sur le développement

Beaucoup d'études animales et humaines démontrent que les pesticides peuvent traverser la barrière placentaire et être transférés au fœtus durant la grossesse. Ainsi les expositions maternelles pré ou post-conceptionnelles aux PPS sont fortement suspectées

d'être à l'origine d'effets délétères sur le développement embryonnaire ou de certains troubles du développement fœtal (Baldi et al., 1998). Par ailleurs la plupart des études trouvent des associations entre l'exposition aux pesticides en général, et le risque d'avortement spontané. L'exposition du fœtus aux pesticides à certaines périodes de la grossesse peut conduire à un avortement spontané, à des retards de croissance ou à des handicaps à la naissance (Arbuckle and Sever, 1998).

Une étude conduite en Californie montre que la mort du fœtus due à une anomalie congénitale est plus fréquente chez les mères qui vivent pendant leur grossesse proche d'une zone où l'on a pulvérisé des pesticides. La mort du fœtus due à une anomalie congénitale est plus fréquente encore si l'exposition de la mère aux pulvérisations de pesticides a eu lieu entre la 3ème et la 7ème semaine de grossesse (Bell et al., 2001). D'autres travaux de recherche ont montré que chez les femmes exposées aux PPS, le risque de mortalité intra-utérine augmentait et que la croissance fœtale diminuait (Levarion-Carillo et al., 2004).

II.2.1.4. Effets perturbateurs endocriniens

Arbuckle et al. en 1998 ont montré que le risque d'avortement spontané et de prématurité était plus grand dans les familles chez lesquelles le père avait manipulé certains pesticides. Ce risque était 1,9 fois supérieur si le père avait manipulé des thiocarbamates. Le risque d'accouchement prématuré était de 1,7 à 2,4 fois plus élevé si le père est exposé à des pesticides comme l'atrazine, le glyphosate et les organophosphorés (Arbuckle et al., 1998).

L'effet des pesticides persistants notamment le DDT et ses métabolites sont fortement suspectés d'altérer la reproduction. Les organochlorés peuvent être responsables de perturbations hormonales et provoquer une oligospermie. En effet une baisse de fertilité a été observée chez les ouvriers exposés à cette substance et des propriétés anti-androgéniques ou augmentation du taux de FSH ont également été constatées chez des professionnels formulant ce produit (INRS, 2002).

L'exposition du fœtus à des perturbateurs endocriniens par certains pesticides est même soupçonnée de modifier le sexe de l'enfant à naître. Des chercheurs se sont aperçus que la proportion de bébés mâles, par rapport à l'ensemble des nouveaux-nés, était en train de décliner doucement depuis 20 ans dans de nombreux pays industrialisés ou en voie

d'industrialisation. Ces équipes de scientifiques pensent que ce changement est causé par l'exposition du fœtus à toute une série de produits chimiques tels que certains pesticides suspectés d'être perturbateurs endocriniens. Entre la 6ème et la 9ème semaine de grossesse l'embryon mâle poursuit sa différenciation sexuelle, sous l'influence des hormones sécrétées par les gonades. Si une substance étrangère à l'embryon vient perturber ce processus hormonal à ce stade, la transformation peut être arrêtée et un bébé femelle peut naître. (Davis et al., 1998).

II.2.1.5. Immunotoxicité

Au cours d'une étude visant à déceler les effets des pesticides sur le système immunitaire, une équipe de chercheurs a trouvé une augmentation de certains types lymphocytes chez les sujets exposés au chlorpyrifos ainsi que la présence d'auto-anticorps (Thrasher et al., 1993). Si les épidémiologistes se sont souvent intéressés à des maladies comme le cancer et les problèmes de reproduction, en relation avec l'exposition aux pesticides, les effets destructeurs de ces substances sur le système immunitaire sont encore principalement étudiés sur des animaux de laboratoires ou des cultures de cellules. Les résultats de la majorité des études expérimentales ont mis en évidence des effets immunosuppresseurs des pesticides étudiés (Barnett and Rodgers, 1994).

Voccia et al. rapportent une augmentation de l'incidence des infections respiratoires chroniques et des inflammations cutanées chez les sujets exposés au pentachlorophénol ainsi qu'une fréquence significative des infections du tractus respiratoires supérieures chez les travailleurs exposés aux organophosphorés (Voccia et al., 1999). Au Québec, des chercheurs ont trouvé que des bébés nourris au sein qui ont accumulé une quantité d'organochlorés dans leur organisme développaient 10 à 15 fois plus d'otites que les autres enfants (Dewailly et al., 2000). En évaluant l'impact des pesticides un groupe de scientifiques a montré une relation significative entre l'exposition aux pesticides notamment aux herbicides de façon précoce et la survenue de l'asthme durant la première année de vie (Salam et al., 2004).

Diverses études expérimentales animales montrent l'effet de certains pesticides sur l'altération structurale ou fonctionnelle du système immunitaire. Cependant, les concentrations testées sur l'animal sont très supérieures à celles auxquelles l'homme est exposé ce qui pose le problème de l'extrapolation à l'homme.

II.2.2. Impact des pesticides sur l'environnement

Bien que la plupart des traitements soient appliqués sur les parties aériennes des plantes, une bonne partie du produit atteint toujours le sol. Les pesticides présents sur les plantes ou absorbés sur les particules du sol, peuvent rejoindre les écosystèmes aquatiques par l'intermédiaire des phénomènes de ruissellement et par conséquent impliquer une pollution des eaux des nappes phréatiques. Les propriétés phytotoxiques des pesticides peuvent briser la chaîne trophique et perturber l'équilibre des écosystèmes (Paris-Palacios et al., 2001).

Nombreuses sont les études qui ont montré que sous l'influence de résidus de pesticides présents dans l'environnement, les capacités de reproduction sont affectées pour les espèces animales les plus exposées. De nombreux pesticides, particulièrement les organochlorés, perturbent la fonction endocrinienne et provoquent des anomalies physiologiques qui seront à l'origine de diverses pathologies (Soto et al., 1994).

II.2.2.1. Impact des pesticides sur les communautés benthiques

Les PPS parvenant au sol touchent les bactéries, les champignons, les algues, les vers de terre et les insectes qui s'y trouvent. Les processus de dégradations annulés auront un effet nocif sur la fertilité du sol. En effet les vers de terre sont des agents actifs de la fertilité du sol et leur atteinte par les pesticides aura un impact négatif sur le sol. L'utilisation des pesticides influe sur l'effectif des insectes prédateurs et pollinisateurs (Heimbach, 1997).

Une étude réalisée dans le ruisseau Saint-Georges avait comme objectif d'évaluer l'impact de la pollution agricole sur les organismes benthiques de ce cours d'eau situé en milieu rural sans source de pollution industrielle. Selon ces auteurs la présence de pesticides impose un stress indéniables aux communautés benthiques. L'atrazine aux concentrations de 1 à 5 µg/l observées dans le ruisseau, peut réduire la croissance des algues vertes, inhiber partiellement la photosynthèse du phytoplancton, réduire la productivité primaire, la production d'oxygène dissous et la respiration des communautés aquatiques (Richard and Giroux, 2004).

II.2.2.2. Impact sur les poissons

La faune des milieux aquatiques n'est pas non plus épargnée. Il est reconnu que certains organochlorés sont responsables d'altérations de la reproduction, notamment au travers de la perte ou de l'altération des caractères sexuels mâles chez les poissons et les reptiles. De nombreux travaux ont signalé des anomalies au niveau de l'axe hypothalamo-

hypophyso-gonadique chez les poissons exposés aux pesticides. La synthèse des hormones thyroïdiennes et/ou la capacité de produire des gamètes viables a diminuée après exposition au malathion (Singh, 1987). Des mortalités élevées de poissons ont été rapportées dans des élevages situés à proximité des zones d'épandage d'organophosphorés et de carbamates. En 1991, la dispersion aérienne de fenitrothion dans le but de provoquer la démoustication en Languedoc a été à l'origine de la perte de plusieurs tonnes de crevettes Japonaises. L'utilisation de trichlorfon et de dichlorvos comme antiparasitaires dans des fermes d'élevages de saumons a provoqué des épisodes de mortalité importante (Horsberg et al., 1989).

Le chevalier cuivré (*Moxostoma hubbsi*) est un poisson exclusif au Québec et pour lequel la rivière Richelieu est le seul cours d'eau où des activités de reproduction ont été confirmées. En 1999, le chevalier cuivré a été désigné comme une espèce menacée ou vulnérable. Au niveau de l'impact des pesticides, Gendron et Branchaud ont montré que la présence épisodique de pesticides dans l'eau, au cours des derniers stades de maturation et de libération des gamètes pourrait contribuer aux difficultés de reproduction du chevalier cuivré (Gendron and Branchaud, 1997). Un échantillonnage des pesticides dans la rivière Richelieu réalisé en 1998 et 1999 a révélé qu'une dizaine de pesticides étaient détectés dans le cours principal de cette rivière durant la période de fraie du chevalier cuivré (Giroux, 2000).

L'étude réalisée dans le ruisseau Saint-Georges par Richard et Giroux en 2004, avait aussi pour objectif d'évaluer l'impact de la pollution agricole sur les organismes piscicoles de ce cours d'eau. Des analyses d'échantillons d'eau ont démontré la présence de 17 pesticides dans le ruisseau Saint Georges (15 herbicides, 1 insecticide et 1 fongicide). Chez les poissons, cette étude visait aussi à noter la présence de parasites et d'anomalies externes de type DELT (déformation, érosion des nageoires, lésion et tumeur). L'occurrence élevée des anomalies de type DELT, en particulier l'érosion des nageoires, n'a été signalée que dans les sites fortement contaminés par les pesticides ou situés à proximité des zones d'application (Richard and Giroux, 2004).

Beaucoup d'études sur terrain ont conclu à l'existence d'un lien possible entre la présence de pesticides dans l'eau et certains effets pathologiques sur les poissons. Les pesticides à l'origine de ces anomalies seraient les pyréthrinoides, l'endosulfan, le chlorpyrifos, le parathion-éthyl et la fenvalérate (Aubertot et al., 2005).

II.2.2.3. Impact sur les amphibiens

Une étude québécoise réalisée sur des sites exposés aux pesticides dans la Saint-Laurent a étudié l'incidence de malformations chez quatre espèces d'amphibiens. Dans cette étude, le taux de malformation atteignait 12 % en milieu agricole. Les auteurs ont émis l'hypothèse que ces malformations pourraient être attribuables à des facteurs environnementaux dont, les pesticides (Ouellet et al., 1997). Une autre étude québécoise menée en milieu naturel a noté une augmentation significative d'ADN anormal chez les grenouilles vertes (*Rana clamitans*) analysées dans des zones en production de maïs traités aux pesticides comparativement à des sites contrôles (Lowcock et al., 1997).

Une recherche menée par le Centre Saint-Laurent d'Environnement Canada, vise à déterminer si les pesticides utilisés en milieu agricole dans la vallée du Saint-Laurent affaiblissent le système immunitaire des amphibiens et, de ce fait, les rendent plus vulnérables aux agents pathogènes :

✚ Les essais ont porté sur l'exposition de la grenouille à un mélange de pesticides contenant de l'atrazine, de l'aldicarbe, de la dieldrine, de l'endosulfan et du lindane. En laboratoire, après avoir été exposées aux pesticides, les grenouilles ont été soumises à un test d'infection par un nématode parasite, *Rhabdias ranae*.

✚ Les résultats montrent que chez les grenouilles exposées aux concentrations les plus élevées de pesticides, les parasites parviennent à s'établir plus rapidement et en plus grand nombre dans les poumons. (Centre Saint-Laurent, 2005).

II.2.2.4. Impact sur les oiseaux

Les pesticides organochlorés (DDT, DDE) entraînent des perturbations d'ordre métabolique chez certaines espèces d'oiseaux, notamment le faucon pèlerin en Grande Bretagne et les oiseaux piscivores des grands lacs nord Américains où l'on a constaté au cours des années 1960 que leur reproduction était menacée et qu'une des manifestations les plus évidentes des perturbations observées était le taux élevé de malformations (Hays et al., 1972).

Les échecs de reproduction des oiseaux contaminés par les insecticides organochlorés ont plusieurs causes. La première tient à une diminution de la fécondité, les femelles contaminées pondant moins d'oeufs tandis que les mâles présentent des déficiences de spermatogenèse. En outre les oeufs pondus par les femelles contaminées présentent une coquille peu ou pas calcifiée dans les cas extrêmes de sorte que ces oeufs sont écrasés par les adultes pendant la

couvaisons. Le Faucon pèlerin a connu une considérable réduction de ses effectifs, liée à l'amincissement de sa coquille, en Angleterre, à partir de 1946. A l'opposé, l'épaisseur de la coquille des oeufs de cette espèce ainsi que ses effectifs se mirent à remonter dans la deuxième moitié des années 70 à la suite de l'interdiction de ce type d'insecticide en Grande Bretagne (R amade, 1989).

Le delta du Fraser offre un habitat hivernal pour des millions d'oiseaux migrateurs. On y observe les plus grandes concentrations d'oiseaux aquatiques, d'oiseaux de rivage et de rapaces hivernant au Canada. Entre 1960 et 1994, plus de 100 incidents aviaires mortels mettant en jeu au moins 3 700 oiseaux (oiseaux chanteurs, oiseaux aquatiques et rapaces) ont été attribués à l'utilisation de pesticides agricoles dans la Colombie-Britannique. Des oiseaux aquatiques se nourrissant de graines dans des champs agricoles ont été empoisonnés après avoir ingéré des granulés contenant encore des pesticides. Les rapaces ont à leur tour été empoisonnés après s'être nourris d'oiseaux aquatiques morts ou malades ans le delta du Fraser et dans le Sud-Est de l'Île de Vancouver (Wilson et al., 1995).

Les morts de mammifères sont aussi imputables aux pesticides et sont généralement la conséquence de l'ingestion d'une nourriture contaminée. Les prédateurs accumulent des quantités de résidus plus élevées que les herbivores. Des mortalités massives ont été observées lors de grandes opérations de lutte menées avec des organochlorés (Majewski and Capel, 1995). Les ours polaires ont été contaminés par la nourriture contenant certains PPS comme le lindane, le chlordane ou le DDE qui ont été retrouvés dans des prélèvement de sang (Lie et al., 2003).

II.2.2.5 Impact sur les abeilles

Les travaux effectués par Tasei en 2000 montrent que lorsqu'un traitement phytosanitaire est réalisé sur une culture visitée par des pollinisateurs, ces derniers subissent des pertes immédiates ou différées qui affectent les adultes ou les larves.

✦ Les molécules toxiques agissent généralement en désorganisant la conduction de l'influx nerveux. Le symptôme typique d'empoisonnement est le dépeuplement rapide des nids suite à la mort des adultes ou des larves. Les comas réversibles surviennent dans le cas d'intoxication avec les pyréthrinoïdes. La longévité des ouvrières d'abeille domestique est réduite après des traitements au carbaryl, au diazinon et au malathion. (Tasei, 2000).

✦ Les pesticides dans leur ensemble peuvent tous perturber les insectes pollinisateurs ; les herbicides participent à la raréfaction de leurs ressources alimentaires. Les insecticides sont les pesticides les plus fortement impliqués dans les dommages infligés. Leur action peut être directe, mais elle est assez souvent indirecte par les résidus déposés sur les plantes, contaminant la nourriture des insectes mellifères : pollen et nectar. Divers symptômes affectent les adultes, la survie des insectes cachant parfois les conséquences sublétales des traitements, affaiblissant leur potentiel de reproduction (Tasei, 2000).

Les conséquences écotoxicologiques et les effets démoécologiques de l'usage de PPS insecticides se traduisent soit de façon directe par la mortalité des populations concernées, soit de façon indirecte par des perturbations affectant la reproduction, la croissance, le comportement de survie face aux prédateurs et qui provoquent de façon différée une régression des populations et des espèces les plus sensibles. Ces ruptures d'équilibre biologique expliquent aussi pourquoi les insectes nuisibles se mettent à pulluler sitôt que l'on effectue un traitement insecticide qui présente aussi un autre type d'impact néfaste à l'intérieur même des agro-écosystèmes lié à leur forte toxicité pour les insectes pollinisateurs des cultures.

III. Exposition des populations aux pesticides

III.1. Exposition environnementale aux pesticides

Des niveaux de contaminations de l'air et des eaux de pluies par les pesticides dans différentes régions ont été détectés à Stasbourg. Il a été mis en évidence dans l'air, des concentrations en métolachlor, alachlore, trifluraline et atrazine plus importantes pendant les périodes de traitements des cultures. Le métolachlore et l'alachlore qui sont des herbicides très utilisés pour la protection des cultures céréalières, ont été retrouvés à des concentrations élevées dans les eaux de pluie, jusqu'à 5,9 µg/L pour l'alachlore, sur le site de Strasbourg (Sheyer, 2005).

Bouvier a évalué en 2005 l'exposition aux pesticides de populations urbaines d'Ile de France. Ce travail de thèse a été conduit entre 2002 et 2005 :

• Une sélection de 38 composés d'action insecticide, herbicide ou fongicide a tout d'abord été définie. Une campagne de mesure a été réalisée chez des enfants vivants en pavillon ou en appartement, scolarisés en écoles élémentaires de trois zones d'Ile de France. L'analyse de l'exposition était notamment basée sur des questionnaires et sur des prélèvements de résidus présents dans l'air intérieur et sur les mains des personnes observées (Bouvier, 2005).

• Au moins un produit pesticide était présent dans 94 % des foyers, la majorité étant constituée par les insecticides (notamment le lindane qui est pourtant interdit en agriculture depuis 1998). Durant l'année précédente, l'enquête a montré que 87 % des familles ont utilisé au moins un pesticide, le plus souvent un insecticide. Plus d'un quart des familles a rapporté l'intervention d'un professionnel de la désinsectisation au domicile (Bouvier, 2005).

Une étude sur la contamination des rivières Bretonnes fait apparaître l'existence d'une contamination par plusieurs familles de PPS avec d'importantes variations dans le temps et l'espace en relation avec la pluviométrie. Lors des crues survenant juste après le traitement, plus d'une dizaine de molécules sont détectées sur toutes les stations de mesure. De plus, le total des concentrations dépassent parfois 30µg/l, et pour 80% des échantillons prélevés, ces concentrations dépassent le seuil de 0.5 µg/l, préconisé par la norme en vigueur pour l'eau potable (Gillet et al., 1994 in Garon-Boucher, 2003).

Plusieurs études ont aussi été réalisées en Ontario en vue de relater la contamination de l'environnement par les PPS. De 1996 à 1997, des échantillonnages ont été réalisés dans des

cours d'eau en région productrice de fruits. Les insecticides régulièrement détectés ont été l'azinphos-méthyl, le diazinon, le chlorpyrifos et l'endosulfan. Les concentrations de ces insecticides dépassaient régulièrement les critères pour la protection de la vie aquatique (Coote and Gregorich, 2000).

Au Etats-Unis, dans les régions agricoles, les rivières échantillonnées contenaient des pesticides dans 97 % des échantillons. Les pesticides les plus fréquemment détectés étaient ceux qui étaient les plus utilisés sur le territoire et qui avaient une plus grande mobilité et persistance. Les herbicides ont été les produits les plus détectés dans les rivières. Ceux qui ont été détectés à des concentrations supérieures à 0,1 µg/L étaient l'atrazine, le métolachlore, la cyanazine et la simazine. Les insecticides les plus fréquemment décelés étaient le diazinon, le chlorpyrifos, le carbofuran, le carbaryl et le malathion. Les concentrations des PPS ont dépassé les critères pour la protection de l'eau potable dans 9,6 % des échantillons en provenance de zones agricoles. Les critères pour la protection de la vie aquatique ont quant à eux été dépassés dans 57 % des échantillons (Gilliom et al., 2006).

Les travaux de Giroux en 2003 ont montré la contamination des eaux souterraines par les pesticides dans plusieurs régions du Québec. La culture intensive de la pomme de terre est à l'origine d'une altération de la qualité de l'eau souterraine. Des pesticides sont détectés dans 49 % des puits échantillonnés. L'insecticide imidaclopride et l'herbicide métribuzine sont détectés respectivement dans 35 % et 33 % des puits échantillonnés. Bon nombre de puits montrent la présence simultanée de plusieurs pesticides (2 à 4). Les régions les plus touchées sont celles de Portneuf et de Lanaudière (Giroux, 2003).

III.2. Les pesticides dans l'organisme

La contamination généralisée de l'environnement (air, eau de pluie, eau de boisson...) et de la nourriture par les pesticides rend inévitable la contamination de l'être humain par ces mêmes pesticides. Les PPS le plus souvent retrouvés dans les organismes humains sont les plus persistants et ceux qui possèdent généralement des propriétés de bioaccumulation. Ces pesticides se concentrent dans les graisses à des teneurs de plus en plus importantes au fur et à mesure qu'ils remontent la chaîne alimentaire.

En Inde, Saxena et al. (1981) ont analysé des prélèvements de sang, de tissu placentaire et du cordon ombilical de femmes enceintes. L'étude a été faite sur 100 femmes habitant des zones rurales et urbaines et n'ayant aucun contact professionnel avec les pesticides. Des résidus de pesticides de DDT et d'aldrine ont été détectés dans tous les échantillons confirmant le

transfert des PPS de la mère vers le fœtus. Une autre étude menée à Los Angeles, aux Etats-Unis, visant aussi la mise en évidence de la contamination des femmes enceintes et celle du fœtus par les pesticides a montré, dans 30% des cas étudiés, la présence de DDE produit de dégradation du pesticide DDT, dans le liquide amniotique (Hughes et al., 1999).

Dans les Philippines une étude a été menée sur 449 femmes enceintes pour l'évaluation de leur exposition à certains pesticides (propoxur, chlorpiriphos, cyperméthrine, daizanon, malathion, lindane, DDT...etc); l'étude étant faite conjointement avec l'enquête sur l'utilisation de ces PPS au domicile ou dans les milieux agricoles. Des prélèvements de sang et de cheveux sont effectués au milieu de la grossesse. Les deux pesticides, propoxur et bioallethrin ont été détectés dans un grand nombre d'échantillons; le malathion, le chlorpiriphos et le DDT ne sont présents que dans un faible nombre de prélèvements (Enrique, 2006).

Pour relater l'exposition aux PPS à l'intérieur des domiciles Kerstin et al. (1999) ont analysé des spécimens de cheveux d'enfants pré-scolarisés et résidant en zone rurale, à Rostock en Germany. Les résultats de l'analyse de 193 échantillons étaient comme suit :

- ✦ Le lindane est détecté dans beaucoup d'échantillons dont six seulement sont quantifiables.
- ✦ Le DDT est décelé dans 40 échantillons dont 17 ont pu être dosé

La mise en évidence de l'exposition humaine aux PPS, par analyse de cheveux, a été aussi réalisée par Cirimèle et al. en appliquant la CPG-SM. et 75 échantillons de cheveux ont été prélevés à partir d'ouvriers exposés à un ou plusieurs pesticides.

- ✦ Dans la première série des 75 spécimens de cheveux obtenue avant la période d'utilisation de pesticides, aucun des 15 composés de cible n'a été détecté.
- ✦ Dans la deuxième série des 75 spécimens obtenue à partir des mêmes sujets mais après utilisation des pesticides, 14 des échantillons examinés étaient positifs pour 9 pesticides différents (Cirimèle et al., 1999).

D'autres chercheurs ont recueilli des spécimens de cheveux en Grèce, en Roumanie et en Belgique afin d'évaluer l'exposition humaine aux organochlorés. Les résultats étaient positifs dans beaucoup d'échantillons. Le taux le plus élevé d'organochlorés (DDT et HCH) a été retrouvé chez les femmes qui étaient professionnellement exposées aux pesticides en Grèce (Covaci et al., 2001).

Aux USA, des chercheurs ont analysé des échantillons d'urines chez 993 adultes et ont montré que la population était largement contaminée par les organophosphorés. Le

chlorpyrifos, un insecticide très utilisé dans les cultures et les maisons, fut détecté dans 82% des échantillons d'urines analysés (Hill et al., 1995). Une étude allemande s'est intéressée aux pyréthriinoïdes et à leurs métabolites dans les urines d'un large échantillon de la population urbaine de Francfort. Les personnes retenues pour l'expérience n'étaient pas exposées à ces pesticides de par leur profession ou à la maison. Des métabolites de pyréthriinoïdes étaient présents dans 65% des échantillons d'urines analysés (Hendorf and Angerer, 2001).

Une autre étude réalisée en milieu urbain en 2003 a démontré que les enfants québécois étaient exposés aux pesticides. Les chercheurs ont en effet mesuré la présence d'insecticides organophosphorés et d'herbicides dans l'urine d'enfants vivants hors de milieu agricoles. L'étude visait à connaître le risque de contamination des enfants québécois et à comparer leur situation avec celles d'enfants d'autres pays industrialisés. Les résultats ont démontré que 4,8 % des échantillons d'urine provenant d'enfants dont les parents avaient appliqué des herbicides chlorophénoxy sur leur terrain contenaient des niveaux détectables de ces herbicides. Pour ce qui est des insecticides organophosphorés, les métabolites alkylphosphates ont été détectés dans 98,7 % des 442 échantillons d'urine analysés (Valcke et al., 2004).

III.3. Les pesticides dans l'alimentation

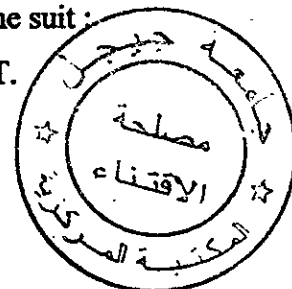
En France les habitants de la ville d'Arles se plaignirent dès 1948 du goût détestable que pris soudain leur eau de boisson. En période d'étiage du fleuve, les légumes cuits dans cette eau devenaient impropres à la consommation et les animaux refusaient aussi de la boire. Il apparut que la pollution constatée provenait du rejet dans l'Isère, à Pont de Claix, de résidus de fabrication d'herbicides par une usine de produits chimiques qui était distante de plusieurs centaines de kilomètres de la ville (Cheret, 1967 in Ramade, 1982).

Moussaoui et al. (1999) ont réalisé une étude visant à l'évaluation des PPS en Algérie en analysant des échantillons d'eau prélevés dans la région de Staouli à Alger. Les pesticides recherchés sont les organochlorés et les organophosphorés. Les résultats de l'analyse étaient comme suit :

- ✦ Les organochlorés sont détectés dans tous les échantillons analysés dont 50% dépassaient la LMR par pesticide individuel et 80% des prélèvements dépassaient la LMR pour la totalité des pesticides ciblés.
- ✦ Les organophosphorés ne sont pas détectés à l'exception du chlorpyrifos qui était à la limite de la LMR.

Yu et al. (2002) ont fait des prélèvements de lait maternel en Chine, dans quatre régions différentes chez des femmes âgées de 22 à 32 ans. Les résultats de ce *monitoring* qui avait pour but d'évaluer l'exposition des nouveaux nés aux pesticides étaient comme suit :

- 77% des échantillons analysés contenaient des résidus de DDT.
- Les résidus de BHB sont détectés dans tous les échantillons.



▪ Les pesticides dans les légumes

Au cours d'un programme de contrôle systématique, une étude qualitative et quantitative de RP dans les légumes est réalisée durant une période de surveillance allant de 1988 à 90 à Karachi. Il s'est avéré que 40% des prélèvements réalisés au sein des marchés étaient contaminés dont 20% dépassant les LMRs (Masud and Hassan, 1992). Un screening de 11 pesticides a été fait sur 3970 échantillons de légumes prélevés chez les agriculteurs et les dépositaires. 2,4 % des échantillons présentaient un taux de résidus dépassant la LMR et 13,3% ne l'excédait pas alors que le reste n'en contenait pas du tout. (Schattenberg and Hsu, 1992).

D'autres scientifiques ont aussi collecté des légumes au niveau des fermes durant la période de 1990-92 et ce dans divers points de vente à Isamahad, Guetta et Pishin dans la région de Balachistan. Sur 300 prélèvements analysés, 121 contenaient différents pesticides à des concentrations variables dont 38 étaient supérieurs à la LMR et aucun résidu n'a été détecté dans le reste des prélèvements (Massud and Hassan, 1995).

En Egypte, des chercheurs ont fait la collecte de la pomme de terre, de citrons et de poissons aux marchés pour faire une analyse multirésiduaire de pesticides à savoir organochlorés et organophosphorés. Les LMRs étaient dépassés dans 8 échantillons de pomme de terre pour l'HCH et dans deux seulement pour le DDT. Le taux élevé de fénitrothion (3,8 ppm) dans les pommes de terre était dû à l'usage répété et abusif avant et après la récolte c'est-à-dire durant le stockage (Dogheim et al., 1996).

Une collecte de légumes dans les fermes de Harvest a été aussi réalisée durant une année dans trois sites différents. A Hyderabad, dans les aubergines et les épinards des taux de HCH supérieurs à la LMR ont été retrouvés. Dans les tomates et les aubergines les résidus de DDT n'excédaient pas la LMR. A Gunter, le dosage du carbamate mancozèbe a donné des résultats supérieurs à la LMR (2ppm) dans la tomate. A Srikakulam, les échantillons de légumes contenaient des résidus de HCH, DDT, aldrin, endosulfan et méthyl parathion ne dépassant pas les normes (Reddy et al., 1998).

Dogheim et al. (1999) ont mis en place un programme de recherche d'organophosphorés, de dithiocarbamates, de pyréthroïdes et d'organochlorés. 197 échantillons de légumes ont été analysés en vue de détecter 52 pesticides communément utilisés en Egypte. Les Résultats étaient comme suit :

- ✦ 42,8% présentaient des RP dont 1,76% dépassant la LMR.
- ✦ Les Dithiocarbamates sont décelés dans 70,4% des échantillons mais seul un échantillon présentait une concentration supérieure à la LMR.
- ✦ Les échantillons de tomates contenaient 13 RP différents alors que l'oignon et le chou-fleur étaient totalement dépourvus de RP.

Une étude permettant l'analyse en 2001 de 23 légumes différents est réalisée en Inde à Kampur afin d'essayer de détecter les douze pesticides les plus communément utilisés. Bien que le DDT soit interdit, ses résidus ainsi que ceux de ses métabolites DDE ont été décelés à l'état de traces dans quelques échantillons. L'endosulfan, le diméthoate et le BHC ont aussi été retrouvés dans d'autres échantillons. La majorité des légumes présentaient des concentrations élevées de malation et particulièrement les échantillons de coriandre, d'épinards et de carotte.

Deux chercheurs ont collaboré pour la mise au point d'un monitoring pour la recherche de multi-résidus de pesticides organochlorés, organophosphorés et de carbamates dans les légumes. Des échantillons de légumes dont les concombres, les courgettes et la tomate ont été analysés pour détecter d'éventuelles RP. Les résidus d'organophosphorés étaient en majorité inférieurs à la limite de détection et seul quelques uns présentaient des concentrations très faibles inférieures à la LMR. (Banerj and Dixit, 2003).

Hirahara et al. (2005) ont mis au point une méthode permettant l'analyse de 186 pesticides recherchés dans 11 produits agricoles notamment les légumes avec la technique de CPG-SM. Ce monitoring a été utilisé au Japon par le centre d'inspection des aliments exportés et des maladies infectieuses. Sur 1516 échantillons 188 (12,4%) contenaient des RP dont 4 (0,26%) seulement étaient supérieurs à la LMR. 1328 échantillons (87,6%) ne contenaient pas de R.P.

Une collecte de 1999 échantillons de fruits et légumes est réalisé au niveau des supermarchés au centre de Taiwan, pour faire l'analyse de RP par CPG-SM et CLHP et ce durant la période 1999 à 2004. L'analyse de 79 pesticides a été réalisée par 4 laboratoires différents. 1023 échantillons dont 841 légumes sont collectés de 99 à 2001 et seulement 976 dont 750 légumes entre 2002 et 2004. Aucun RP n'est détecté dans 97,1% des légumes, 2,8% sont au dessous de la LMR et seulement 0,1% contenaient une quantité de RP dépassant la

LMR entre 1999 et 2001. Entre 2001 et 2004 les résultats de ce *monitoring* ont aussi montré une contamination des légumes : 17,3% de légumes présentaient des taux de pesticides au dessous de la LMR et seulement 0,3% excédaient les valeurs réglementaires (Chang et al., 2006).

Zawiyah et al. (2007) ont procédé à l'analyse de RP dans le chou-fleur, le céleri, la laitue, la tomate, le persil, l'aubergine et la carotte qu'ils ont récolté au niveau des points de ventes en Malaisie. L'extraction se faisant avec l'acétate d'éthyle et le sulfate de sodium et enfin l'analyse se fera par CPG- SM. 302 échantillons ont été analysés en vue de détecter des pesticides organochlorés et pyréthroïdes. 7,5% des prélèvements de légumes présentaient des RP mais à des taux inférieurs aux LMRs. Tous les échantillons contaminés contenaient de la cyperméthrine.

L'objectif des ces *monitorings* est de contrôler si les êtres vivants sont exposés à des concentrations de pesticides non réglementaires et ce afin d'évaluer les risques sanitaires qui en découlent ainsi que leurs impacts sur la santé du consommateur (Diez et al., 2006).

Les études scientifiques relatives à la détection de RP dans les légumes par CPG-SM peuvent être récapitulées dans les tableaux synoptiques 2, 3, 4 et 5.

Tableau 2 : Analyse de résidus de pesticides dans les légumes par CPG-SM/a

Années	Auteurs	Pesticides	Echantillons	EXTRACTION / CONCENTRATION AU ROTAVAPEUR 40°C		ANALYSE
				Solvants utilisés	Purification	
1985	Awasthi et al.	Pyréthroïdes : Fenvalérate, perméthrine Cyperméthrine Deltaméthrine...	Légumes	Hexane-acétone (1 :1, v/v)	Florisil	CPG-ECD
1987	Sasaki et al.	23 Organophosphorés : dichlorvos diméthoate...	Légumes	Acétone NaCl ; Benzène	Sulfate d'ammonium -acide phosphorique	CPG- FPD
1990	Ishii et al.	23 Organophosphorés , carbamates, organochlorés Pyréthroïdes.	Légumes en vente et stockés	Méthanol Toluène	Florisil	CPG-ECD CPG- FID
1992	kadenzki et al.	19 Organophosphorés , carbamates, organochlorés Pyréthroïdes	Fruits et légumes	Florisil activé Acétate d'éthyle	Sulfate de sodium anhydre	CPG
1993	Nakamura et al.	Pyréthroïdes Fluvalinate	Légumes	Acétone	Florisil	CPG-ECD
1994	Wan et al	Organochlorés Pyréthroïdes (BHC, DDE, DDT, lindane, heptachlor, aldrin, endosulfan, bifenthrin,, cyalothrine, cyperméthrine, fenvalérate et deltaméthrine)	Légumes	Ethanol / toluène	Florisil	CPG

Tableau 3 : Analyse de résidus de pesticides dans les légumes par CPG-SM/b

Années	Auteurs	Pesticides	Echantillons	EXTRACTION / CONCENTRATION AU ROTAVAPEUR 40°C		ANALYSE
				Solvants utilisés	Purification	
1994	Pang et al.	Alléthrine, bifenthrine, cyhalothrine, perméthrine, cyfluthrine, fenvalérate et la deltaméthrine	Légumes Grains	Acétone éther de pétrole	Florisil Alumine	CPG-ECD
1995	Fillion et al.	Carbamates	Légumes	Acétonitrile	Charbon	CPG-SM
1995	Saito et al.	Organo-phosphorés et carbamates	Légumes	DCM-éther de pétrole (1/1: v/v)	GPC sur Bio Beads	CPG-NPD CPG- FPD
2000	Fillion et al.	251 Organophosphorés , carbamates, organochlorés et Pyréthroïdes.	Légumes	Acétonitrile Chlorure de sodium	Colonne octadécyl : C18	CPG-SM
2000	Lehotay et al.	23 pesticides : Chlorpiriphos, parathion- méthyl, diazinon, DDE, endosulfan, carbofuran, carbaryl, trifluralin, métaloxyl, atrazine ...	Légumes	Acétonitrile/ Chlorure de sodium Sulfate de sodium anhydre	Sans purification	CPG-SM-SM

Tableau 4 : Analyse de résidus de pesticides dans les légumes par CPG-SM/c

Années	Auteurs	Pesticides	Echantillons	EXTRACTION / CONCENTRATION AU ROTAVAPEUR° C		ANALYSE
				Solvants utilisés	Purification	
2000	Lehotay et al.	:Chlorpiriphos, parathion-méthyl, diazinon, terbufos, DDE, endosulfan, carbofuran, carbaryl, trifluralin, métaloxy, atrazine ...	Légumes	Acétonitrile Chlorure de sodium Sulfate de sodium anhydre	Sans purification	CPG-SM-SM
2001	Gamon et al.	Organochlorés Organophosphorés Pyréthroïdes	Fruits et légumes	Acétone-DCM Ether de pétrole	Sans purification	CPG- SM-SM
2003	Aguera et al.	Organophosphorés Pyréthroïdes	Légumes	Acétate d'éthyle Sulfate de sodium anhydre	Sans purification	CPG-SM-SM
2003	Pihlström	Organochlorés Organophosphorés Pyréthroïdes	Légumes	Acétate d'éthyle	GPC sur Bio Beads	CPG-SM
2003	Anastassiales and al.	Organochlorés Organophosphorés	Légumes	Acétonitrile-sulfate de magnésium, chlorure de sodium	PSA- Mg SO ₄	CPG-SM

Tableau 5 : Analyse de résidus de pesticides dans les légumes par CPG-SM/d

Années	Auteurs	Pesticides	Echantillons	EXTRACTION / CONCENTRATION		ANALYSE
				Solvants utilisés	Purification	
2004	Ueno et al.	Organochlorés Organophosphorés	Fruits Légumes	Acétonitrile - chlorure de sodium l'acétate d'éthyle	gel silice / PSA	CPG - SM
2005	Min Liu et al.	Carbamates Organophosphorés	Fruits Légumes	DispersiveSPE Acétonitrile/ PSA	Sans purification	CPG-MS
2006	Chang et al.	Organochlorés, Organophosphorés Pyréthroïdes	Fruits Légumes	Acétone Eher de pétrole - DCM	Florisil	CPG-SM
2006	Pang et al.	Organochlorés Organophosphorés	Légumes	Acétonitrile-toluène (3/1 : v/v)	Aminopropyl	CPG-SM
2007	Philström et al.	Organochlorés, Organophosphorés Pyréthroïdes	Légumes	Acétate d'éthyle Sulfate de sodium anhydre	Sans purification	CPG- SM-SM
2007	Araoud et al.	Organochlorés, Organophosphorés Pyréthroïdes	Légumes	Colonne octadécyl SPE (C18)	Florisil	CPG-SM

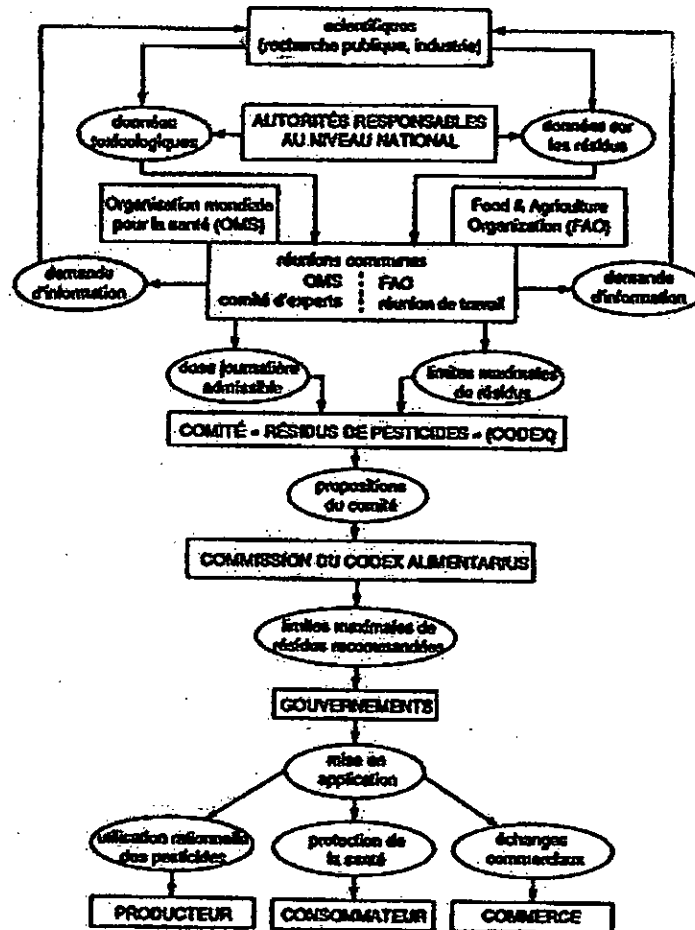


Figure 2: Relation entre la recherche scientifique, le Codex Alimentarius Commission, les autorités nationale et leurs retombées sur le consommateur (Lu, 1988).

DEUXIEME PARTIE:
MATERIEL ET METHODES

MATERIEL ET METHODES

L'étude a été effectuée aux laboratoires de :

- Phytopharmacologie de la Faculté des Sciences, à l'université de Jijel.
- Centre National d'Algérie, Alger.

Notre travail est réalisé en vue de déceler une éventuelle contamination des échantillons de poivron, de tomate et de chou-fleur par les RP. La CPG-SM nous a permis de rechercher, d'identifier et de quantifier les RP dans les prélèvements de légumes analysés.

I. PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE

I.1. Situation géographique

La collecte de nos échantillons s'est faite au niveau d'exploitations agricoles localisées dans la wilaya de Jijel, au Nord-Est de l'Algérie. C'est une ville qui est située à 360 km à l'est d'Alger et qui s'étend sur une superficie de 2398.69 km² avec une façade maritime de 120 km. Elle est limitée au nord par la mer Méditerranée, au sud par la wilaya de Mila, au Sud-Ouest par la wilaya de Sétif ; la wilaya de Skikda délimite la partie Est, tandis que celle de Bejaia borde la partie Ouest.

Notre étude s'est focalisée sur trois sites agricoles :

- ✦ Site I situé dans la zone de Kaous
- ✦ Site II localisé à Taher
- ✦ Site III représenté par les cultures du Nil

Le bassin versant de l'oued Nil qui s'étend à une vingtaine de kilomètres au Sud Est de la ville de Jijel occupe une superficie de 268 Km², subdivisée en deux sous bassins versants respectivement de 148 Km² et de 120 Km². Au sud, ce bassin versant est limité par les reliefs de la petites Kabylie qui dépassent très rapidement 500 m d'altitude, et constituent avec la mer méditerranée au nord, ses limites naturelles.

Le site de Redjla situé en aval de l'oued Nil, appartient à une région agricole, entièrement maraîchère, et se localise à environ quatre kilomètres du centre ville de Taher.

Les échantillons que nous avons prélevé et sur lesquels nos analyses ont porté, ont été localisés sur deux extraits du fond topographique de la carte au 1/25.000 de Jijel (JLJEL NJ - 31 - VI-24 Ouest) comme le montrent les figures 3 et 4.

✦ **Prélèvements de Kaous.**

C'est à l'Est des deux prélèvements de la plaine du Nil que nous avons effectué notre premier échantillonnage. En effet, c'est au Nord du village de Kaous, à une centaine de mètres du chemin n° 47 (CV n°47) qu'est situé le point (P1) représenté dans la figure 3.

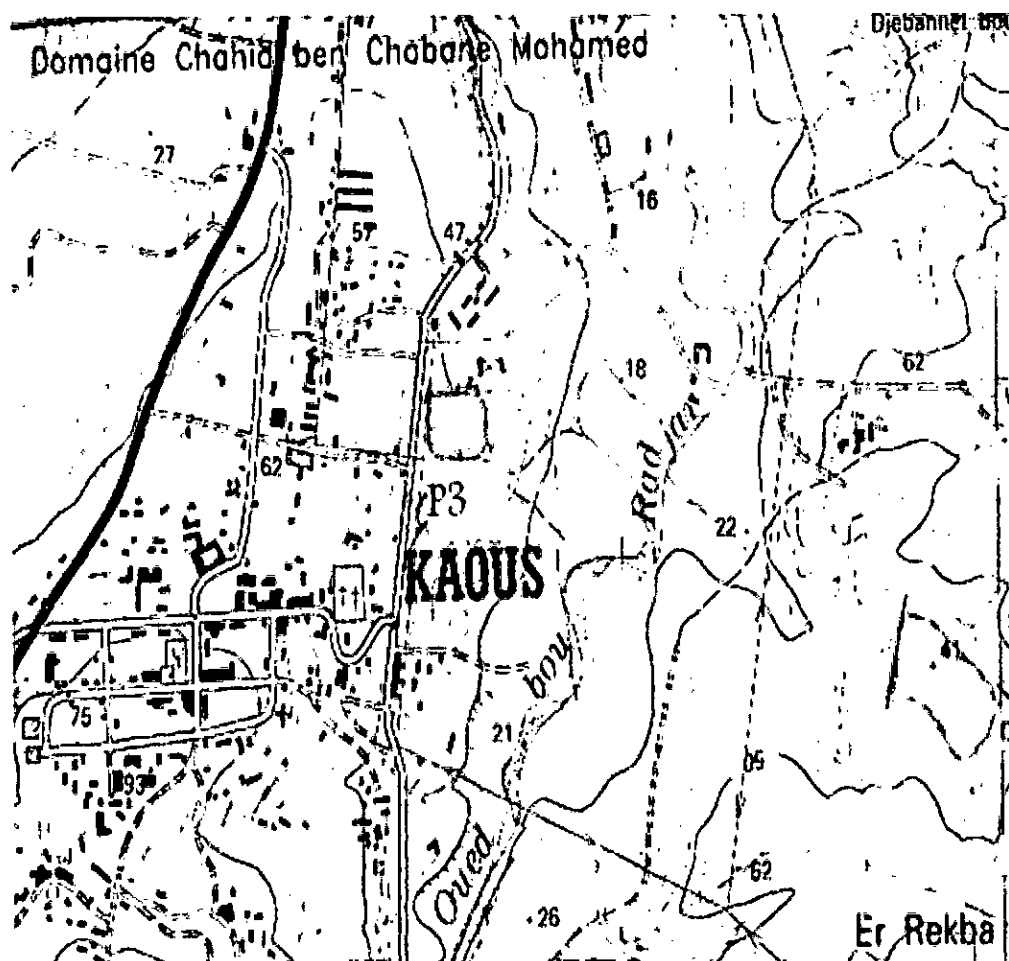


Figure 3 : Site de prélèvement de Kaous

Les Prélèvements de la plaine du Nil se localise comme le précise la figure 4:

- ✦ C'est à Boughoul, au Nord Est de Taher à une dizaine de mètres du chemin n°12 (CV n°12) que notre deuxième échantillonnage (P2) a été réalisé.
- ✦ Notre troisième point de prélèvement (P3), plus au Nord, est situé à une dizaine de mètres du pont de la RN n° 43 sous lequel passe l'Oued Nil.

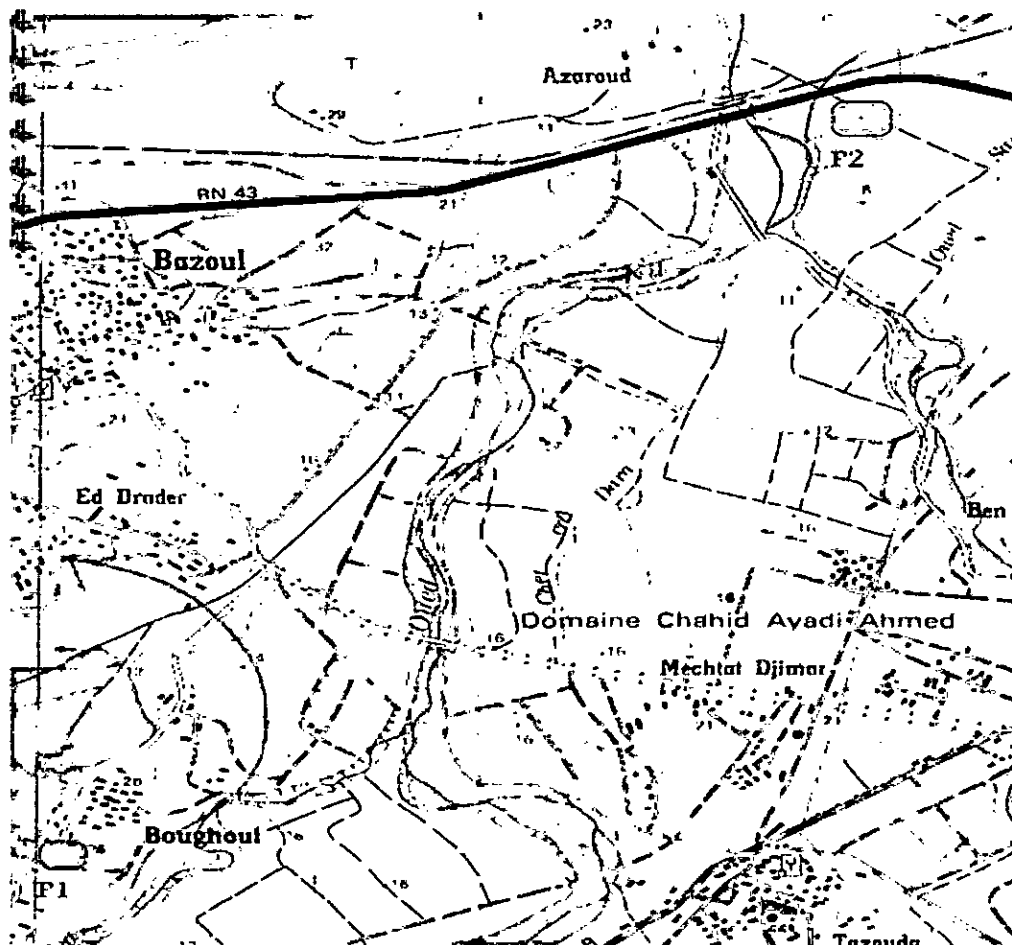


Figure 4 : Sites de prélèvement de Redjla et du Nil.

I.2 Climatologie

Les conditions climatiques influent sur les pertes de pesticides appliquées lors du traitement aussi bien le jour même de l'application des PPS que les jours suivants. D'autres parts ces facteurs climatiques interviennent aussi dans la dégradation de certains pesticides (Glotfelt et al.; 1984; Burkard and Guth, 1981).

Comme toutes les régions du littoral, la wilaya de Jijel est caractérisée par un climat méditerranéen pluvieux et froid en hiver, chaud et sec en été. Les températures de la zone côtière connaissent un adoucissement grâce à la présence d'une végétation abondante et de la mer. Elle détient le record de la pluviométrie en Algérie avec une moyenne de 1220 mm de précipitations. Toutes les données de climatologie rapportées par L'ONM sont récapitulées dans les annexes 4, 5, 6 et 7.

I.3 Activités agricoles

Les bonnes conditions climatiques en l'occurrence l'abondance des pluies et la fertilité des sols font de cette wilaya une région à vocation agricole. La superficie agricole totale est estimée à 99024 ha, soit la moitié de la superficie totale de la wilaya mais la superficie agricole utilisable (SAU) n'est que de 43649 ha. La wilaya de Jijel est caractérisée par des deux grandes unités morphologiques principalement qui sont les zones de plaines et les vallées situées au Nord, le long de la bande littorale qui offrent de riches potentialités agricoles. Les zones de montagnes recouvrent (82 %) du territoire de la wilaya et sont beaucoup plus utilisées pour l'arboriculture dont principalement l'oléiculture et l'élevage de bovins. Ces reliefs montagneux souvent très accidentés limitent la superficies des terres agricoles exploitables. Par contre l'agriculture de plaine est le siège d'une productivité agricole à prédominance maraîchère majoritairement réalisée en serriculture.

Beaucoup de surfaces agricoles qui vont du petit jardin jusqu'à la ferme de grande superficie sont exploitées par des particuliers, notamment pour les cultures de légumes et de fruits. Les activités agricoles des légumes à Jijel, en superficies exploitées et en productions, sont récapitulées dans l'annexe 8.

II. Enquête

A fin de pouvoir cibler au mieux le choix des pesticides, nous avons procédé à une enquête en contactant aussi bien les agriculteurs, gérants et manipulateurs des PPS, que les distributeurs de ces pesticides qui les vendent. Une enquête a été menée en allant vers l'Est, de Jijel jusqu'à la proximité d'El-Milia chez les agriculteurs concernés ou non par notre échantillonnage. Réalisée sous forme d'un dialogue d'information et de collaboration, notre entretien avait pour principal objectif l'identification des pesticides les plus communément utilisés dans la région.

Notre questionnaire ainsi que nos observations sur le terrain ont porté sur les points suivants :

- ✦ Un relevé de la liste de tous les pesticides utilisés au cours de la culture de ces légumes ainsi que précédemment.
- ✦ La fréquence de pulvérisation ainsi que les doses de PPS appliquées.
- ✦ L'utilisation de vêtements de protection en l'occurrence, le port de masque et de gants au cours du traitement des cultures.
- ✦ Les conditions de stockage des récoltes.

- ♣ Le respect des méthodes d'application et de la réglementation en l'occurrence, le délai à tenir entre le dernier traitement et la récolte ou les ventes de légumes.
- ♣ Les connaissances des manipulateurs concernant la toxicité des PPS et les risques de santé qu'ils encourent *via* cette exposition.
- ♣ Leur niveau d'instruction et leur éventuelle collaboration avec les fournisseurs et les responsables administratives de l'agriculture.
- ♣ Inconfort ou symptômes cliniques durant et/ou après l'application des PPS.
- ♣ Quand le dialogue le permettait nous avons aussi questionné les agriculteurs sur leurs éventuels problèmes de santé.

III. Échantillonnage

La collecte des trois légumes se fait au sein des fermes situées dans les trois sites sus cités, en suivant le rythme des récoltes des agriculteurs.

III.1. Généralités

Un échantillonnage est une procédure utilisée pour prélever et constituer un échantillon. L'échantillon soumis à l'analyse est la quantité de produit prélevée à des fins d'analyse, qui est ensuite mélangée, moulue et hachée finement en vue du prélèvement de portions soumises à l'analyse avec une erreur d'échantillonnage minimale. La portion soumise à l'analyse est la quantité de produit représentative prélevée sur l'échantillon à analyser, d'une taille suffisante pour mesurer la concentration de résidus (FAO/WHO, 1993 /1).

Un échantillon est constitué de plusieurs unités ou légumes sélectionnées dans une population. Les unités peuvent être réparties de manière aléatoire entre les échantillons de laboratoire au moment du prélèvement et ne doivent être ni découpées ni brisées. Le lot est la quantité identifiable de marchandises à usage alimentaire, ayant du moins à la connaissance de l'analyste, des caractéristiques uniformes, telles que même origine et même producteur, (FAO, 1997).

III.2 Echantillonnage

Un échantillonnage relativement proportionnel à la production des sites sélectionnés, en considérant la même superficie, a été réalisé en essayant d'assurer sa représentativité aussi bien en qualité qu'en quantité. Nous avons procédé à l'analyse de trois lots et à la collecte de trois légumes en appliquant la Directive de la Commission du 24 juillet 1979 fixant des méthodes de prélèvement d'échantillons pour le contrôle officiel des résidus de

pesticides sur et dans les fruits et légumes (Directive 79/700/CEE). Des prélèvements de 1 à 2 kg de légumes sont fait au sein de chaque site. Pour les fruits et légumes, chaque échantillon de laboratoire doit peser au moins 1 kg et comprendre au moins 10 fruits ou légumes. Cependant, si le poids de 10 fruits ou légumes est supérieur à 2 kg, l'échantillon de laboratoire peut n'en comprendre que 5 (FAO/WHO, 1984).

Nos prélèvements, au nombre de 72, sont échelonnés dans le temps et dans l'espace. Pour le poivron et la tomate, la collecte des légumes s'est faite entre le mois d'avril et le mois de juillet, tandis que la période d'échantillonnage du chou-fleur s'est étalée entre les mois de septembre et celui de novembre 2007 (tableaux 6, 7 et 8).

Les cultures de ces légumes sont en majorité sous serre mis à part celles du chou-fleur qui sont réalisées en pleins champs. Au niveau de chaque site on collecte 08 prélèvements à raison de deux par serre, pour les trois légumes.

III.3 Précautions

Au cours de l'échantillonnage, des précautions doivent être prises afin d'éviter toute altération pouvant modifier la teneur en résidus, ou affecter les analyses ou la représentativité de l'échantillon de laboratoire.

- ✦ L'échantillon élémentaire est dans la mesure du possible, prélever en divers points du lot.
- ✦ Les produits qui sont détériorés ne doivent pas être échantillonnés.
- ✦ Prélever autant que possible, des échantillons de même importance.
- ✦ Les échantillons sont emballés dans des sacs en polyéthylène ; l'emballage étant étanche pour les protéger convenablement contre tout facteur de contamination
- ✦ Ils sont clairement étiquetés et identifiés : désignation, lot, date de prélèvement, quantité, N° de l'échantillon.
- ✦ Prendre également toutes les précautions nécessaires pour éviter toute modification de la composition de l'échantillon de laboratoire pouvant survenir au cours du transport ou du stockage (CAC, 1993).
- ✦ Les prélèvements sont acheminés directement au laboratoire et l'idéal serait de stocker les échantillons à (3-5°C) au frais et à l'abri de la lumière solaire et de pouvoir les analyser le plus tôt possible ; sinon le stockage se fera à -20°C, température à laquelle la dégradation enzymatique des R.P est presque nulle et ce afin

Matériel et méthodes

d'éviter toute perte de matière active de pesticides pouvant éventuellement être présentes dans ces légumes (Directive 79/700/CEE).

Une étude analytique fiable est toujours le résultat de deux actions complémentaires : le prélèvement de l'échantillon et l'analyse proprement dite. Pour la détection de R.P l'échantillonnage est d'une importance capitale ; les échantillons sont préparés selon le Codex Alimentaire, coupés finement en petits morceaux, broyés et convenablement homogénéisés puis analysés après extraction de R.P par une technique appropriée (FAO/WHO, 1993 / 2).

⊕ Souvent les petits exploitants préfèrent, vendre leur caisses sur place, plutôt que de les livrer aux grands distributeurs et en étant sur le terrain on peut remarquer que beaucoup de passants s'arrêtent pour acheter ce qu'ils pensent être le plus frais alors qu'il est fort probable qu'ils achètent un légumes dont le DAR est loin d'être atteinte et qui par conséquent pourrait être contaminé à des concentrations élevées !

⊕ Un bon nombre de citoyens achètent les pesticides pour leur petit jardin notamment vignobles et légumes. Dans ces cas l'exposition risque d'être plus dangereuse en l'occurrence pour les enfants qui seront directement menacés d'une intoxication aigue en mangeant des tomates récemment traitées et ce malgré les recommandations du fournisseur qui étaient bien précises. Les enfants sont particulièrement exposés au risque des pesticides en raison de leur modèle particulier de comportements et de leur susceptibilité plus importante (CPEDD, 2000).

Soucieux de réaliser notre thématique dans sa globalité, nous aurions préféré débiter nos investigations par l'analyse multirésiduaire d'échantillons de sols et des eaux d'irrigations et ce avant tout traitement des cultures. Pour les légumes aériens tels que la tomate et le poivron, pour lesquels des contaminations ont pu ponctuellement être mesurées, des études complémentaires devront permettre de préciser les modalités de contamination; les légumes aériens sont-ils contaminés seulement en surface par simple contact ou la contamination est-elle systémique. D'autres parts l'éventualité de la contamination préalable des sols est aussi à élucider. Les eaux d'irrigation sont généralement souterraines et puisées dans le puit avoisinant, donc il serait intéressant aussi d'analyser ces eaux pour voir si elles ne sont pas contaminées par les pesticides du proche voisinage ou venant d'ailleurs.

D'une manière ou d'une autre, et quelque soit l'origine de cette contamination, elle reste toujours le résultat d'une action anthropologique à raison vitale et économique mais allant à l'encontre de la santé des populations.

Tableau 7 : périodes de prélèvements des échantillons de poivron et tomate sur les trois sites.

Sites	Légumes	Périodes de prélèvement			
		AVRIL (10 au 15.04.07)	Mai (02 au 10.05.07)	Juin (03 au 10.06.07)	Juillet (01 au 12.07.07)
SITE I.	POIVRON	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements
	TOMATE	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements
SITE II.	POIVRON	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements
	TOMATE	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements
SITE III.	POIVRON	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements
	TOMATE	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements

Tableau 8 : périodes de prélèvements des échantillons de chou-fleur sur les trois sites.

Sites	Légume	Périodes de prélèvement			
		Septembre (04 au 08.09.07)	Septembre (20 au 25.09.07)	Octobre (03 au 07.10.07)	Novembre (02 au 05.11.07)
SITE I.	CHOU-FLEUR	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements
SITE II.	CHOU-FLEUR	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements
SITE III.	CHOU-FLEUR	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements	02 prélèvements

IV Techniques analytiques des résidus de pesticides dans les légumes

Les méthodes analytiques multirésiduelles offrent l'avantage de faire le screening d'un grand nombre de pesticides en une même et unique analyse et cela particulièrement par la technique de CPG-SM. Les méthodes d'analyse de RP dans les légumes par CPG utilisent divers procédés expérimentaux d'extraction et de purification (Torres et al., 1996).

Notre recherche se limitera à une liste de pesticides préétablie à la fin de l'enquête et qui est aussi basée sur l'historique du traitement des cultures analysées.

IV.1. Protocole expérimentale d'extraction de résidus de pesticides des légumes

IV.1.1. Choix de la méthode

Les trois méthodes d'extraction des RP les plus utilisées à travers le monde sont :

- ✦ La méthode de Mills qui emploie l'acétonitrile
- ✦ La méthode de Luke qui utilise comme solvant l'acétone
- ✦ La méthode de Ross dont le solvant d'extraction est l'acétate d'éthyle (Diez et al., 2006).

Différents solvants tel que l'hexane, l'éther de pétrole, le chlorure de méthylène, l'acétone, l'acétonitrile ou l'acétate d'éthyle sont utilisés pour extraire les RP des légumes (Kovacicova et al., 1975). En 1960, les méthodes d'extraction de RP avaient pour objectif le recouvrement des pesticides organochlorés non polaires. La méthode de Mills permet l'extraction de ces pesticides en utilisant comme solvant l'acétonitrile (Mills et al. in Diez, 2006).

Quand des pesticides plus polaires tels que les organo-phosphates apparurent, de nouvelles méthodes d'extraction furent mises au point et la technique de Mills fut remplacée par celle de Luke qui utilise l'acétone à la place de l'acétonitrile durant l'étape initiale de l'extraction. Cette méthode d'extraction, utilisant comme solvant l'acétone et le chlorure de méthylène, a longtemps été la méthode analytique la plus utilisée (Luke et al., 1975). Cependant les taux de récupération reste relativement faible, notamment pour les pesticides polaires, et le chlorure de méthylène présente beaucoup d'effets écotoxicologiques néfastes (Krause and August, 1983; Cook et al. 1999).

Ceci a mené les recherches vers d'autres solvants organiques ayant plus d'efficacités et une autre méthode a été mise au point qui emploie l'acétate d'éthyle comme solvant d'extraction.

Cette technique est appliquée depuis 1989 en Suède comme monitoring officiel de contrôle de RP (Andersson et al., 1991). L'utilisation de l'acétate d'éthyle comme solvant d'extraction est une alternative de la méthode de Luke mais qui donne par comparaison à la précédente, un meilleur rendement d'extraction notamment pour les composés polaires ce qui en fait une technique d'extraction officielle dans la majorité des états de la Communauté Européenne (Roos in Diez, 2006).

L'acétate d'éthyle s'avère être un bon solvant en comparaison avec les autres car il permet l'extraction de beaucoup de pesticides des fruits et légumes et son efficacité s'avère bonne et ce d'autant plus quand le couplage CPG-SM est utilisé pour l'analyse qualitative. Il a été prouvé que l'acétal d'éthyle est presque le plus universel des solvants et son aptitude d'extraire différentes classes de pesticide de diverses marchandises a été confirmé par des centaines de travaux au fil des années. (Barnes et al., 1997 ; Fernandez et al., 2000; Startin et al., 2000; Taylor et al., 2002;).

IV.1.2. Extraction et purification des résidus de pesticides dans les légumes

L'objectif principal des méthodes multirésiduaires est l'analyse d'un maximum de pesticides de structures chimiques différentes et d'une variété d'échantillons d'origine connue ou inconnue et cela en une seule et même procédure analytique (Anastassiades, 2003). L'analyse des RP dans les aliments notamment les légumes inclue généralement les étapes suivantes :

- ✦ La première étape consiste à extraire les pesticides de leur matrice à l'aide de solvants organiques par divers procédés analytiques.
- ✦ La deuxième étape est une purification de l'extrait qui s'impose souvent afin d'éliminer les co-extraits qui interfèrent avec les substances toxiques à analyser, suivi de la concentration de l'échantillon à analyser.
- ✦ La troisième étape est l'analyse qualitative et/ou quantitative qui requière différentes techniques analytiques à savoir les méthodes chromatographiques dont la CPG-SM (Ambrus and Thier, 1986 ; Vander Hoff et al., 1999).

VI.1.2.1 Précautions

L'analyse des RP diffère considérablement de la macro-analyse en raison du problème de la contamination qui peut être imputable à la verrerie utilisée, à l'environnement

ou au mode opératoire. La fiabilité des résultats notamment lorsqu'il s'agit de dosage de RP est conditionnée par l'application d'une méthode analytique sûre et validé mais aussi par le respect des bonnes pratiques en matière d'analyse des RP (CAC, 1999).

En vue de minimiser les risques de contaminations des échantillons et d'éviter les pertes certaines précautions s'imposent :

- ✦ De préférence une réserve distincte de verrerie doit être prévue.
- ✦ Toute la verrerie doit être nettoyée avec un détergent, rincée convenablement puis rincée une dernière fois avec le solvant à utiliser (l'acétate d'éthyle).
- ✦ Au cours de la manipulation, veillez à éviter toute contamination par les antiseptiques, les insecticides, les cosmétiques, les graisses, les plastifiants et les obturateurs et tuyaux en caoutchouc.
- ✦ Les solvants et les adsorbants chimiques pouvant renfermer des constituants susceptibles de « gêner l'analyse », il sera nécessaire de purifier les adsorbants par chauffage et d'utiliser des solvants pestigrades ou supra-solv de degré de pureté connu.
- ✦ Les récipients de stockage des extraits doivent être en verre de préférence munis de bouchons rodés bien étanche et ne doivent pas fuir pour éviter toute perte.
- ✦ Les extraits et les solutions d'épreuves finales ne doivent pas être exposés directement au soleil (CAC, 1993).
- ✦ Le laboratoire doit disposer d'un assortiment de pesticides de référence ayant un degré de pureté connu et raisonnablement élevé.
- ✦ En résumé au cours de la manipulation il faudra veiller à ne pas contaminer l'échantillon et à éviter toute perte de substances à analyser (CAC, 2001; FAO/OMS, 2001; CAC, 2003).

IV.1.2.2. Matériel et produits utilisés

↳ Matériel analytique :

Verrerie usuelle de laboratoire, balance Denver (portée 600g /0.1g), Balance analytique (Denver, portée 200g / 0,01 mg), Broyeur homogénéiseur (Reischt, Allemagne), Evaporateur rotatif (Buschuii).

↳ Produits chimiques :

Substances de référence ou étalons des pesticides recherchés (degré de pureté : 99.99%).

Solvants organiques : Acétate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), Hexane (C_6H_{14}) Acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

Sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) et Florisil ou Silicate de Magnésium (Merck Allemagne).

IV.1.2.3. Mode opératoire

Nous avons appliqué une méthode analytique validée par Y. Hirahara et al., (2005) pour réaliser l'extraction.

VI.1.2.3.1. Extraction et concentration de résidus de pesticides

L'échantillon de légume (1kg) est finement coupé et placé dans un mixer homogénéiseur pour être convenablement broyé. Une prise d'essai de 50g est introduite dans une ampoule à décanter puis on ajoute 80ml d'acétate d'éthyle et 50 à 100g de sulfate de sodium anhydre. Le mélange est agité durant 3mn. Après décantation et filtration (Wathman N° 5) le premier filtrat est recueilli. On ajoute de nouveau de l'acétate d'éthyle (50ml) à l'échantillon et on procède à une homogénéisation puis on décante et on filtre une seconde fois. Le mélange des 2 filtrats sera concentré à quelques millilitres en utilisant un rotavapeur dont le bain-marie est fixé à 40°C.

L'évaporation du solvant sera complétée si nécessaire sous azote toujours à 40°C. Le résidu récupéré sera dissout à l'aide d'un système de solvants acétone-n.Hexane. (30:70) et en ajustant le volume à 5ml.

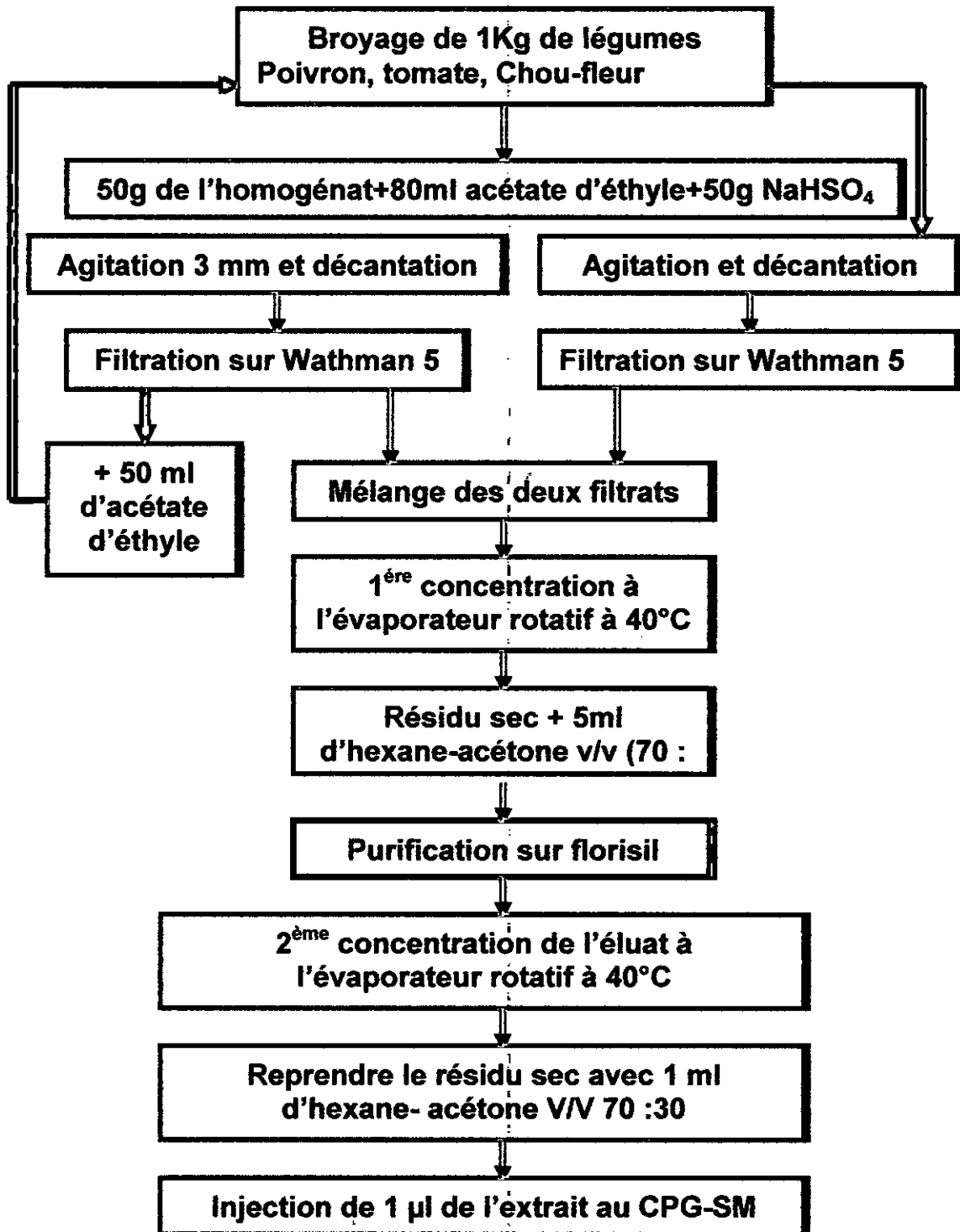
IV.1.2.3.2. Purification et concentration de l'extrait

Cette purification se fait généralement sur des mini-colonnes ou des cartouches dont la nature de l'adsorbant diffère selon la technique utilisée; ne possédant pas ces cartouches de purification nous avons modifié cette étape en appliquant une méthode de purification (Krynitsky et al., 1988; Valverde et al., 1991) qui s'adapte aux moyens techniques dont nous disposons au laboratoire. La purification des échantillons a été réalisé comme suit :

Nous avons utilisé une burette 250×10 mm en verre munie d'une valve d'arrêt. L'adsorbant utilisé est le Florisil qu'on aura préalablement activé à 400° C pendant 08 heures. Le fond de la colonne est tapissé d'une fine couche de laine de verre puis on y introduit 02 g de Florisil que l'on recouvre d'une fine couche de Na₂ SO₄ toujours activé de la même manière. On conditionne la colonne avec 25ml du mélange n-hexane-acétone (70 : 30 ; v/v) puis on laisse décanter en veillant à ce que le niveau de solvant soit toujours supérieur à celui de l'adsorbant. On dépose doucement 2 ml de l'extrait à purifier et dès qu'il atteint la surface de la phase stationnaire on procède à l'élution avec 25 ml de la mixture n-hexane-acétone (70 : 30 ; v/v). Cette élution nous permettra de collecter les pesticides dissous. L'éluât récupéré est concentré au rotavapeur qui permettra une évaporation des solvants à 40° C. Le résidu final sera dissout avec 1 ml du même système de solvant. L'extrait est ainsi prêt à être injecté dans le CPG-SM.

Les étapes du protocole expérimental de l'extraction des RP des échantillons prélevés sont schématisées dans la figure 5.

Figure 5 :
Extraction des résidus de pesticides de leur matrice.



(Y. Hirahara et al., 2005)

IV.2. Analyse des échantillons de légumes par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée de Spectrométrie de Masse

L'identification et la quantification de RP dans les légumes nécessitent une technique sensible. Les recherches dans la littérature montrent que la CPG couplée à la spectrométrie de masse est la méthode analytique la plus couramment utilisée; en effet la spectrométrie de masse s'est avéré être un outil performant pour l'identification des PPS dans les matrices les plus complexes ((Durand and Barcelo, 1991; Seiber et al., 1993 ; De Rossie et al., 2003).

IV.2.1. Principe de la chromatographie en phase gazeuse couplée de spectrométrie de masse

La CPG est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes de natures et de volatilités très diverses. Son domaine d'application essentiel est l'analyse des composés organiques. Le cœur du chromatographe est la colonne chromatographique qui renferme une substance solide ou liquide, appelé phase stationnaire et qui est balayée en permanence par un gaz vecteur (Tranchant, 1995).

Le processus chromatographique est discontinu :

A l'instant initial, l'échantillon est introduit en tête de la colonne. Dans le cas le plus fréquent, celui d'un échantillon liquide volatil, cette introduction prend la forme d'une injection au moyen d'une microseringue à travers une pastille de caoutchouc appelée septum dans une petite chambre portée à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon.

Les constituants du mélange injectés seront entraînés à la même vitesse que celle du gaz porteur et parviendraient tous ensemble à l'autre extrémité de la colonne, s'ils n'étaient freinés de façons différentes par l'interaction de leurs molécules avec celles de la phase stationnaire. Ainsi, les constituants de l'échantillon, partis en même temps de l'injecteur, vont se détacher les uns des autres dans la course à travers la colonne, selon leur affinité pour la phase stationnaire (Tranchant, 1995 ; Rouessac F. and Rouessac A., 2000).

Le CPG comprends :

- Un injecteur : c'est une zone chauffée où l'échantillon est introduit en solution au moyen d'une seringue puis vaporisé et mélangé au gaz

vecteur qui est classiquement l'hélium et constitue la phase dite mobile. Son Rôle consiste à véhiculer la analyses depuis l'injecteur jusqu'au détecteur *via* la colonne analytique.

- ✦ Le four et la colonne capillaire : le four contient l'élément clé de la séparation chromatographique, la colonne analytique.
- ✦ Le détecteur (Rouessac F. and Rouessac A., 2000; Bouchonnet, 2001).

Les colonnes garnies ont cédé leur place aux colonnes capillaires offrant ainsi une meilleure séparation des produits à analyser ; associées à la Spectrométrie de la Masse les possibilités analytiques s'élargissent à une gamme très importante de pesticides. Le Couplage CPG-SM est très utilisé pour l'analyse de RP dans les légumes (Ould Kankou, 2004).

Toute substance émergeant de l'extrémité d'une colonne de chromatographie est à priori analysable par une méthode de spectrométrie de masse. Le Spectromètre de Masse permet l'identification et la quantification des composés analysés. C'est une technique très puissante d'analyse structurale des composés organiques basée sur le principe d'ionisation et de fragmentation des molécules (Tranchant, 1995).

IV.2.2. L'appareillage utilisé

Les chromatographes en phase gazeuse couplé de spectrométrie de masse que nous avons utilisé sont le Shimadzu CPG-SM QP 2010 et l'auto-sampler Perkin-Helmer .

Le CPG comprends :

- ✦ L'injecteur de type split / splitless
- ✦ La colonne capillaire utilisée de type SE 30 présente les caractéristiques suivantes :

Phase stationnaire à 5% phénylméthylsiloxane, Longueur de la colonne : 25 m, Diamètre interne: 0,25 mm, Epaisseur du film: 0,25 μ m, Température maximale : 280 ° C

Le Spectromètre de Masse utilisée est constitué de :

- ✦ Source à impact électronique
- ✦ Quadripôle analyseur
- ✦ Système de détection
- ✦ Intégrateur enregistreur / logiciel / bibliothèque

Les conditions opératoires utilisées pour notre étude ont été établies en 2005 par Y. Hirahara et al., (2005) :

- Le gaz vecteur est l'Hélium dont le débit est à 0.77 ml.min^{-1} .
- L'injection se fait en mode splitless pendant 30 secondes. Ce mode est choisi pour l'analyse de composés faiblement concentrés, voir à l'état de traces.
- La température de l'injecteur est maintenue à 250°C , celle de la ligne de transfert à 280°C . L'énergie d'ionisation en impact électronique est de 70 eV .
- La température de la source d'ionisation est à 150°C ; la température de la colonne est initialement de 60°C pendant 1 min et sa programmation est d'augmenter à raison de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$, jusqu'à 280°C pour y être stabilisée pendant 7 mn.
- Les molécules éluées par chromatographie gazeuse ont été détectées par Impact électronique ; les paramètres suscités maintenus constants.
- Le logiciel est doté d'une bibliothèque pour identifier les spectres et noter tous les résultats

TROISIEME PARTIE:
RESULTATS ET DISCUSSION

I. Résultats de l'enquête

I.1. Utilisation des pesticides

Notre enquête nous a permis de regrouper les informations suivantes :

- ✚ Les personnes travaillant au sein des fermes sont généralement les membres d'une même famille propriétaire au nom de l'exploitation agricole.
- ✚ Leur niveau d'étude s'échelonne de l'analphabète jusqu'au cadre supérieur en passant par l'étudiant dont la présence est assez notable. Nous estimons à 35 % le taux d'analphabète, à 60 % ceux dont le niveau d'étude varie du primaire jusqu'au secondaire et à 05 % les universitaires. Nous avons aussi recensé 02 agriculteurs travaillant avec une riche documentation dont un cadre supérieur et un fournisseur spécialisé en agronomie.
- ✚ Le port de vêtements de protection est appliqué par une catégorie de manipulateurs tout à fait minoritaire, parfois par ignorance mais très souvent, tout simplement par négligence.
- ✚ Quand au respect de la réglementation, les agriculteurs propriétaires au non ont souvent tendance à rendre prioritaire la raison économique. Pas tous, car il y a aussi celui qui parle de Biopesticides et l'autre qui tient à respecter le délai avant la récolte et prend le soin de parler de la « marge de sécurité »; il attendra de dépasser largement le DAR tandis que son voisin fera sa récolte 48 heures après le dernier traitement en envisageant une éventuelle distribution instantanée.
- ✚ En vérité, bon nombre d'agriculteurs manipulateurs ou gestionnaires savent qu'il y a un délai à respecter avant la récolte et sont aussi informés sur les risque de toxicité des PPS notamment lors du non respect de la réglementation en vigueur. Des journées de vulgarisation organisées par la direction de la protection des végétaux et/ou des représentants de firmes distributrices de PPS veillent à passer l'information afin de mettrent en exergue les Bonnes Pratiques Agricoles. Cette collaboration ayant pour objectifs la protection du manipulateur, du consommateur, des récoltes et aussi de promouvoir la

vente de PPS n'apporte pas ses fruits car la négligence et / ou la raison économique priment souvent.

- ✚ La majorité des manipulateurs se plaignent de céphalées, de nausées et parfois de vomissement, notamment le jour même du traitement, mais pour la plupart, ils n'ont aucun suivi médical.
- ✚ Nous avons noté cependant le cas d'un manipulateur qui affirme avoir eu un suivi médical et se plaignait surtout de pseudo-anesthésie ou engourdissement au niveau de son bras droit. Cet agriculteur avoue que ce signe clinique est apparu après avoir lavé, sans gants de protection, le jerrican qui contenait la préparation du mélange des PPS.
- ✚ Au sujet des conditions de stockage : nous avons vu les récoltes au niveau des fermes rassemblés pour être vendues aux clients particuliers (passants), aux petits commerçants détaillants, aux grossistes et aux distributeurs mandataires. Nous ne savons pas si ces derniers traitent ou leurs marchandises supposées être déposées dans des chambres froides pour respecter les bonnes conditions de stockage.
- ✚ Il est aussi à noter que la législation stipule la présence d'un technicien agronome pour la vente des PPS qui puissent de façon juste et sure orienter le manipulateur agriculteur.
- ✚ Il existe une brigade mixte Agriculture-Commerce qui contribue à faire des sorties sur le terrain, sur la base de la loi 87-17 du 1^{er} août 87 et en application du Décret exécutif N° 95-405 du 02 décembre 95 relatif au contrôle des PPS, paru dans le journal officiel (Index PPS, 2003; données IPVCT, Jijel).

I.2. Les pesticides communément utilisés dans la région de Jijel

Nous avons procédé à une première approche en enquêtant aussi, sur la nature des pesticides utilisés ailleurs qu'au sein des trois sites préconisés pour notre étude, car nous estimons que l'enjeu du transfert des pesticides dans l'espace et le temps (notamment par les eaux) et ses répercussions de contamination *via* l'air, l'eau, et le sol ont leur importance.

Pour ce faire nous avons questionné 40 agriculteurs (gérants et manipulateurs des PPS) sur la nature des pesticides utilisés pour le traitement des légumes. Nos entretiens avec les agriculteurs des exploitations ainsi que les distributeurs des PPS nous ont permis d'établir la liste des pesticides les plus communément utilisés et de déduire aussi les classes les plus fréquentes pour le traitement des légumes dans la région de Jijel (tableau 9).

Sur la base de l'historique des traitements des cultures, il apparaît que les pesticides les plus fréquemment et communément employé dans la région de Jijel appartiennent à 7 classes chimiques de PPS et qui sont : les organochlorés (Endosulfan), les organophosphorés (chlorpyrifos, éthoprophos, malathion), les pyréthrinodes (fenvalérate, lambda-cyhalothrine, cyperméthrine, deltaméthrine), les carbamates (manèbe, propinèbe, moncozèbe, méthomyl), les triazoles (hexaconazole) , les nicotinoïdes (imidaclopride) et les acétamides (cymoxanil).

Tableau 9 : Les pesticides communément utilisés.

Pesticides utilisés	Nombre d'utilisateurs
Manèbe	40
Fenvalérate	35
Endosulfan	29
Lambda-cyhalothrine	28
Méthomyl	28
Chlorpyrifos	27
Cyperméthrine	15
Hexaconazole	15
Cymoxanil	12
Propinèbe	8
Malathion	8
Ethoprophos	5
Moncozèbe	3
Imidaclopride	3
Glyphosate	2

I.3 Le choix des pesticides

I.3.1. Utilisation des pesticides au sein des trois sites

Nos entretiens répétés avec les agriculteurs des trois sites nous ont aussi permis de faire une estimation comparative relative aux 15 pesticides communément utilisés (Tableau 10).

Tableau 10 : Utilisation des pesticides au sein des trois sites.

Nom commercial	Matière active	Site I	Site II	Site III
<u>Organochlorés</u> Thiodan 35 %	Endosulfan	+++	+++	++
<u>Organophosphorés</u> Pichlorex 48 % Mala 50 Mocap	Chlorpyriphos Malathion Ethoprophos	++ - +	+++ + -	+++ + +
<u>Pyréthrinoïdes</u> Cyper AS Vapococidin 20 EC Karaté 2,5 EC Delta 2,5 %	Cyperméthrine Fervalérate Lambda-cyhalothrine Delthaméthrine	++ ++ +++ +	++ ++ +++ +	++ ++ +++ +
<u>Carbamates</u> Trimangol 80 Antracol Helcozebe 80 Lannate 20 %	Manébe Propinébe Moncozébe Méthomyl	+++ + + +++	+++ + - +++	+++ - - +++
<u>Triazole</u> Anvil 50g/L	Hexaconazole	++	+	+
<u>Nicotinoïde</u> Commando	Imidaclopride	-	++	-
<u>Acétamide</u> Curzette	Cymoxanyl	++	++	++

+ : peu utilisé ; ++ : moyennement utilisé ; +++ : très utilisé ; - : non utilisé.

I.3.2. Le traitement des légumes analysés

A priori, les agriculteurs affirment utiliser les pesticides en respectant les recommandations du producteur et/ou fournisseur du point de vue modalité et dose d'application. Les doses de pesticides utilisés lors des traitements seront donc, selon leurs affirmations réglementaires et identiques dans les trois sites et par rapport à l'ensemble des PPS utilisés. Malheureusement ce n'est pas toujours le cas car notre enquête nous a permis de constater sur le terrain les faits suivants :

- Pour faire face à des dégâts et optimiser les chances de sauver leurs récoltes, certains agriculteurs prenaient parfois des initiatives de traitements abusives du point de vue fréquence d'application des PPS.
- Nous avons pu assister à deux reprises seulement (quand la collaboration le permettait) à la préparation des mélanges de PPS à pulvériser qui se faisait de façon approximative à l'aide d'une cuillère et en utilisant de simples jerricans munis « d'un tuyau pulvérisateur » comme outils pour traiter les cultures.
- Quand au DAR, nous avons aussi pu noter le non respect de la réglementation à plusieurs reprises.

Les tableaux 11, 12 et 13 récapitulent la liste des pesticides utilisés ainsi que les modalités de traitement des légumes analysés.

I.3.3. Les pesticides sélectionnés pour notre étude

L'analyse de RP dans les échantillons prélevés se limitera selon, l'historique des traitements des légumes et les moyens techniques utilisés à l'identification et le dosage de sept pesticides sélectionnés sur la liste des 15 pesticides, préétablie à la fin de l'enquête.

Tableau 11 : Traitement des poivrons par les pesticides

Echantillons de Poivron /Site	Traitement du poivron			
	Pesticides utilisés	Fréquence des traitements	Dose	DAR (jours)
Site I (1-8)	Endosulfan Fenvalérate λ -cyhalothrine Manèbe	3 à 5 fois/ 15 jours 3 fois/ 15 jours 3 à 5 fois/ 15 jours 3 à 6 fois/ 15 jours	1,5 l/ha 50 ml/hl 0,25 l/ha 240 g/l	3-7
Site II (9-16)	Endosulfan Chlorpyriphos Imidaclopride Méthomyl	3 à 5 fois/ 15 jours 3 fois/ 15 jours 2 fois/ 3 à 5 fois/ 15 jours	1,5 l/ha 150 ml/hl ND 120 g/l	≥ 15
Site III (17-24)	Endosulfan Cyperméthrin λ -cyhalothrine Méthomyl	3 fois/ 15 jours 3 fois/ 15 jours 3 à 5 fois/ 15 jours 3 à 5 fois/ 15 jours	1,5 l/ha 50 ml/hl 0,25 l/ha 120 g/l	ND

ND : non déterminé.

Tableau 12 : Traitement des tomates par les pesticides

Echantillons de tomates / Site	Traitement des tomates			
	Pesticides utilisés	Fréquence traitements	Dose	DAR (jours)
Site I (25-32)	Endosulfan Cymoxanil Manèbe	3 à 5 fois / 15 jours 3 fois/ 15 jours 3 à 6 fois/ 15 jours	1,5 l/ha 300 g/hl 240 g/hl	7-15
Site II (33-40)	Endosulfan Chlorpyriphos Malathion Cyperméthrine	3 à 6 fois/ 15 jours 5 à 9 fois/ 7 à 15 j. 3 à 6 fois/ 15 jours 3 à 9 fois/ 7 à 15 j.	1,5 l/ha 150 ml/hl 150 ml/hl 50 ml/hl	5-15
Site III (41-48)	Hexaconazole Chlorpyriphos λ -cyhalothrine	3 fois/ 15 jours 3 à 7 fois/ 15 jours 3 à 7 fois/ 15 jours	50 ml/hl 150 ml/hl 0,25 l/ha	≥ 5

Tableau 13 : Traitement du chou-fleur par les pesticides

Echantillons de chou-fleur / Site	Traitement du chou-fleur			
	Pesticides utilisés	Fréquence traitements	Dose	DAR (jours)
Site I (49-56)	Chlorpyrifos	3 à 5 fois/ saison	150 ml/hl	≥ 20
Site II (57-64)	Chlorpyrifos	5 à 7 fois/ saison	150 ml/hl	ND
Site III (65-72)	Chlorpyrifos	ND	150 ml/hl	≥ 10

II. Analyse qualitative des résidus de pesticides dans les légumes

Des préparations de solutions étalons des pesticides ciblés (1 ppm) sont réalisées et injectées au CPG-SM afin d'obtenir les chromatogrammes qui illustrent le temps de rétention des matières actives recherchées. Les figures 6 et 7 illustrent les chromatogrammes de l'endosulfan α , de l'endosulfan β et du chlorpyrifos dont l'identification a été confirmée par la bibliothèque NIST de notre CPG-SM. Après extraction des pesticides, les échantillons à analyser sont dilués aux 1/10 puis injectés pour être analysés.

Notre étude expérimentale consiste à faire le screening de 07 pesticides sur les 72 échantillons de légumes collectés au sein des trois sites et ce durant la période avril – novembre 2007. Les résultats de cette analyse multirésiduaire montrent la présence d'un pesticide dans certains échantillons de légumes selon les proportions suivantes :

- 9,72 % des échantillons s analysés s'averrent contaminés par les R P.

Sur les 07 pesticides sélectionnés, deux PPS ont été détectés. Ce sont l'endosulfan dans deux échantillons de poivron et le chlorpyrifos dans 05 échantillons de légumes dont trois de tomate et deux de chou-fleur. Les 5 autres pesticides recherchés à savoir le malation, la

fenvalérate, la cyperméthrine, la lambda-cyhalothrine et l'hexaconazole ne sont pas détectés dans l'ensemble des prélèvements.

Les résultats de l'étude qualitative peuvent être récapitulés comme suit:

- Représentation des chromatogrammes des échantillons 4 et 5 de poivron contenant des résidus d'endosulfan (figure 8 et 10).
- Représentation des spectres de masse de l'endosulfan présent dans les échantillons 4 et 5 de poivron (figure 9 et 11).
- Représentation des chromatogrammes des échantillons 33, 42 et 47 de tomate contenant des résidus de chlorpyrifos (figure 12, 14 et 16).
- Représentation des spectres de masse du chlorpyrifos présents dans les échantillons 33, 42 et 47 de tomate (figure 13, 15 et 17).
- Représentation des chromatogrammes des échantillons 65 et 67 de chou-fleur contenant des résidus de chlorpyrifos (figure 18 et 20).
- Représentation des spectres de masse du chlorpyrifos présent dans les échantillons 65 et 67 de chou-fleur (figure 19 et 21).

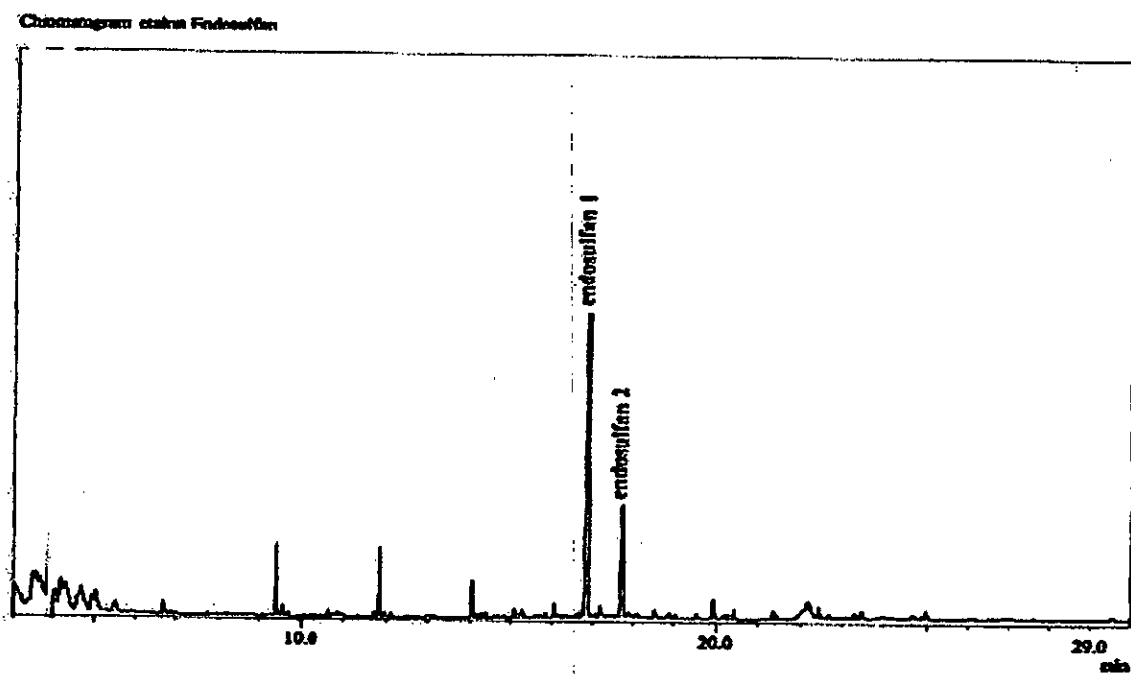


Figure 6 : Chromatogramme de la solution étalon de l'endosulfan α et β .

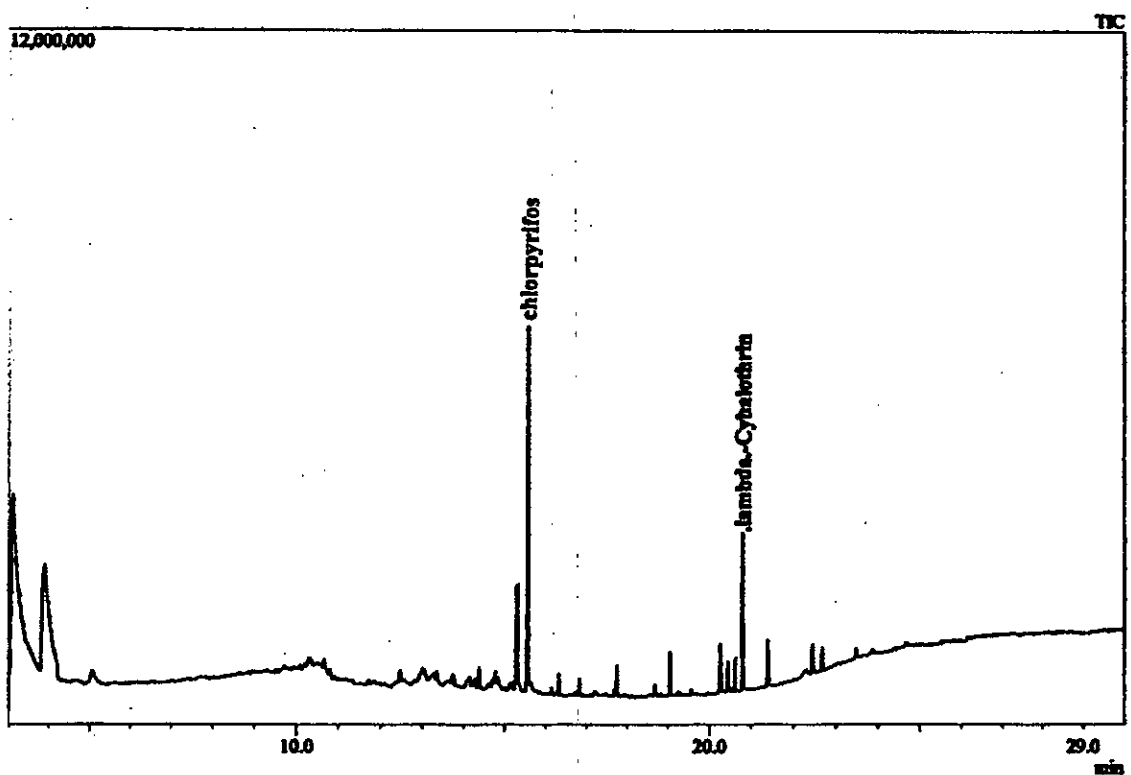


Figure 7 : Chromatogramme de la solution étalon de chlorpyrifos.

Chromatogramme etalon Endosulfan

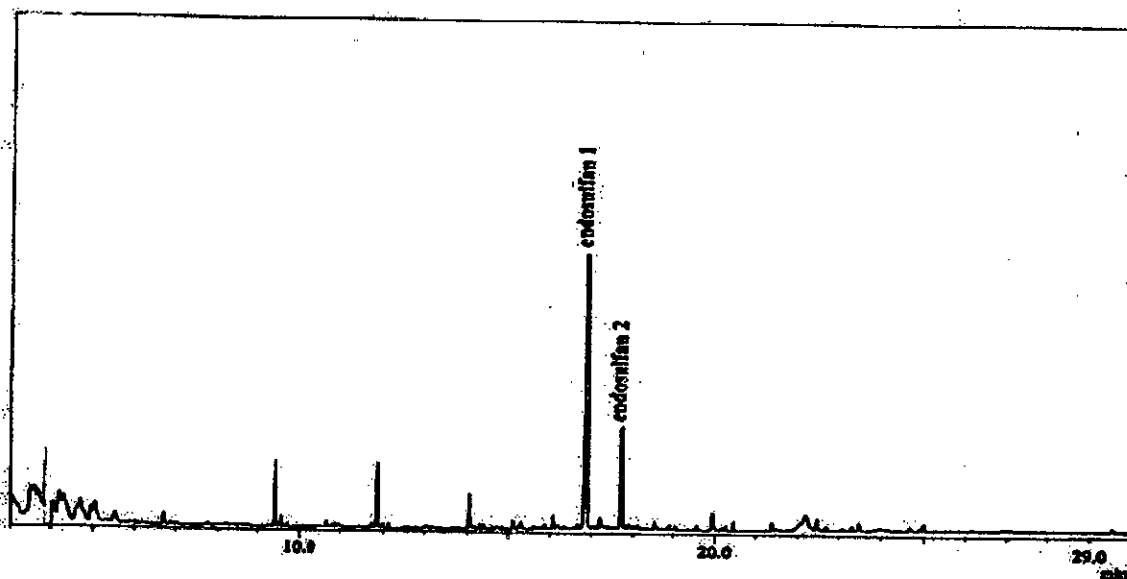


Figure 8 : chromatogramme de l'échantillon 4 de poivron.

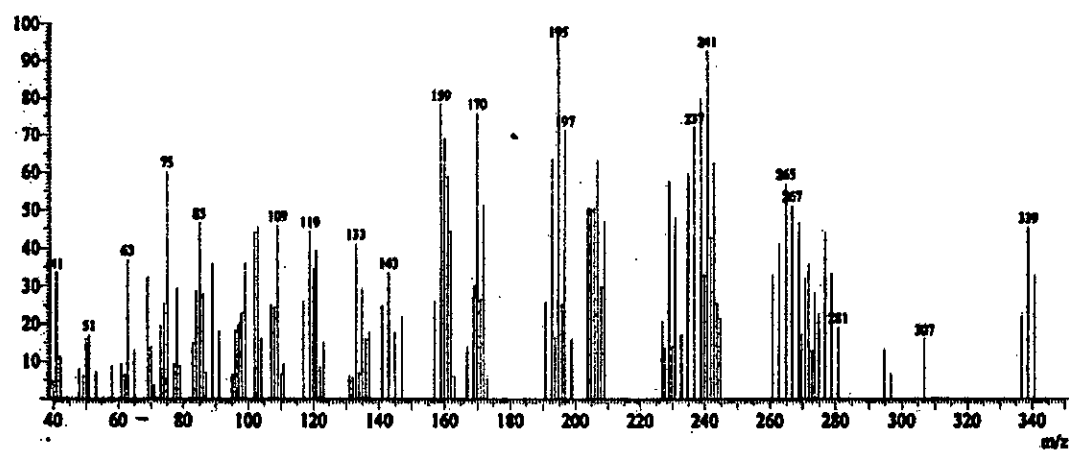


Figure 9 /a : Spectre de masse de l'endosulfan α présent dans l'échantillon 4 de poivron.

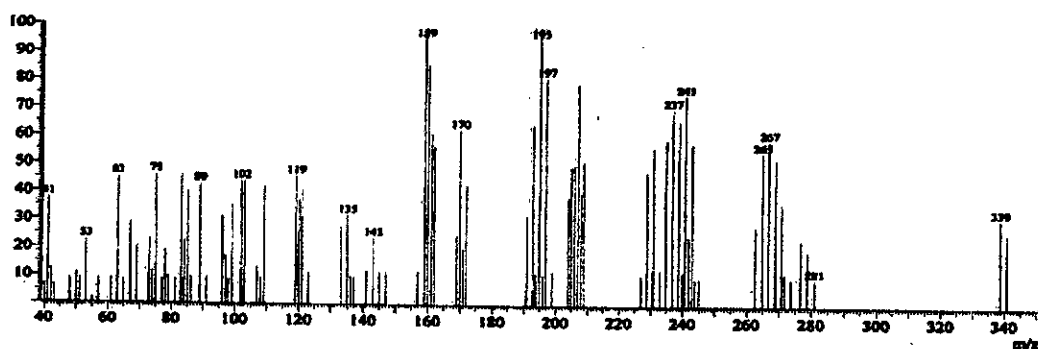


Figure 9/b : Spectre de masse de l'endosulfan β présent dans l'échantillon 4 de poivron.

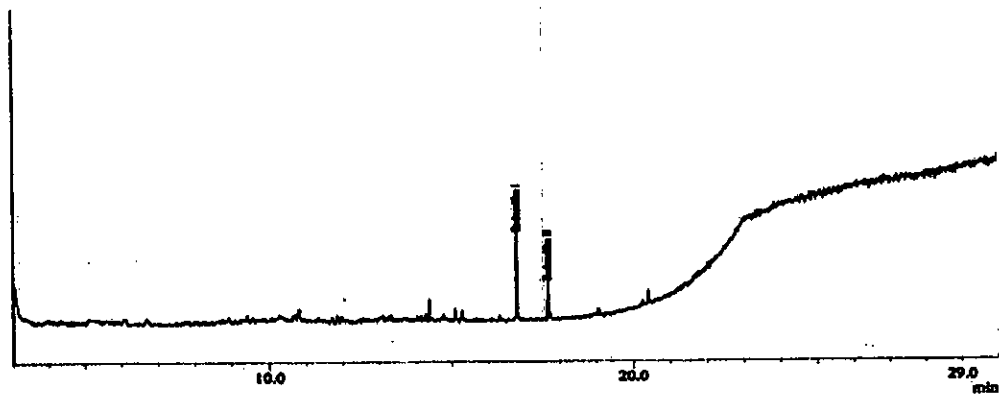


Figure 10 : chromatogramme de l'échantillon 5 de poivron.

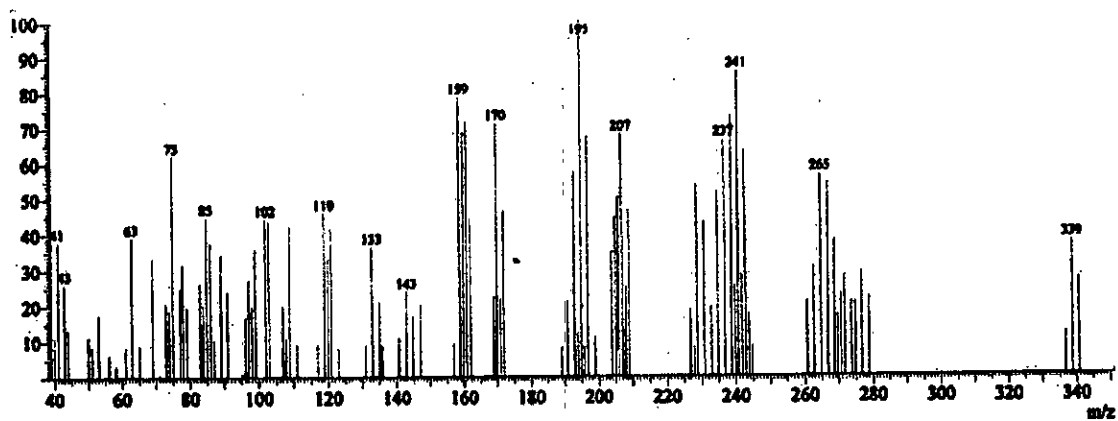


Figure 11/a : Spectre de masse de l'endosulfan α présent dans l'échantillon 5 de poivron.

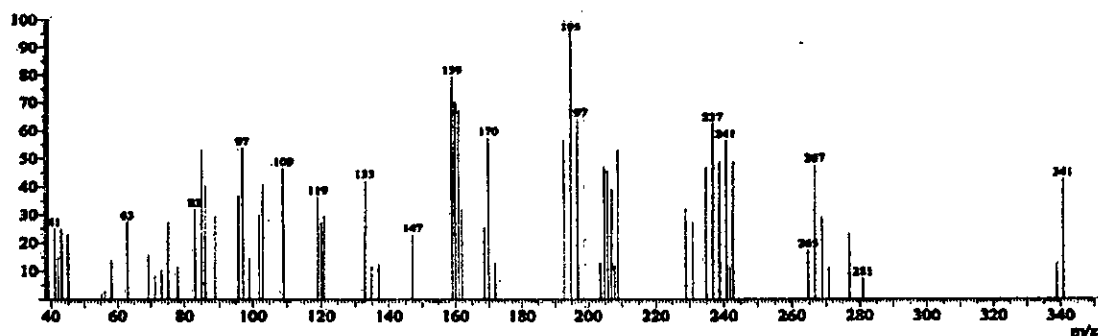


Figure 11/ b : Spectre de masse de l'endosulfan β présent dans l'échantillon 5 de poivron.

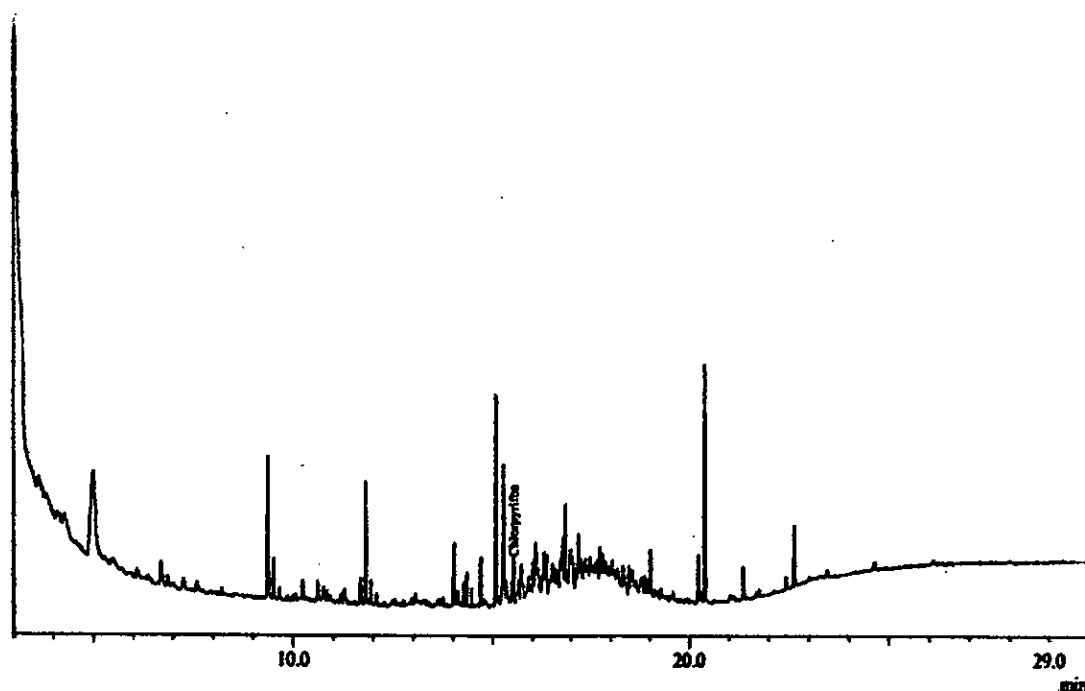


Figure 12 : Chromatogramme de l'échantillon 33 de tomate

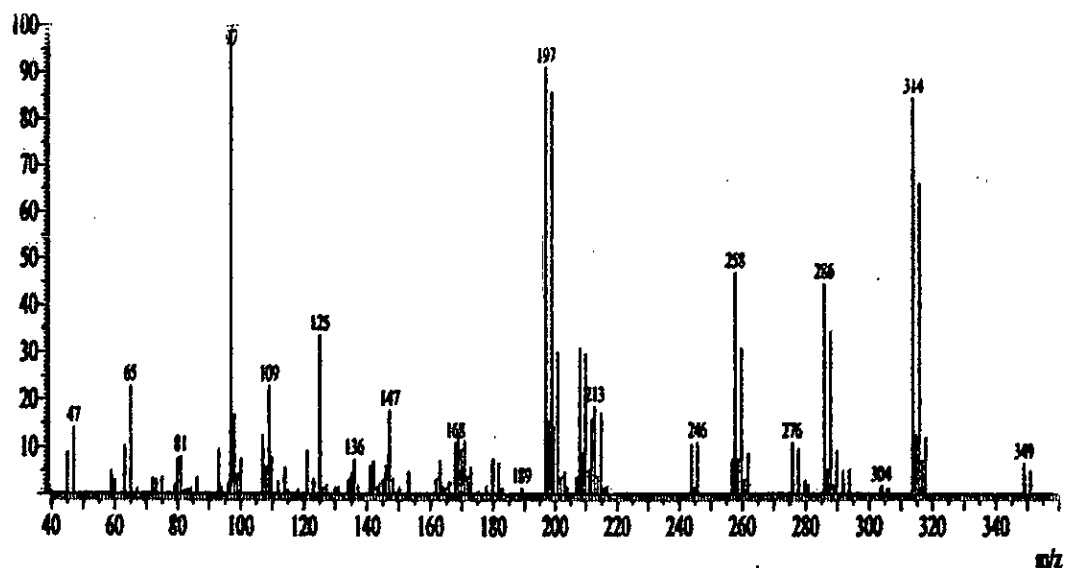


Figure 13 : Spectre de masse du chlorpyrifos présent dans l'échantillon 33 de tomate.

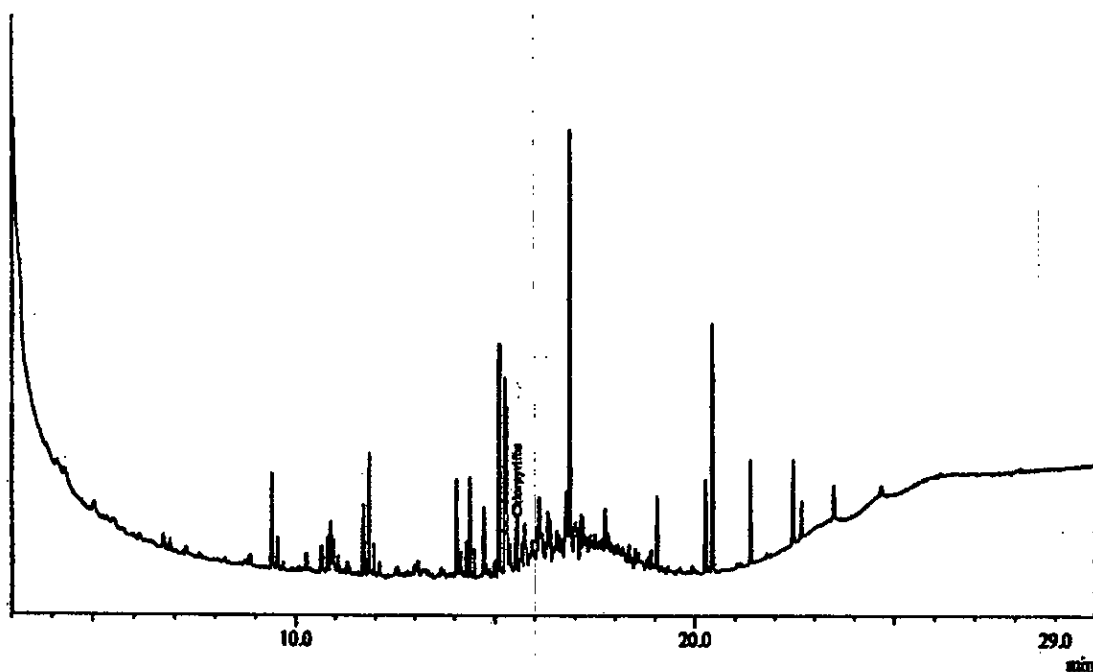


Figure 14 : Chromatogramme de l'échantillon 42 de tomate.

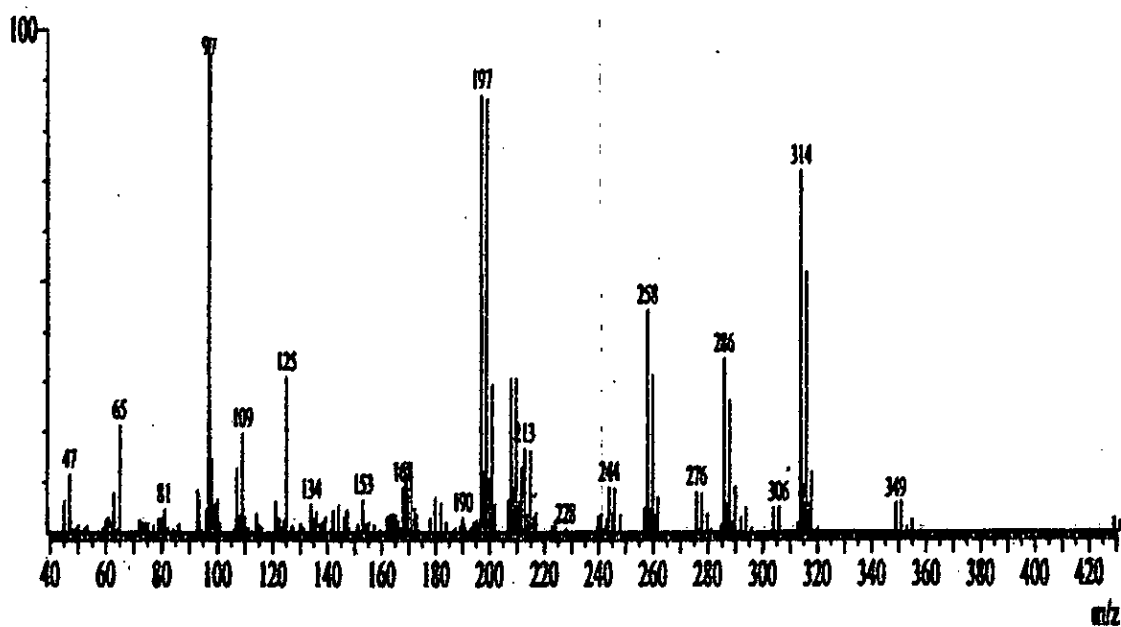


Figure 15 : Spectre de masse du chlorpyrifos présent dans l'échantillon 42 de tomate.

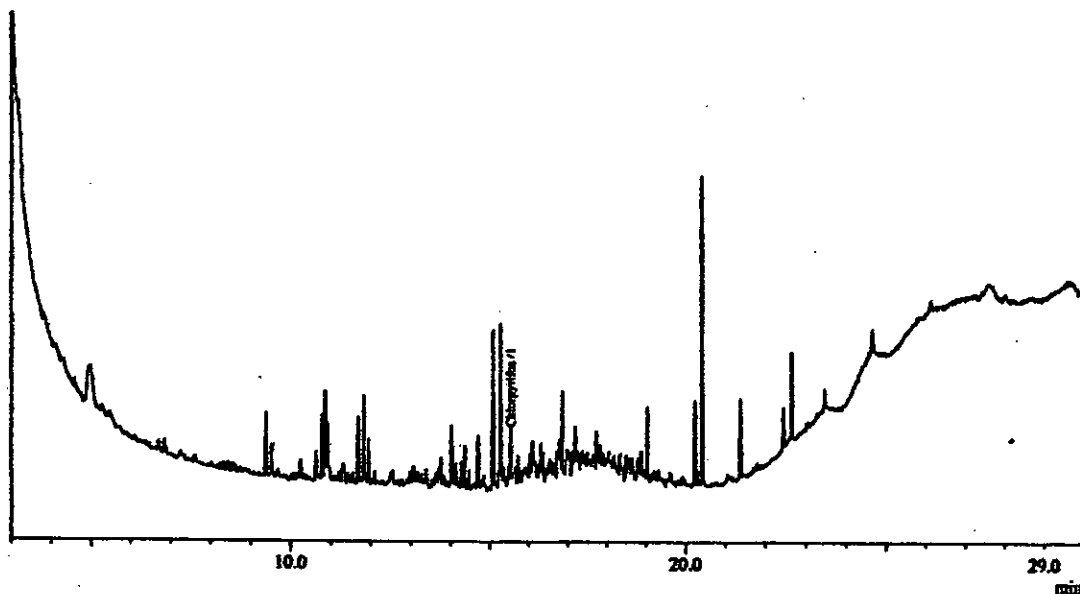


Figure 16 : Chromatogramme de l'échantillon 47 de tomate.

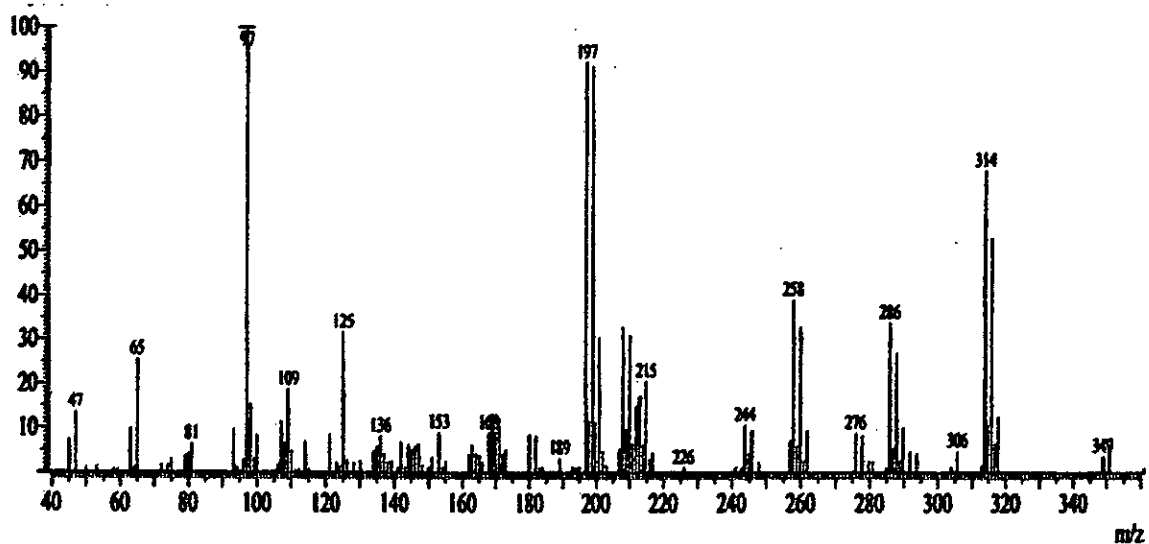


Figure 17 : Spectre de masse du chlorpyrifos présent dans l'échantillon 47 de tomate.

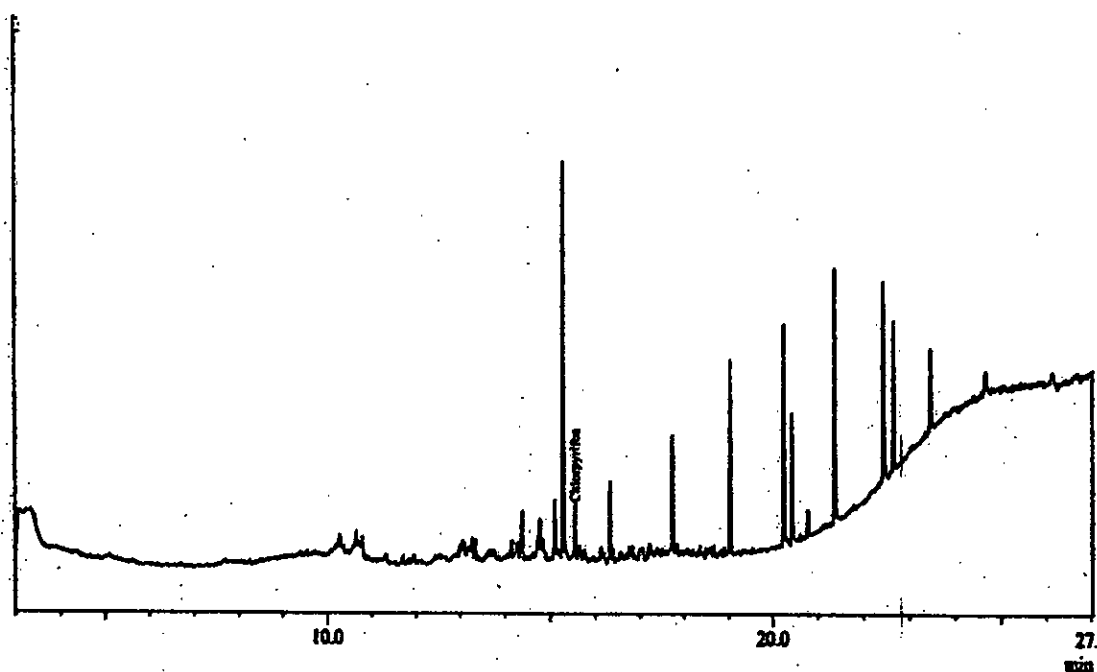


Figure 18 : Chromatogramme de l'échantillon 65 de chou-fleur.

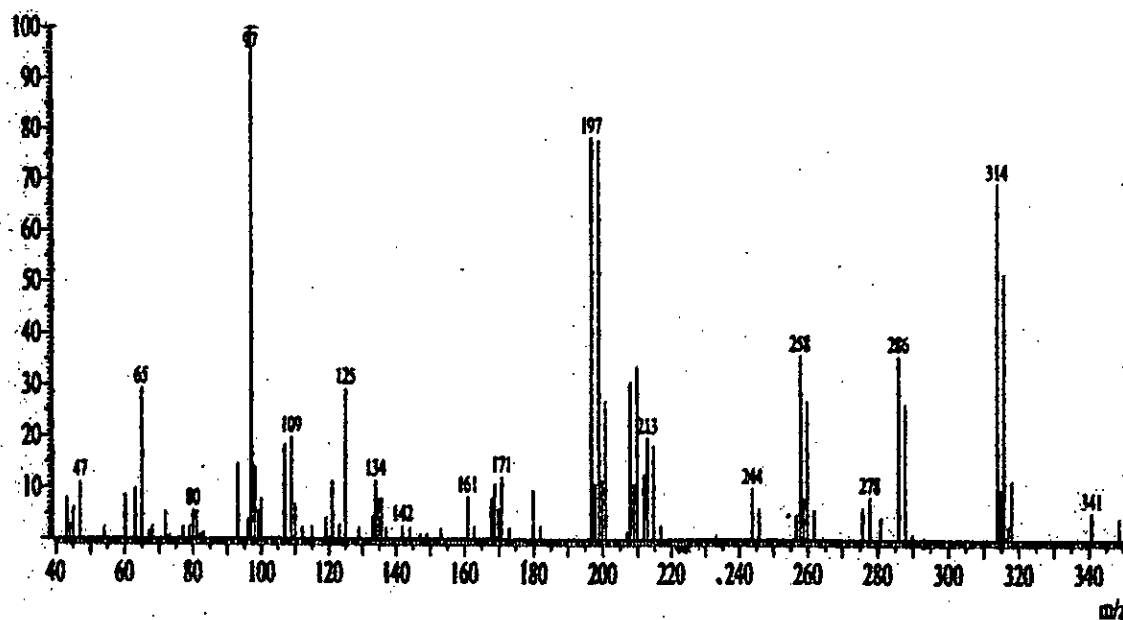


Figure 19 : Spectre de masse du chlorpyrifos présent dans l'échantillon 65 de chou-fleur.

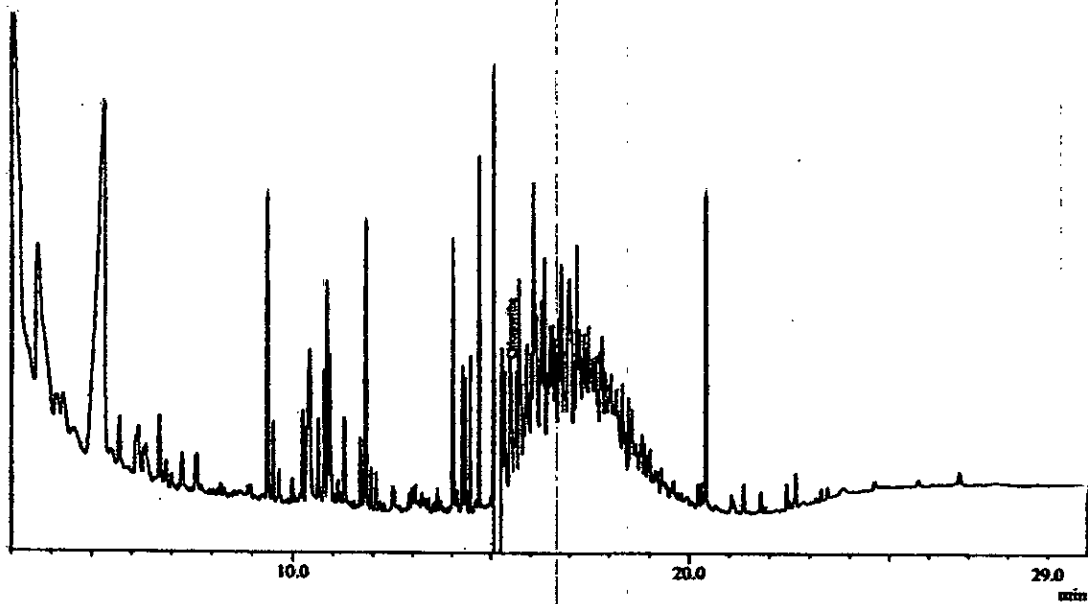


Figure 20 : Chromatogramme de l'échantillon 67 de chou-fleur.

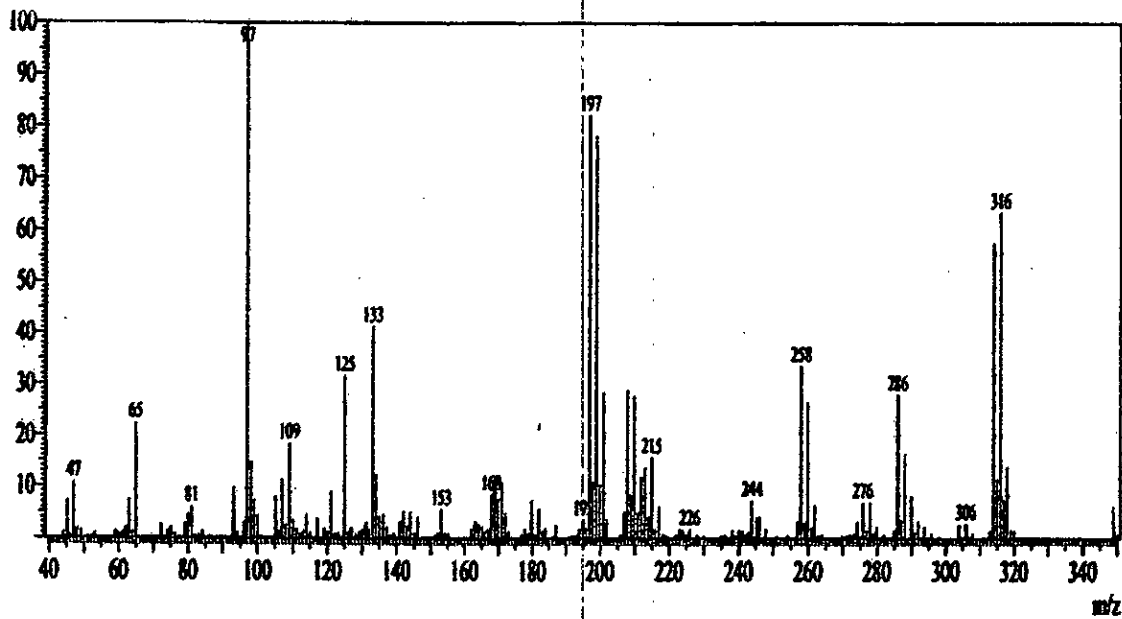


Figure 21 : Spectre de masse du chlorpyrifos présent dans l'échantillon 67 de chou-fleur.

III. Analyse quantitative des résidus de pesticides dans les légumes

On procède à l'établissement des courbes d'étalonnages relatives aux pesticides détectés dans les échantillons contaminés à savoir l'endosulfan et le chlorpyrifos. Pour ce faire on prépare des dilutions (0.05 à 5 ppm) de solutions standards (purs à 99,99 %) des substances actives identifiées que l'on injecte au CPG-SM.. Les courbes d'étalonnage de l'endosulfan α et β sont représentées par les figures 22 et 23, celle du chlorpyrifos par la figure 24.

✦ Dosage de l'endosulfan :

Le tableau 13 résume les concentrations de l'endosulfan dosés dans les échantillons de poivrons contaminés.

✦ Dosage du chlorpyrifos :

Les tableaux 14 et 15 résument les concentrations de chlorpyrifos dosés dans les échantillons de tomates et chou-fleur contaminés.

Sur les 9.72 % échantillons de légumes contaminés par les RP, 6.94 % ont des concentrations de PPS excédant la limite maximale résiduelle.

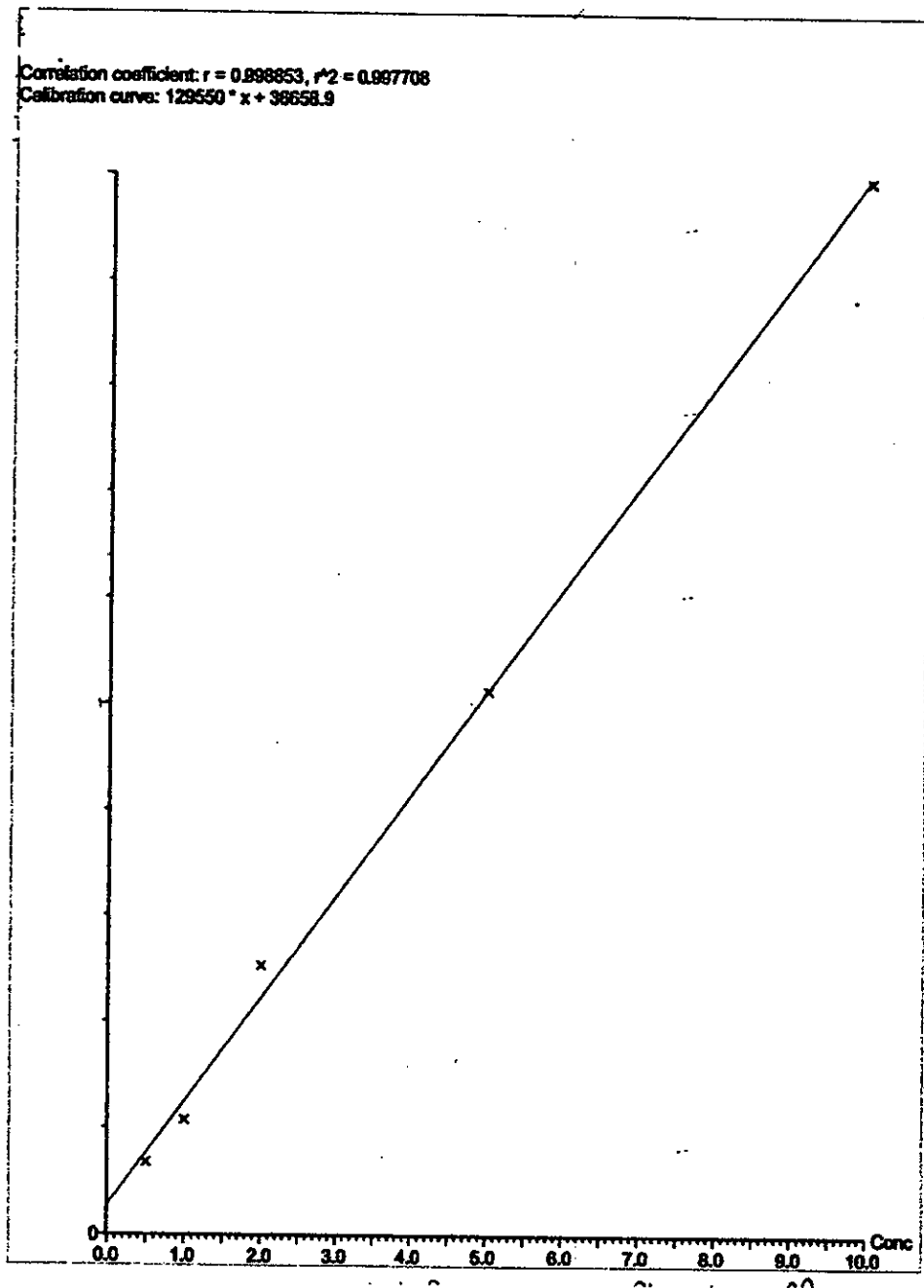


Figure 22 : Courbe d'étalonnage de l'endosulfan α .

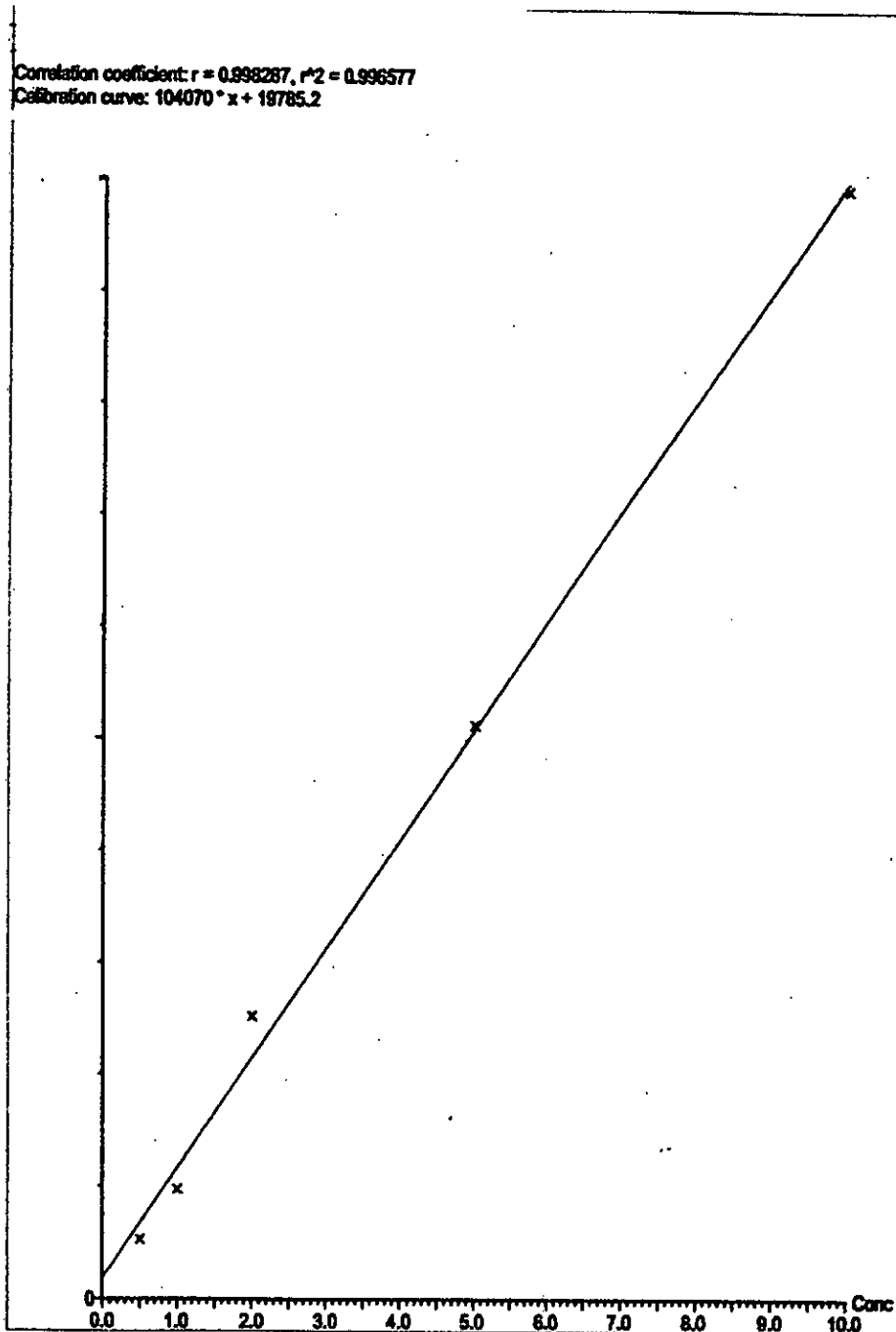


Figure 23 : Courbe d'étalonnage de l'endosulfan β .

Sur les 72 prélèvements de légumes analysés, deux échantillons contiennent des résidus d'endosulfan : ce sont ceux du poivron du site I dont les prélèvements sont faits au mois de mai et juin. Les échantillons 4 et 5 sont contaminés à des doses respectives de 1,112 et 0,748 ppm, relativement proche de la LMR (1 ppm). Par contre les tomates prélevées sur le site I et qui ont aussi été traitées à l'endosulfan ne contiennent pas de traces de ce PPS.

Les échantillons de poivrons et de tomates des sites II et III sont aussi exempts de résidus d'endosulfan. L'endosulfan α et β ont des temps de rétention variables et leurs doses sont sommées pour l'évaluation de la LMR.

Tableau 14 : Dosage de l'endosulfan des échantillons 4 et 5 de poivron.

Echantillon	Temps de rétention (mn)	Base m/z	Concentration Endosulfan α / β (ppm)	Concentration Endosulfan α et β (ppm)
Site I Ech.4 -Endosulfan α - Endosulfan β	16.822 17.678	194,90 194,90	0.816 0.296	1.112
Site I Ech.5 -Endosulfan α -Endosulfan β	16.823 17.677	194.80 194.80	0.514 0.234	0.748

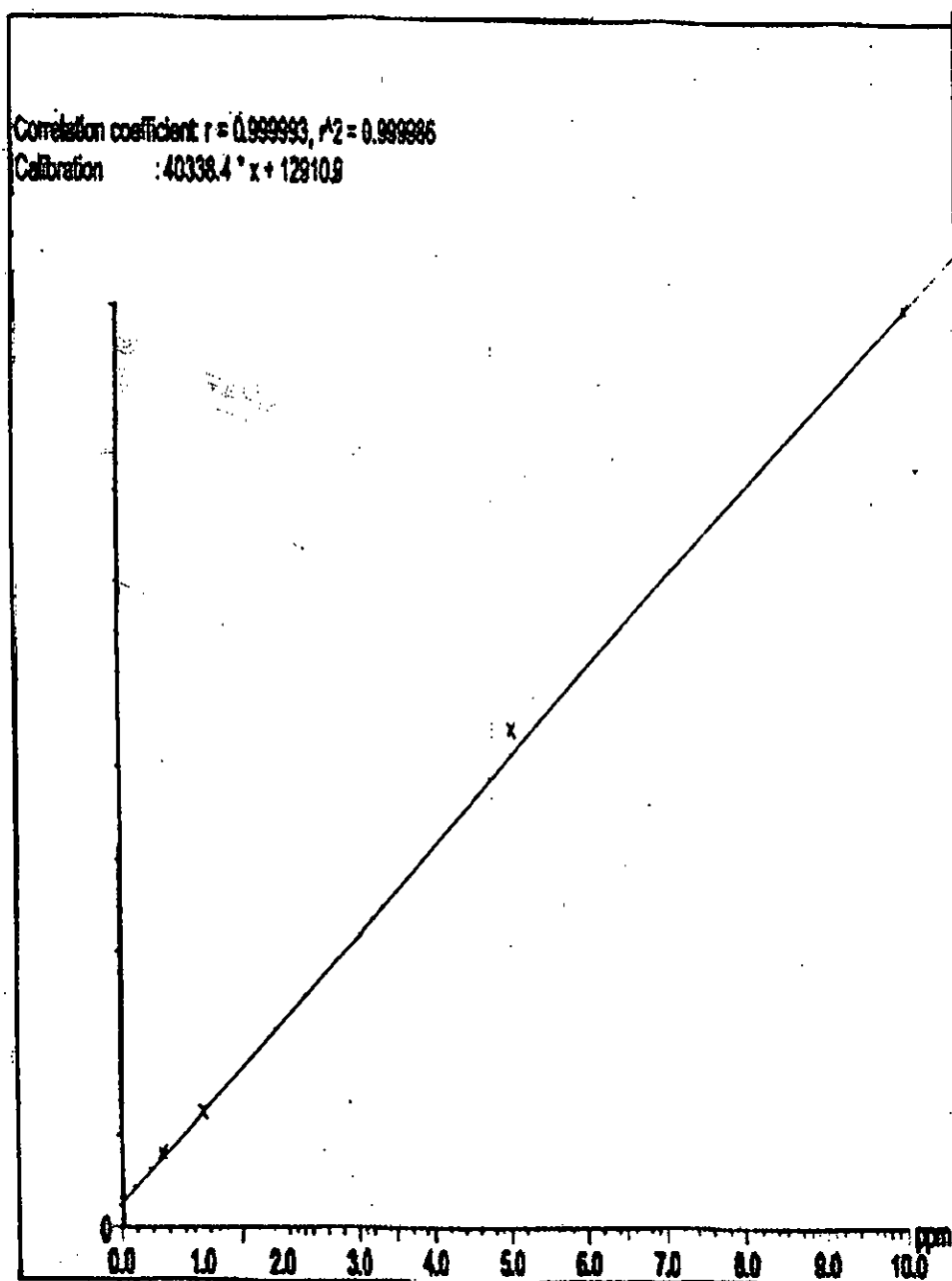


Figure 24 : Courbe d'étalonnage du chlorpyriphos.

05 échantillons de légumes contiennent des résidus de chlorpyrifos. Cet insecticide organophosphoré est décelé dans le site II dans un seul échantillon de tomate à une dose de 1,458 ppm dépassant nettement la LMR (0,05 ppm) et ce durant la semaine d'avril. A la même période il est aussi détecté dans la tomate du Nil à une dose élevée (0,920 ppm) ; cependant durant la semaine de juillet sa concentration est réduite de moitié. La contamination des échantillons de chou-fleur du site III durant le mois de septembre est notée dans deux prélèvements à des doses fluctuantes l'une faible proche de la limite de détection (0,036 ppm) et l'autre très élevée dépassant largement la LMR (1,214 ppm).

Tableau 15 : Dosage du chlorpyrifos des échantillons de tomate.

Echantillon	Temps de rétention (mn)	Base m/z	Concentration (ppm)
Site II Ech.33	15.521	96.95	1.458
Site III Ech.42	15.554	96.95	0.920
Site III Ech.47	15.534	96.95	0.492

Tableau 16 : Dosage du chlorpyrifos des échantillons de chou-fleur.

Echantillon	Temps de rétention (mn)	Base m/z	Concentration (ppm)
Site III Ech.65	15.534	96.95	1.214
Site III Ech.67	15.558	97	0.036

L'analyse multi résiduaire des échantillons de légumes (poivron, tomate, chou-fleur) indique la présence de résidus d'insecticides dont les concentrations varient d'une dose faible (0,036 ppm) jusqu'à des taux très élevés (1,458 ppm) pour le pesticide organophosphoré (chlorpyrifos) mais qui s'avèrent moins excessives pour l'organochloré (endosulfan) que nous avons ciblé.

➤ Au niveau du site I

Seulement deux échantillons de poivrons contiennent des résidus d'endosulfan. Tous les autres pesticides sont absents dans le reste des échantillons. Ces échantillons analysés durant la période allant de juin à juillet ont été prélevés 3 jours après le dernier traitement des cultures et ils étaient aussi destinés à une éventuelle commercialisation selon les affirmations du manipulateur des PPS. La notion du délai à respecter avant la récolte semblait tout à fait facultative dans l'esprit de cet agriculteur. Pour le traitement des poivrons nous avons constaté l'emploi d'une variété de pesticides, parfois à des taux non précis notamment en ce qui concerne l'endosulfan et le méthomyl.

➤ Au niveau du site II

Sur les 24 échantillons des trois légumes, 1 seul s'avère contenir du chlorpyrifos à une concentration 5 fois supérieur à la LMR : c'est celui de la tomate prélevée en avril. Nos visites répétées, nous ont permis de constater que ces tomates affectées de phytopathologie ont subi des traitements abusives à des fréquences augmentées, en ce qui concerne deux pesticides le chlorpyrifos et la cyperméthrine, ce qui explique cette contamination.

➤ Au niveau du site III

La fréquence de détection du chlorpyrifos est la plus élevée sur ce site. Cet organophosphoré insecticide est détecté dans deux légumes; la tomate et le chou-fleur du mois de septembre. Nous notons aussi bien la contamination d'échantillons cultivés en pleins champs qu'en serriculture. Malgré les pertes de pesticides au cours de l'épandage, notamment en plein champs, les concentrations dépassent à 3 reprises la LMR (Avril – Septembre) ce qui laissent supposer le non respect des bonnes pratiques agricoles. La collaboration avec les agriculteurs n'était pas fructifiante, cependant nous avons pu faire nos prélèvements et enquêter grâce à l'aimable collaboration de deux agriculteurs qui affirment que la fréquence des traitements est parfois exagérément augmentée et que le DAR n'est pas toujours respecté.

Tableau 17 : Résultats de l'analyse des échantillons de légumes contaminés

Légume	Pesticide détecté	Nombre d'échantillons		> LMR (ppm)
		Analysés	contaminés	
poivron	Endosulfan	24	02	01
Tomate	Chlorpyrifos	24	03	03
Chou-fleur	Chlorpyrifos	24	02	01

DISCUSSION

DISCUSSION

Les PPS sont omniprésents dans notre société moderne. Leur développement a en effet contribué à améliorer les rendements agricoles ainsi que notre qualité de vie, mais il en découle malheureusement une multipollution (aliments, eau, air et sol) qui touche à la santé des populations (Torres et al., 1995; Teke and Covaccicovi, 1993; Bouziani, 2007; Cisse et al., 2006). La contamination des légumes par les RP à des taux dépassant les normes constitue, à court et à long terme, un risque sanitaire potentiel dépendant de la persistance des pesticides et de la période d'exposition (Lu, 1992; Torres, 1996).

Il n'existe pas en Algérie de programme de surveillance veillant au contrôle de résidus de PPS dans les légumes. Cependant les travaux de Moussaoui et al. (1999) ont contribué à l'analyse de RP, après pulvérisation de pesticides sur des légumes, et ce afin d'évaluer les concentrations et de suivre leur cinétique de dégradation.

La région de Jijel étant connue pour sa vocation agricole, nous avons opté pour cette initiative de contrôle de résidus de PPS dans trois sortes de légumes collectés sur trois différents sites :

- Les échantillons de tomate et de poivron sont collectés au cours de 04 campagnes de prélèvement menées du 04 avril au 12 juillet 2007 alors que ceux du chou-fleur sont prélevés durant la période allant du 04 septembre au 05 novembre 2007.
- Le screening a porté sur les 07 pesticides sélectionnés à savoir l'endosulfan, le chlorpyrifos, le malathion, la cyperméthrine, la fenvalérate, la lambda-cyhalothrine et l'hexaconazole.

Sur un total de 72 échantillons de légumes prélevés sur les trois sites, 9.72 % sont contaminés par les RP dont 6.94 % à des taux résiduels de PPS excédant la limite maximale résiduelle (LMR) établie par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO). 90.28 % sont exempts de résidus de pesticides. L'enquête révèle aussi un fort potentiel d'utilisation des insecticides dans la région.

Nos résultats s'avèrent, relativement moins dramatiques que ceux des pays fortement industrialisés, car ils montrent une contamination nettement inférieure à celle des pays développés, dont les taux de contamination des légumes dépassent souvent les 50%. En France, plus de 50% des fruits et légumes sont contaminés dont 6.5% dépassant la LMR. En Europe, ces chiffres sont en moyenne de 39% et 5.6 % (AFSSA, 2005).

A l'inverse de nos résultats qui relatent la contamination de certains prélèvements, Massud and Akhtar (1997) en analysant des échantillons de légumes ont montré l'absence de toute contamination par les résidus de PPS car ils n'ont décelé aucune trace de pesticides dans tous les échantillons analysés. A Ontario, Frank et al. (1987) en réalisant un *monitoring* ont trouvé contrairement à nos résultats, un pourcentage majoritaire de positifs, qui cependant n'excédaient pas la LMR. D'autres travaux ont montré la présence de RP dans les légumes (12%) avec un taux de dépassement de 2.5 % qui est inférieur à nos résultats (Schattenburg Anusu et al., 1992). Yen et al., (1999) ont de leur côté contrôlé les RP dans des légumes et leur *monitoring* a donné un pourcentage de positifs supérieur à nos résultats (32%), le dépassement des normes étant aussi plus élevé (10%) en comparaison avec notre étude.

La CPG-SM nous a permis de déceler la contamination de nos légumes par 03 matières actives: l' α endosulfan, le β endosulfan et le chlorpyrifos, tandis que les cinq autres PPS ciblés sont absents dans l'ensemble des 72 échantillons analysés. Ces deux pesticides détectés, l'un organochloré et l'autre organophosphoré, se caractérisent principalement et communément par une persistance de longue durée, allant de un à six mois, qui favorise l'existence de taux résiduels dans les produits agricoles, en l'occurrence les légumes (ACTA, 2004). Au cours de la première partie de notre étude, nous avons pu identifier l'endosulfan ou le chlorpyrifos dans les trois légumes, poivron, tomate et chou-fleur. L'analyse quantitative nous a révélé des taux résiduels de pesticides dépassant parfois la LMR.

❖ Contamination des légumes par l'endosulfan

Seul les échantillons 04 et 05 de poivron du site I, sont contaminés à des doses respectives de 1.112 et 0.748 ppm. Plusieurs études expérimentales démontrent que les concentrations de RP dans les légumes sont sous l'influence de divers facteurs dont la matrice, les pratiques agricoles, le taux initial de pesticides pulvérisé, les conditions agro-climatiques, la nature du pesticide et sa durée de persistance (Yadava and Gupta, 1975).

➤ L'effet matrice :

Nos résultats montrent que l'effet matrice influe de façon évidente sur les concentrations de RP détectées car cet organochloré n'est décelé que dans le poivron alors que les tomates du même site ont aussi été traitées, selon les informations de l'agriculteur aux mêmes doses. Ceci laisse supposer la variabilité des probabilités de contamination selon la nature du légume :

- En effet les travaux de Magalhases et al. (1989) ont bien montré que les matrices de légumes réagissent différemment aux mêmes pesticides appliqués à des doses égales.
- D'autres travaux de recherche ont aussi prouvé que l'endosulfan se dégrade plus lentement dans le poivron que dans les autres légumes tels que la tomate et les concombres. L'étude expérimentale en simulation serricole, a donné comme résultats une demie vie de 8.22 jours pour l'endosulfan dans le poivron tandis que dans la tomate elle n'est que de 4.13 jours (Francisco, 2001).

Nous argumentons donc ces résultats tout d'abord par cet effet matrice, qui est en faveur de la contamination des poivrons par les résidus d'endosulfan et qui est du à la nature du système enzymatique donc au pouvoir de réaction du tissu végétal à ces toxiques (Yadava and Gupta, 1975).

➤ Les pratiques agricoles :

Les pratiques agricoles influent aussi sur la probabilité de contamination des échantillons analysés par l'endosulfan (Hamced et al., 1980):

- Les études de Chahal et al. (1992) relatif à l'influence de la dose initial appliquée sur la dégradation de l'endosulfan ont bien montré une diminution de sa concentration dans les légumes avec la baisse du taux initial d'application du PPS. Nous expliquons aussi cette contamination des poivrons par les résidus d'endosulfan par l'éventualité de pulvérisation d'une dose élevée d'endosulfan, dépassant la dose prescrite.
- D'autres part, les échantillons de poivrons positifs étant prélevés 03 jours après le dernier traitement, nous attribuons principalement la contamination des poivrons par les résidus d'endosulfan au non respect du DAR et ces résultats restent en concordance avec les exigences établies par l'OMS au cours de l'homologation, à savoir l'importance du respect de ce délai qui dans le cas des échantillons 3 et 4 n'a pas expiré et qui est estimé à deux semaines (ACTA, 2006; Index Phytosanitaire, 2003).

➤ Les caractéristiques pédo-climatiques :

Les caractéristiques pédo-climatiques ont aussi leur importance et influent sur les concentrations des PPS contaminants.

- Tout d'abord il est à noter que l'élévation de la température au niveau des serres favorise la dégradation des pesticides; des études ont montré l'effet saison ou température sur les doses de RP détectées dans les légumes (Shumacher et al., 1971) et nos résultats montrent aussi une plus forte contamination relative au prélèvement de la première semaine de mai (échantillon 4) à la température la plus faible.
- D'autres études expérimentales sur le terrain ont montré que les deux isomères (l'endosulfan α et β) sont fortement adsorbés, notamment dans les sols à pH acide à neutre. L'évaluation de leur demie vie dans les sols acides à neutres est de 1 à 2 mois pour l'endosulfan α et de 3 à 5 mois pour l'endosulfan β (ACTA, 2006 ; Santé Canada, 2007).
- Le sol du site I étant de texture argileux-limoneux-sableux et de pH : 6.5, nous supposons donc l'éventualité d'une contamination des poivrons par l'endosulfan par absorption notamment si les sols sont préalablement contaminés (EPA, 2002).

➤ Nature physico-chimique du pesticide :

Quand à la nature de cet organochloré, sa longue persistance, donc sa lente dégradation augmentent aussi les probabilités de contamination des légumes par les résidus d'endosulfan. Nos résultats montrent que les concentrations de l'endosulfan α sont supérieures à celles de l'endosulfan β dans les deux échantillons contaminés et ce conformément aux travaux de (Martinez Vidal, 1998) qui ont montré que les taux résiduels de l'endosulfan α sont toujours supérieurs à ceux de l' endosulfan. β .

- L'endosulfan commercial se compose de deux isomères α et β (70% et 30%) qui sont de nature photorésistant à la dégradation.
- Il se caractérisent par une forte rémanence; l'endosulfan α a une demie vie qui dure 60 jours, celle de l'endosulfan β est de 90 jours. (OMS, 2000; ACTA, 2006).

En plus de l'effet matrice, de l'éventualité de l'application d'une dose élevée, du non respect du DAR, de l'influence des facteurs pédoclimatiques, ces caractéristiques physico-chimiques peuvent justifier la contamination des échantillons de poivron par l'endosulfan.

Pour les échantillons de poivrons et de tomates non contaminés, pris dans des conditions agro-climatiques (T°, humidité pH, texture du sol) assez proches (site I) ou différentes (sites II et III) nous expliquons, à l'inverse, l'absence de résidus d'endosulfan par l'application des bonnes pratiques agricoles à savoir le respect de doses réglementaires d'endosulfan à pulvériser ainsi que le DAR.

En conclusion, bien que le poivron soit un légume qui subit beaucoup de traitement étant donné sa vulnérabilité aux divers ravageurs, les concentrations d'endosulfan que nous donne le CPG-SM ne sont pas très alarmantes car l'une est inférieure à la LMR (échantillon 5) et l'autre légèrement proche de la norme (échantillon 4). Cependant nous tenons à signaler que la récolte a été faite 03 jours après le dernier traitement.

❖ **Contamination des légumes par le chlorpyrifos**

L'analyse qualitative réalisée par CPG - SM relate la contamination de 5 échantillons par cet organophosphoré, dont 3 de tomate et 2 de chou-fleur à des doses variant entre 0.036 à 1.458 ppm. L'échantillon 33 de tomate du site II est contaminé à une dose de 1.458 tandis que les concentrations des échantillons 42 et 47 du site III contiennent respectivement 0.920 et 0.492 ppm. Pour le chou-fleur ce sont les échantillons 65 et 67 du site III qui contiennent des résidus de chlorpyrifos qui s'évaluent à 1.214 et 0.036 ppm.

Les taux résiduels de chlorpyrifos dans les produits agricoles dépendront aussi de plusieurs facteurs pouvant déclencher la dégradation de ce xénobiotique à savoir sa persistance, les conditions agro-climatiques, les pratiques agricoles et la nature du légume.

➤ **Nature physico-chimique du pesticide:**

Tout comme l'endosulfan, le temps de persistance du chlorpyrifos est long et dure 90 jours favorisant ainsi la contamination des produits de consommation alimentaire, en l'occurrence les fruits et légumes. Son délai avant récolte est de 01 à 06 semaines selon la nature des cultures (OMS, 2000; ACTA, 2004; ACTA, 2006).

➤ Les caractéristiques pédo-climatiques

Les variations des conditions pédo-climatiques dans le temps influent aussi sur les résultats.

L'effet de la saison :

L'effet de la saison sur la persistance de RP de chlorpyrifos dans les échantillons analysés est assez notable dans notre étude car les dépassements de LMR dans la tomate sont relevés aux printemps (échantillon 33 et 42), aux plus basses températures, ce que confirment les données de la littérature :

- D'après Burkhard and Guth (1981), une élévation de température de 10°C entraîne une volatilisation des pesticides 3,5 fois plus rapide, ce qui diminuerai le taux d'application initial et minimiserai les risques de contamination.
- L'élévation de la température dans les serres favoriserait la dégradation des pesticides notamment en été (Bedos et al., 2001).

Nos résultats ne reflètent qu'une seule contamination (échantillon 47 du site III) en été, l'unique durant toutes les campagnes, mais à une concentration nettement inférieure aux prélèvements 33 et 42.

Lessivage par les pluies :

La dégradation du chlorpyrifos est plus lente en comparaison avec les autres organophosphorés et une pluie efficace entraînerait une nette réduction de la concentration de RP décelées dans les prélèvement de chou-fleur (Dikshi and al., 1980). Pour ce dernier légume, nous constatons une forte concentration de RP dans les échantillons contaminés avant toute pluie (échantillon 65 à 1.214 ppm) et une nette baisse de la contamination après (échantillon 67 à 0.036 ppm), qui peut être le résultat d'un lessivage par les pluies.

➤ Les pratiques agricoles :

Nos résultats ont pour taux résiduel maximal, celui de l'échantillon 33 de tomate (1.458 ppm) du site II qui ont été traité à des fréquences très répétées en suivant le rythme des dégâts. Nous expliquons donc ce dépassement excessif de la valeur réglementaire par un surdosage au cours des traitements et nous tenons à préciser que malgré ces tentatives de traitements abusives, ce fermier a eu une récolte très médiocre qu'il a récupéré malheureusement majoritairement pour son propre entourage !

Les agriculteurs du site III ayant été pour la plupart assez réticents au cours de l'enquête, nos informations au sujet de leurs pratiques agricoles restent limitées. Pour cela nous évoquons la possibilité du non respect des doses appliquées mais insistons beaucoup plus sur le non respect du DAR, sur la base d'orientations retenues au cours de l'enquête.

➤ L'effet matrice :

Le chlorpyrifos est détecté aussi bien dans les tomates que dans le chou-fleur. Si les tomates et poivrons sont cultivées tous les deux sous serres durant la période avril-juin, la culture du chou-fleur a été réalisée en plein-champs à partir de juillet. Il est vrai que la culture en plein champs favorise les pertes de pesticides, cependant si au niveau du site III, nous comparons les concentrations du chlorpyrifos dans les deux légumes (tomate et chou-fleur) et nous remarquons que la valeur la plus élevée est celle du chou-fleur (échantillon 65 à 1.214 ppm). Nous expliquons ce résultat par l'effet matrice que confirment divers travaux :

- ❖ Ebling, (1963) rapporte que les facteurs relatifs à la nature du légume tel que type de la plante (raison mécanique, physique, plante dressée ou recroquevillé morphologiquement), la forme d'une partie de la plante (linéaire, étroite, large), la position (horizontale verticale) influencent la persistance des résidus sur la surface de la plante et par conséquent influent sur les concentrations de RP détectés au cours des programmes de surveillance.
- ❖ Les travaux de Awasthi and Laliha, (1983) ont montré que les RP persistent plus longtemps sur le chou-fleur en comparaison avec la tomate. En effet les surfaces rugueuses et poilues de légumes tel que celles du chou-fleur retiennent bien l'insecticide tandis que celles de la tomate et du poivron tout à fait lisses permettront une dissipation accélérée des pesticides.
- ❖ L'effet matrice est aussi relaté par (Jhala et al., 1998) qui appuient l'influence de la nature du chou-fleur favorisé par l'importance de la superficie villositaire exposée au traitement.

❖ Influence des facteurs pédoclimatiques

Les facteurs pédoclimatiques tel que l'humidité et la température ne contrôlent pas spécifiquement la dégradation des PPS mais plutôt l'activité métabolique microbienne. Pour

les microorganismes, il suffit qu'un facteur soit limitant pour que la dégradation s'arrête (Yaron, 1989). C'est la raison pour laquelle généralement la dégradation des PPS se produit aux plus basses températures et les cas de contamination sont le plus souvent relatés aux printemps et en hiver. De plus les possibilités de dégradation des pesticides sont moindres au niveau des sols naturellement acides (pH inférieur à 7), ce facteur réduisant l'activité biologique des microorganismes (Giroux, 2003). Au niveau des sites I et II le pH des sols est acide tandis qu'au niveau du site III le pH du sol est supérieur à 7. Ceci est en contradiction avec nos résultats qui comptabilisent le plus d'échantillons positifs sur cette station donc en plus de l'influence des divers facteurs suscités, nous suggérons le non respect des Bonnes Pratiques Agricoles pour interpréter les dépassements de LMR notamment pour l'échantillon 67 du site III.

Quand aux cinq autres PPS ciblés dans notre recherche et non détectés dans l'ensemble des échantillons analysés, nous justifions leur absence par leur dégradation en métabolites ainsi que le respect du DAR et des doses appliquées. En effet, sous réserve qu'il n'y ait pas d'abus de traitements des cultures en dose et/ou en fréquence, leur probabilité de détection seront plus faibles car leur demi-vie est courte (inférieure à un mois) en comparaison avec celle de l'endosulfan et du chlorpyrifos.

Si notre travail a mis en évidence la contamination des légumes par un seul PPS, l'endosulfan ou le chlorpyrifos, les enquêtes de la Direction Générale de la Concurrence de la Consommation et de la Répression des Fraudes (DGCCRF) de l'Union Européenne réalisées en 2005, révèlent la présence de deux jusqu'à huit matières actives différentes dans le même échantillon (AFSSA, 2005). Donc à priori, nos résultats semblent moins alarmants. Cependant cette constatation reste sous réserve.

❖ Pesticides non ciblés et métabolites

En effet nous ne pouvons assurer l'absence des autres pesticides non ciblés et ce d'autant plus que l'examen des profils chromatographiques montre des pics d'adjuvants et de métabolites de pesticides qui n'appartiennent pas au champ de notre screening :

- ↓ L'hydroxytoluène, adjuvant de l'abamectine est identifié dans les profils chromatographiques des échantillons 3 et 7 de poivron.

- ⚡ Le thiourée N-(3-methoxy phényl)-N'-(2-propenil), métabolite du moncozèbe est aussi identifié dans le profils chromatographiques de l'échantillon 1 de poivron.

❖ **Substances matricielles et autres contaminants**

D'autres parts nous ne pouvons négliger toutes ces substances contaminantes, qui sont généralement les mêmes dans l'ensemble des profils spectraux, mais qui diffèrent par l'intensité de leurs pics. L'analyse qualitative de nos échantillons permet l'identification de diverses molécules :

- ⚡ Les composés matriciels dont les acides gras (acide oléique...), les glucides (pentoses...), la vitamine C...etc.
- ⚡ Des substances à base de benzène et principalement le 1,2-benzendicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)ester dont l'intensité du pic est parfois prononcée et que l'on retrouve fréquemment .
- ⚡ D'autres substances organiques telles que les alcools, les aldéhydes, les cétones et les esters.

❖ **Influence de la préparation des échantillons à analyser**

Les résultats analytiques sont aussi fortement influencés par la manière de préparer les échantillons à analyser et la méthode d'extraction. Il est certes difficile d'optimiser les conditions d'extraction pour l'ensemble des pesticides, vu la variabilité de leur nature chimique. Les inconvénients de notre méthode sont tout d'abord les grands volumes de solvants utilisés et le fait qu'elle ne soit pas automatisables (Beltran et al., 1997; Boussah , 2001). Nous suggérons l'utilisation de la SPME quand les conditions le permettent qui réduirait au minimum la quantité de solvant organique et protégerait aussi le manipulateur des risques écotoxicologiques qu'il encoure (Massat and Laurent, 1999).

Durant l'étape de l'évaporation, une attention particulière est nécessaire pour minimiser la dégradation des pesticides en métabolites, qui occasionne des pertes. Cette technique étant relativement longue, les risques de pertes de RP sont favorisés notamment au cours de l'évaporation des solvants. A deux reprises (échantillons de poivron 11 et 12) nous avons été obligé d'augmenter la température du bain-marie à 50°C sans quoi l'obtention d'un résidu sec

était quasiment impossible, donc dans ces deux cas les pertes de RP sont à suspecter. Des travaux de recherche confirment l'éventualité des pertes en montrant que la demi – pasteurisation en vue de préparer la tomate concentrée baisse les résidus d'endosulfan de 66,5% (Hernandez et al., 2003).

❖ Influence de l'hygiène diététique

Il ne faut pas non plus négliger l'hygiène diététique qui influe aussi sur le résultat des taux résiduels de pesticides au cours des contrôles de qualité des produits alimentaires, notamment les fruits et légumes. Il est à préciser que nos échantillons ont été soigneusement lavés et que nos analyses ont été faites sur la totalité du légume. Après pulvérisation des pesticides, les résidus se dispersent dans la peau et les cuticules mais le lavage des légumes est insuffisant pour éliminer ces résidus. (Martinez, 1998).

Enfin, il est admis que les concentrations de résidus diminuent généralement entre la récolte et la consommation. En effet, les pesticides diminuent habituellement au cours du stockage, du transport, de la préparation, du traitement industriel et de la cuisson. Le lavage et l'épluchage sont les étapes initiales de la plupart des procédés de transformation industriels ou familiaux. Ils réduisent souvent les concentrations en résidus, en particulier pour les pesticides non systémiques (Even et al., 2002). Ceci relate le danger d'une négligence hygiénique en matière culinaire et laissent supposer dans ce cas une exposition du consommateur à des doses plus élevées.

La LMR est fixée pour les résidus présents dans l'ensemble du produit, y compris les parties non comestibles. Or, la plus grande partie des résidus est contenue dans cette partie non comestible qu'est l'écorce ou la peau (Arrebola, 1999). Des travaux de recherche ont montré que le taux des RP était énormément élevé dans les débris. Nourrir les animaux avec ces débris qui contiennent des RP peut causer un impact à graves conséquences sanitaires. En effet les pesticides lipophiles vont rejoindre les tissus contenant les lipides tel que le lait et seront inévitablement transportés à l'homme dans la chaîne alimentaire (Francisco, 2001).

❖ Influence des pratiques agricoles

Quand à l'influence des pratiques agricoles et sur la base de nos propres constatations sur le terrain, nous estimons que la première cause de contamination des cultures traitées est la mauvaise gestion de l'application des pesticides. Les doses relatées dans les tableaux

récapitulatifs sont représentatives des affirmations des agriculteurs, mais la réalité est tout autre car la volonté d'obtenir un bon rendement agricole reste souvent le principal objectif. En cas de dégâts, certains agriculteurs augmentent les fréquences de pulvérisation de façon exagérées pour essayer de sauver leurs cultures. Parfois il y a l'aberrance de l'emploi de pesticides à même effet : l'utilisation des PPS étant aussi relative au coût et à la disponibilité.

Les agriculteurs ne suivent pas une lutte chimique raisonnée, souvent par ignorance du danger que ça pose et des conséquences qui se répercutent, sur la santé humaine et sur l'ensemble de la biosphère. L'usage des PPS nécessite des connaissances théoriques et pratiques pour palier à minimiser les risques sur l'environnement, sur la santé des manipulateurs et des consommateurs de produits agricoles. Pour cela, un minimum d'instruction, de formation aux bonnes pratiques agricoles et de précautions seraient nécessaires. Les fermiers sont censés être orientés par les fournisseurs qui ne sont pas toujours formés pour ce travail bien que la loi le stipule (Directive ministérielle, citée administrative).

En hollande, des recherches ont montré qu'avec l'application, de la lutte intégrée dans les serres, une culture à haute productivité et de bonne qualité à été obtenue (Van Osten, 1992). En Californie, dans huit fermes, des tomates ont été cultivées selon la méthode classique mettant en œuvre l'épandage de pesticides, tandis que dans huit autres fermes, aucun pesticide de synthèse n'a été utilisé. Dans les deux cas, la production de tomates a été la même. Dans le deuxième cas, la faune locale, en particulier les arthropodes, ont été retrouvés en plus grand nombre et surtout avec une biodiversité supérieure (Houdebine, 2001). Ces résultats plaident en faveur des méthodes de lutte dites biologiques qu'il faudrait appliquer en alternative à la lutte chimique par les PPS.

Les plantes cultivées étant les cibles des applications de pesticides, il n'est pas étonnant à ce que l'on trouve parfois des résidus de PPS dans les aliments végétaux (légumes, fruits, céréales). Les différences de doses appliquées ainsi que le non respect du délai à tenir entre le dernier traitement et les récoltes influent sur les résultats de l'analyse des échantillons prélevés qui seront tolérables si la contamination ne dépassent pas les normes (CAC, 2002).

❖ **Le problème de l'auto-consommation**

Nous avons eu aussi l'occasion de faire les deux constatations suivantes que nous jugeons importantes à discuter :

⊕ Souvent les petits exploitants préfèrent, vendre leur caisses sur place, plutôt que de les livrer aux grands distributeurs et en étant sur le terrain on peut remarquer que beaucoup de passants s'arrêtent pour acheter ce qu'ils pensent être le plus frais alors qu'il est fort probable qu'ils achètent un légumes dont le DAR est loin d'être atteinte et qui par conséquent pourrait être contaminé à des concentrations élevées !

⊕ Un bon nombre de citoyens achètent les pesticides pour leur petit jardin notamment vignobles et légumes. Dans ces cas l'exposition risque d'être plus dangereuse en l'occurrence pour les enfants qui seront directement menacés d'une intoxication aigue en mangeant des tomates récemment traitées et ce malgré les recommandations du fournisseur qui étaient bien précises. Les enfants sont particulièrement exposés au risque des pesticides en raison de leur modèle particulier de comportements et de leur susceptibilité plus importante (CPEDD, 2000).

Soucieux de réaliser notre thématique dans sa globalité, nous aurions préféré débiter nos investigations par l'analyse multirésiduaire d'échantillons de sols et des eaux d'irrigations et ce avant tout traitement des cultures. Pour les légumes aériens tels que la tomate et le poivron, pour lesquels des contaminations ont pu ponctuellement être mesurées, des études complémentaires devront permettre de préciser les modalités de contamination; les légumes aériens sont-ils contaminés seulement en surface par simple contact ou la contamination est-elle systémique. D'autres parts l'éventualité de la contamination préalable des sols est aussi à élucider. Les eaux d'irrigation sont généralement souterraines et puisées dans le puit avoisinant, donc il serait intéressant aussi d'analyser ces eaux pour voir si elles ne sont pas contaminées par les pesticides du proche voisinage ou venant d'ailleurs.

D'une manière ou d'une autre, et quelque soit l'origine de cette contamination, elle reste toujours le résultat d'une action anthropologique à raison vitale et économique mais allant à l'encontre de la santé des populations.

**CONCLUSION
&
PERSPECTIVES**

CONCLUSION

Produits toxiques pour les nuisibles qu'ils combattent, les pesticides ne sont pas dénués d'effets nocifs sur la santé humaine. De nombreuses études associent le développement de certaines pathologies chroniques (cancer, baisse de la fertilité, malformations congénitales, maladies d'Alzheimer et de Parkinson) à l'exposition des populations aux pesticides. L'alimentation constitue pour l'homme une voie d'exposition prépondérante.

Les légumes, unanimement recommandés par les médecins et nutritionnistes, s'averrent malheureusement être des aliments potentiellement contaminés. Leur contamination par les RP à des taux dépassant les LMRS constitue pour l'homme, à court et à long terme, un risque sanitaire potentiel qui dépendra de leur toxicité et de leur concentration.. C'est dans ce contexte d'inquiétude, que nous réalisons notre étude ayant pour principal objectif l'évaluation du niveau de contamination des légumes.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une enquête sur les PPS communément utilisés dans la région de Jijel. Le résultat des informations obtenues auprès des agriculteurs et des fournisseurs montrent que la lutte contre les ravageurs des cultures est assurée principalement par une quinzaine de pesticides appartenant à différentes familles chimiques et dont les insecticides sont majoritaires. Sept substances actives jugées prioritaires faisant partie des insecticides organochloré (l'endosulfan), organophosphoré (chlorpyrifos et malathion), et pyréthroides (cyperméthrine, fenvalérate, cyhalothrine, l'hexaconazole) ont été sélectionnés pour notre étude.

Quatre campagnes de prélèvements sont réalisées selon une stratégie d'échantillonnage tout à fait aléatoire. 03 sortes de légumes (poivron, tomate et chou-fleur) ont été prélevés à Jijel sur 03 sites et ce durant la période allant du mois d'avril jusqu'en novembre 2007. Après extraction à l'acétate d'éthyle et purification sur florisil, l'identification et le dosage des résidus de pesticides détectés se font par CPG-SM.

Sur l'ensemble des 72 prélèvements de légumes, 9.72 % échantillons s'averrent contaminés dont 6.94 % à des taux résiduels de PPS excédant la limite maximale résiduelle établie par l'Organisation Mondiale de la Santé et l'organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO)

- Pour les prélèvements de poivron, l'étude analytique révèle la présence de résidus d'endosulfan dans deux échantillons du site I avec un cas de dépassement de LMR (l'échantillon 4).
- Pour les échantillons de tomates collectés en parallèle, nous avons détecté des résidus de chlorpyrifos dans 01 prélèvement effectué sur le site II et deux autres sur le site III. Leurs concentrations se sont avérées supérieures à la LMR à 2 reprises (échantillon 33 et 42).
- Quand au chou-fleur, deux échantillons du site III sont contaminés par les résidus de chlorpyrifos avec un seul cas de dépassement des normes, c'est l'échantillon 65.

Les matières actives décelées, à savoir l'endosulfan α , l'endosulfan β et le chlorpyrifos se caractérisent par une fréquence d'utilisation relativement élevée dans la région de Jijel et une longue demi-vie (1 à 3 mois) favorisant la persistance de leurs résidus. En ce qui concerne les cinq autres PPS ciblés, il n'existe aucune trace de leurs résidus dans les échantillons analysés.

Les résultats de notre travail, notamment les dépassements de LMR signalent l'éventualité de risques sanitaires du consommateur *via* une exposition alimentaire. Bien que les concentrations de RP soient sous l'influence d'un bon nombre de facteurs, nous attribuons principalement ces contaminations au non respect des règles de gestion de l'application des pesticides, en l'occurrence les doses d'application des PPS sur les cultures et le délai entre le dernier traitement et la récolte ou DAR.

Il est donc impératif de respecter la réglementation relative à l'utilisation des pesticides et la mise en place de programmes nationaux de surveillance de résidus de PPS dans les aliments et l'eau s'avère être le moyen indispensable pour protéger la santé du consommateur et minimiser les risques d'exposition alimentaire des populations. A cet effet, il serait utile et urgent que les administrations concernées interviennent afin :

- Former les intervenants qui gravitent autour des PPS en agriculture à savoir fournisseurs et manipulateurs professionnels.
- Vulgariser efficacement et raisonnablement, les bonnes pratiques agricoles, et mettre sur pied des campagnes d'information, de sensibilisation, et d'éducation de la population.

- ✦ Favoriser la disponibilité des méthodes alternatives.
- ✦ Envisager un essai de lutte raisonnée en utilisant les matières actives homologuées, reconnues pour leur impact faible sur l'environnement et la santé des populations.
- ✦ Passer à l'application de la lutte biologique en utilisant les biopesticides.
- ✦ Imposer des mesures réglementaires et surtout veiller au contrôle du respect de la réglementation quand à l'usage des PPS.
- ✦ Systématiser les contrôles de RP dans les légumes et fruits par le biais de programmes nationaux de surveillance et par la création de laboratoires spécialisés.

Evaluer l'exposition (alimentaire) des populations à l'endosulfan et au chlorpyrifos suppose de commencer par faire une estimation du niveau de contamination des denrées alimentaires et une estimation de leur niveau de consommation, puis de croiser les données selon des scénarios d'exposition les plus réalistes possibles. Notre travail devra donc être approfondi par :

- ✦ Une étude ESCAL ayant pour finalité de comparer les résultats avec les VTR, sur la base d'une méthodologie internationale préconisée par l'OMS et le FAO.
- ✦ Une étude épidémiologique à large envergure et longue échéance ayant pour objectif de caractériser l'impact sanitaire de l'exposition alimentaire.

L'écotoxicologie s'est fortement développée ces dernières années grâce au foisonnement d'expérimentations diverses et souvent fructueuses. Mais il devient indispensable d'opérer une sélection progressive des thématiques les plus prometteuses en terme de santé publique et d'environnement. La communauté scientifique devra persévérer dans le sens du développement durable, pour la protection des générations futures. A cet effet, les perspectives sont multiples :

- ✦ Evaluation du niveau d'Imprégnation des populations aux PPS en combinant les enquêtes épidémiologiques, le dosage des biomarqueurs et la modélisation.
- ✦ Etude in vivo et in vitro de la toxicité aiguë et chronique des PPS et de leurs métabolites.

- ✦ Analyse et recherche de PPS et de leurs métabolites dans les échantillons de sol.
- ✦ Etude de la toxicité des métabolites, des effets de synergie de PPS entre eux et de complexions avec d'autres molécules et des effets toxiques de ces interactions.
- ✦ Etude de la cinétique de dégradation des PPS dans les matrices végétales en plein champs ou en serriculture.

ANNEXE

Annexe 1 : Classification toxicologique des pesticides et phrases de risque (ACTA, 2004).

T : Toxique.

N : Dangereux pour l'environnement.

Xn : Nocif

T+ : Très toxique.

R21 : Nocif par contact avec la peau.

R22 : Nocif en cas d'ingestion.

R26 : Très toxique par inhalation.

R36 : Irritant pour les yeux.

R25 : Toxique en cas d'ingestion.

R37 : Irritant pour les voies respiratoires.

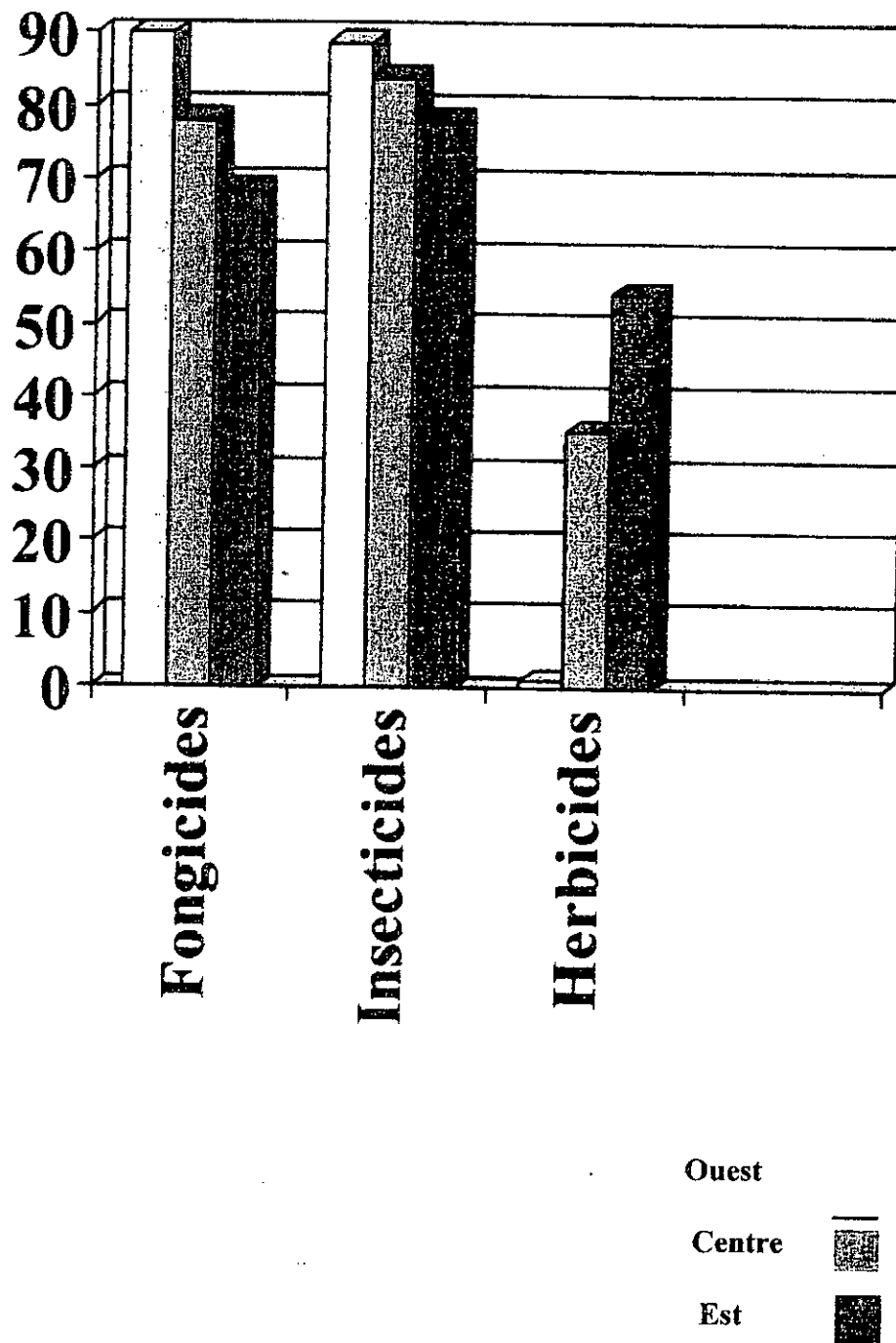
R43 : peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.

R20/22 : Nocif par inhalation et par ingestion.

R24/25 : Toxique par contact avec la peau et par ingestion.

R50/53 : Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

R51/53 : Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.



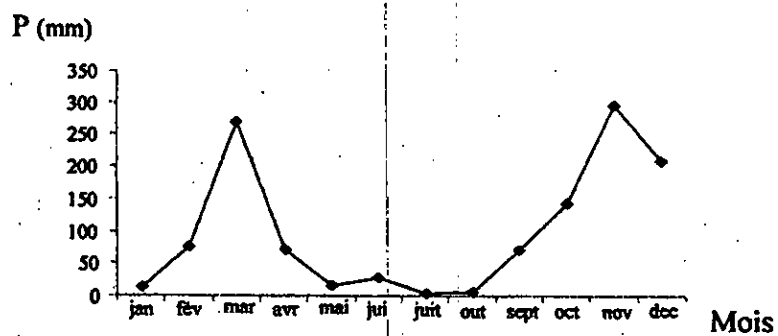
Annexe 2 : Utilisation des Pesticides en Algérie (Moussaoui et al., 1999).

COMMUNE	TOMATE P C		TOMATE S S		POIVRON S S		POIVRON P C		CHOUX-FLEURS	
	Superficie Couverte Ha	Production Qt	Superficie Couverte Ha	Production Qt	Superficie Couverte Ha	Production Qt	Superficie Couverte Ha	Production Qt	Superficie Couverte Ha	Production Qt
ELAOUANA	10	1300	2	2000	4,6	1886	15	150	0	0
SLMA	4	520	0	0	0	0	1	100	0	0
Z-MANSOURIAH	5	650	0,96	960	0,12	49	1	100	0	0
ERRAGUENE	6	780	0	0	0	0	2	200	0	0
FP	0	0	0,2	186	0,4	256	0	0		
JUEL	0	0	0,4	372	1,2	768	0	0	0	
KAOUS	0	0	2,15	2000	3	1920	3	420	15	1350
EMIR ABDELKADER	0	0	16,73	15558	44	28160	3	420	35	3150
TEXENNA	1	150								
DJIMLA	4	600								
BENI YADJIS	3	450								
TAHER	2	200	3	2550	49	34300	1	80	15	180
CHEKFA	2	240	6	3060	5,12	47560	6,9	560		
BORDJ-THAR	1	120								
OULED ASKEUR	1	120					1	80		
SIDI ABDELAZIZ	2	867	2	1600	6	3600	4	1500	3	300
EL KENAR	4	721	9,52	7616	42	2520	3	600	7	700
ELANCER	10	1600	0,1	68	1,84	1196	2	180	3	330
OUED ADJOL	20	3200	2	170	7,16	4654	1	90	3	330
BELHADEF	5	800	0	0	0	0	2	180	0	0
EL MILIA	42	306	2,8	2800	2,8	1120	33	2655	5	504
SETTARA	6	562	0,8	760	0,8	304	5	395	1	98
OULED YAHIA	2	182					2	150	0,5	48
SIDI MAROUF	4	720	0,2	220	0,24	96	4	440		
OULED RABAH	4	720					2	220		
GHEBALA	6	1080					4	440		
TOTAL WILAYA	144	19488	49,32	41834	259,28	151669	96	10310	88	8610

Annexe 3 : Production de Tomate, Poivron et Chou-fleur dans la Wilaya de Jijel (Données du service de l'agriculture, 2007).

Mois	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	somme
Précipitations (mm)	12	75	269	71	14	26	3	5	71	143	294	207	1190

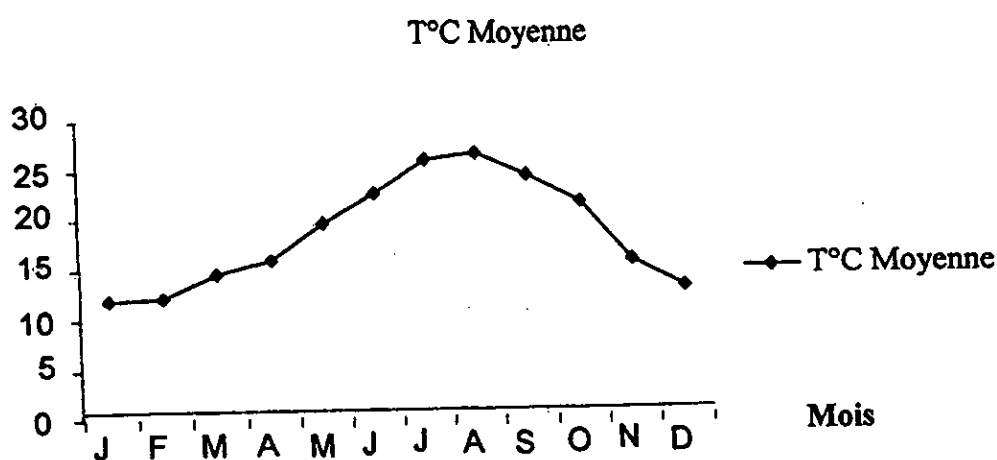
Annexe 4/a : Les moyennes mensuelles des précipitations à Jijel de l'année 2007 (l'ONM de Jijel).



Annexe 4/b : Les précipitations mensuelle au niveau de la wilaya de Jijel pendant l'année 2007

Mois	Température Maximale (°C)	Température Minimale (°C)	Moyenne (°C)
Janvier	16,19	6,25	11,23
Février	16,67	6,1	11,42
Mars	18,93	8,27	13,73
Avril	20,86	10	15,16
Mai	23,95	13,4	18,75
Juin	27,94	16,8	21,7
Juillet	30,86	19,4	25,13
Août	31,74	20,5	25,6
Septembre	28,79	18,2	23,52
Octobre	26,28	15,3	20,82
Novembre	19,84	10	14,99
Décembre	17,42	7,3	12,23

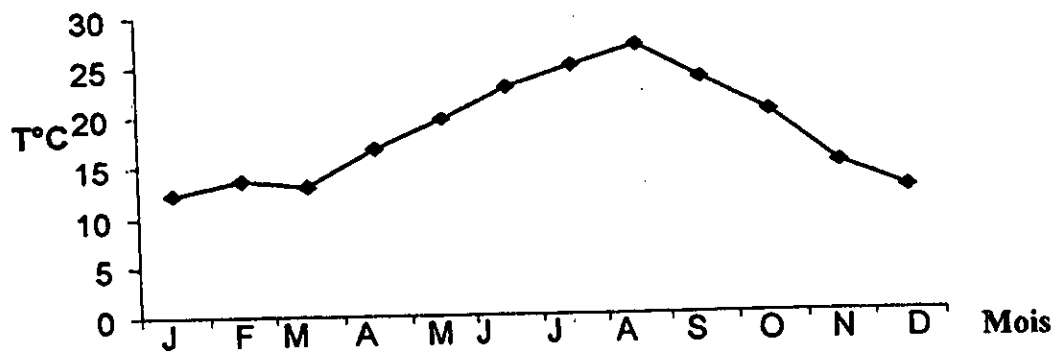
Annexe 5/a : Moyennes mensuelles de la température (°C) à Jijel durant la période 1997 -2007 (données ONM).



Annexe 5/b : Variations mensuelles de la température (°C) à Jijel durant la période 1997- 2007 (données ONM).

Mois (année 2007)	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Moyenne annuelle
T°C	12.3	13.6	13	16.7	19.7	22.8	25	26.8	23.5	20.2	15	12.4	18.41

Annexe 6 /a : Moyennes mensuelles de la température (°C) à Jijel, année 2007 (données ONM).

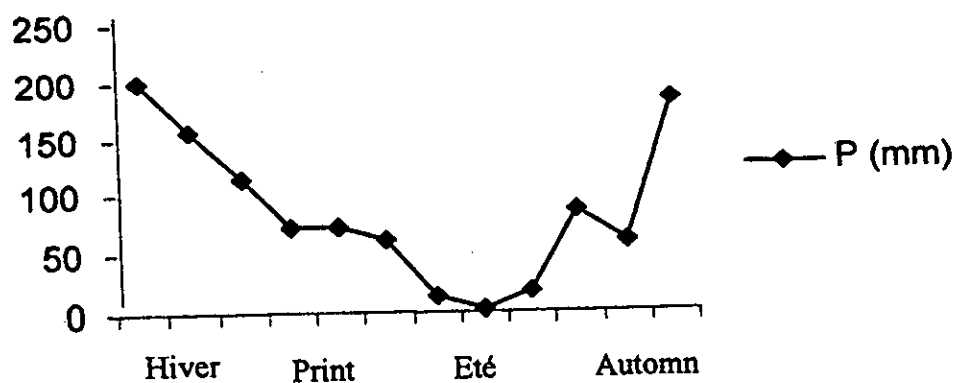


T°C mensuelles de l'année 2007

Annexe 6 /b : Variations mensuelles de la température (°C) à Jijel, année 2007 (données ONM).

Mois	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	Année
P (mm)	200,2	155,6	113,5	71,5	72,7	61	12,3	3,1	18,3	85,5	58,3	182,9	1034,9
Saisons	Hiver			Printemps			Eté			Automne			Année
P(mm)	496,3			205,2			33,7			326,7			1034,9

Annexe 7 /a : Précipitations mensuelles au niveau de la wilaya de Jijel pendant la durée 1997-2007



Annexe 7/b : Précipitations mensuelles au niveau de la wilaya de Jijel pendant la durée de 1997-2007

BIBLIOGRAPHIE

ACTA, 1995. Index phytosanitaire. Action de Coordination des Techniques Agricoles, 31^{ème} édition, Paris.

ACTA, 2002. Index phytosanitaire. Action de Coordination des Techniques Agricoles, 38^{ème} édition, Paris.

ACTA, 2004. Index phytosanitaire. Action de Coordination des Techniques Agricoles, 40^{ème} édition, Paris.

ACTA, 2006. Index phytosanitaire. Action de Coordination des Techniques Agricoles, 42^{ème} édition, Paris.

AFSSA, 2005. Rapport de l'Agence Française de la Sécurité Sanitaire Alimentaire sur la surveillance des résidus de pesticides dans les fruits et légumes, Direction Générale de la Concurrence de la Consommation et de la Répression des Fraudes. DGCCRF, France.

Agnihotri N.P., Dewan R.S. Dixit A.K., 1974. Residues of insecticides in food commodities from Delhi vegetables. *India Jentemol*, 36 : 160-162.

Agritox, 2005. AFSSA : « Base de données sur les produit phytosanitaires ». Direction du végétal et de l'environnement, www.afssa.fr//agritox.

Aguera A., Conteras M., Crespo J., Fernandez-Alba A.R., 2003. Multiresidue method for the analysis of multiclass pesticides in agricultural products by gas chromatography –tandem mass spectrometry. *University of Almeria, Spain, pesticides residue research*, 127(3): 347-54.

Anastasiades M., Lehotay S.J., Stajnbaher D., Schenck F., 2003. Fast And Easy Multiresidue Method. Employing-Acétonitrile. Extraction/ Partitioning and « Dispersive Solid-Phase-Extraction » for the determination of pesticide residies in produce. *JAOAC Int.86*: 412-431.

Andersson A., Palsheden H., *Fresenius J.*, 1991. *Anal. Chem.* 339:365.

Araoud M., Douki W., Rhil A., Najar M.F., Gazzah N., 2007. Multiresidue analysis of pesticides in fruits and vegetables by gaschromatography-massspectrometry. *J.Environmental science and health, part B, Volume 42 Number 2*.

Ahuja A.K., Soudamini M., Debi S., Awasthi M.D., Mohopatra S., Sharma D., Reddy P.P., Kumar N.K.K., Verghese A., 1998. Monitoring of vegetables for pesticide residue contamination at Harvest advances in IPM for horticultural crops. *Sympo. On pest management in horticultural crops: Environmental implications and thrusts, India, 15-17 October 98*: 243-246.

Ali S.F., Hasan M., Tariq M., 1979. Levels of dopamine, norepinephrine and 5-hydroxy-tryptamine in different regions of rat brain and spinal cord following chronic administration of organophosphate pesticide dichlorvos. *Indian J Exp Biol*, 17: 424-426.

Ambrus A., Their H.P., 1986. Application of multiresidues procedures in pesticides residues analysis. *Pure Appl. Chem.* 58(7): 1035-1062.

- Arbuckle T.E., Sever L.E., 1998. Pesticide exposures and fetal death: a review of the epidemiologic literature. *Critical reviews in toxicology*, 28 (3): 229-270.
- ARLA, 2001. Division de la gestion des demandes d'homologation: Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire. *Note réglementaire : REG 2001604, Sante Canada Ottawa (Ontario)*.
- Arrebola F. J., Francisco J., González E., Moreno M., Fernández-Gutiérrez A., Hernández-Torres M.E., Martínez-Vidal J.L., 1999. Evaluation of endosulfan residues in vegetables grown in greenhouses. *Pesticide Science* 57(7): 645-652.
- Aubertot J.N., Barbier J.M., Carpentier A., Gril J.J., Guichard L., Lucas P., Savary S., Savini I., 2005. Pesticides, agriculture et environnement : réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. *Rapport d'expertise scientifique collective, INRA et Cemagref, France, pp : 74*.
- Awasthi M.D., Laliha A., 1983. Comparativ persistence of synthetic pyrèthroids on caudiflowers. *J. Ento. Res.* 7: 139-144.
- Awasthi M.D., 1985. A rapid and efficient extraction cleanup method for GLC determination of synthetic pyrethroid residues in fruits and vegetables. *J. Food scitech India* 22(1): 4-6.
- Baldi L., Brochard P., Dartigues J.F., Salamon R., 1998. Effets retardés des pesticides sur la santé : état des connaissances épidémiologiques. *Revue d'épidémiologie et de santé publique*, 106 (46) : 134-142.
- Baldi L., Lebailly P., Mohammed-Brahim B., Letenneur L., Dartigues J.F., Brochard P., 2003. Neurodegenerative diseases and exposure to pesticides in the elderly. *Am J Epidemiol* 157: 409-414.
- Banerj R., Dixit B.S., 2003. Monitoring of Pesticide Residue In Sammer Fruits and Vegetables Growing on the Rivrrbed Sid. *Springer-Verlag, New York, Bull. Environ. Contoun. Toxicol.* 70: 783-788.
- Barnes K.A., Fussell R.J., Startin J.R., Mobbs H.J., James R., Reynolds S.L., 1997. Determination of the pesticide fenbutatin oxide in tomatoes, cucumbersand bananas by High Performance Liquid Chromtographic/Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry. *Journal ISSN.* 11(2) : 159-164.
- Barnett, Rodgers, 1994. Pesticides, immunotoxicology and immunopharmacology. *Second edition, Raven press, New-York, 191-211*.
- BCPC, 1997. "The pesticide manual", 11 th edition. *British Crop Protection Council*.
- Bedos C., Rousseau-Djabri M.F., Masson F.S., Barriuso E., Cellier P., 2002. Rate of pesticide volatilization from soil : an experimental approach with a wind tunnel system applied to trifluralin. *Atmospheric Environment, Vol. 36: 5917-5925*

Bedos C., Flura D., Rousseau M.F., Masson S., Cellier P., Barriuso E., 2001. Pesticide volatilization flux: a semi-field system. *The eight Symposium on the Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Danemark, août 2001.*

Bell M., Hertz-Piccioto L., Beaumont J., 2001. A case control study of pesticides and fetal death due to congenital anomalies. *Epidemiology*, 12: 148-156.

Beltran J., López F.J., Forcada M., Hernández F., 1997. Microextraction procedures combined with large volume injection in capillary gas chromatography for the determination of pesticide residues in environmental aqueous samples. *Analytical chimica acta*, 356: 125-133.

Bidleman T.F., 1988. "Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapour-particle partitioning". *Environmental Science and Technology*, 22: 361-367.

Bollag J.M., Liu S.Y., 1990. Biological transformation processes of pesticides. *Soil Science Society of America, ed. Madison, Wisconsin, USA.*

Bouchon C., Lemoine S., 2003. Niveau de contamination par les pesticides des chaînes trophiques des milieux marins côtiers de la Guadeloupe et recherche de biomarqueurs de génotoxicité. *Université des Antilles et de la Guyane, Guadeloupe, France.*

Bouchonnet S., 2001. Comparaison des performances des analyseurs quadripolaires en spectrométrie de masse : trappes ioniques versus quadripôles. *Spectra Analyse*, 222 : 11-18.

Bounias M., 1999. *Traité de toxicologie générale. Edition. Springer, pp : 412.*

Bouvier G., 2005. Contribution à l'évaluation de l'exposition de la population francilienne aux pesticides. *Thèse de doctorat de l'Université de Paris 5, France.*

Bouziani M., 2007. L'usage immodéré des pesticides: De graves conséquences sanitaires. *Le guide de la médecine et de la santé. Santemaghreb.com*

Bovey R.W., Young A.L., 1980. The science of herbicide 2,4,5-T and Associated Phenoxy herbicides. *Wiley, New York, 425-433.*

Burkhard N., Guth J.A., 1981. 'Rate of volatilisation of pesticides from soil surfaces; Comparison of calculated results with those determined in a laboratory model system'. *Pestic Sci.* 12, pp: 37-44.

CAC, 1993. Guidelines on good laboratory practice in residue analysis. Commission du Codex Alimentaire: *CAC/GL 40-1993.*

CAC, 1999. Recommended Method of Sampling for the Determination of Pesticide Residues. *CAC/GL 33:1999, Volume 2A, Part 1, Second Edition, Rome, 2000.*

CAC, 2001. Programme mixte FAO/OMS sur les Normes Alimentaires, Commission du Codex Alimentaire: Rapport de la trente-troisième session du Comité du Codex sur les résidus de pesticides, *Alinorm 01/24A. La Hayes.*

CAC, 2003. Joint FAO/WHO, Commission Codex Alimentarius: Food Standards Programme, *FAO, 00100 Rome, Italy.*

Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M-P., Coquet Y., 2005. Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales. *Editions France Agricole.*

Calvet R., Gouy V., Gaillardon P., Belamie R., 1996. Distribution des molécules pesticides entre les phases solides et liquides du sol. Signification du coefficient de distribution. *Actes du Séminaire National Hydrosystèmes, Nancy, pp: 104-105.*

Calvet R., Tercé M., Arvieu J.C., 1980. Mise au point -Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants : Conséquences des phénomènes d'adsorption. *Annales Agronomiques 31: 385-411.*

Cardon N., Vaillan C., Cren P., Gruffat B., Rappold J.P., Corbe H., 2005. *Annales de biologie clinique, ISSN, 63 (3): 329-334.*

Caux P-Y., Ménard L., Kent R.A., 1996. Comparative study of the effects of MCPA, butylate, atrazine, and cyanazine on *Selenastrum capricornutum*. *Environ. Pollut. 92: 219-225.*

Centre Saint-Laurent, 2005. Effets des pesticides sur la santé des amphibiens. *Environnement Canada, http://www.qc.ec.gc.ca/csl/pro/pro022ag_f.html.*

Chahal K.K., Singh B., Singh P.P., 1992. Persistence of endosulfan and fenvalerate on okra fruits. *Indian J.Ecol.19 (2): 196-199.*

Chan C.H., Perkin L.H., 1989. Monitoring of trace organic contaminants in Atmospheric precipitation. *Journal of Great Lakes Research, 15, 465-475.*

Chang A., Nonhaizan L., 2006. Determination of organ chlorine and pyrethroid pesticides in fruits and vegetables using SAX/PSA Clean Up Column. *Food Chemistry, 102 (1): 98-103.*

Charlier B., Plomteux C., 2002. *Annales de biologie clinique, Ed.Libbey-Eurotext, Montrouge, France. ISSN, 60 (1): 37-46.*

Cheret L., 1967. *L'eau. Ed. du Seuil, , pp: 127.*

Cirimele V., Kintz P., Ludes B., 1999. Evidence d'exposition de pesticide par analyse de cheveux. *Supplément de Clin Belg d'acta, 1 : 59-63.*

Cisse L., Fail S T., BadianeM., Diop Y M., Diouf A., 2006. Horticulture et usage des pesticides dans la zone périurbaine des Niayes au Sénégal. *Institut Sénégalais de Recherches Agricoles.*

- Colin F., 2000. Approche spatiale de la pollution chronique des eaux de surface par les produits phytosanitaires cas de l'atrazine dans le bassin versant du Sousson (Gers, France). *Thèse de doctorat préparée à l'Unité Mixte de Recherche Cemagref-ENGREF "Structures et Systèmes Spatiaux", Montpellier.*
- Cook J., Beckett M.P., Reliford B., Hammock W., Engel M., 1999. Multiresidue analysis of pesticides in fresh fruits and vegetables using procedures developed by the Florida Department of Agriculture and Consumer Services. *J. AOAC* 82: 1419-1435.
- Coote D.R., Gregorich L.J., 2000. La santé de l'eau, vers une agriculture durable au Canada, Direction de la planification et de la coordination de la recherche. *Direction générale de la recherche, Agriculture et Agroalimentaire Canada, Ottawa (Ontario).*
- Covaci A., Tutudaki M., Tsatsakis A. M., Schepens P., 2001. Hair analysis: another approach for the assessment of human exposure to selected persistent organochlorine pollutants. Toxicological Center, Belgium Laboratory of Toxicology, Medical School, *University of Crete, 71409 Voutes, Heraklion, Greece.*
- CPEDD, 2000. Comité permanent de l'environnement et du développement durable: Les pesticides: *Un choix judicieux s'impose pour protéger la santé et l'environnement.*
- Cross J.V., Walklate P.J., Murray R.A., Richardson G.M., 2001. Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 1. Effects of spray liquid flow rate. *Crop Protection*, 20: 13-20.
- Dabney B.J., 1998. REPROTEX Database, MICROMEDEX, Inc., *Englewood, Colorado.*
- De Rossi C., Bierl R., Riefstahl J., 2003. Organic pollutants in precipitation: monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in the region of Trier (Germany) - *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 28 (8), 307-314.
- Delemotte B., Foulhoux P., Nguyen S.N., Fages J., Portos J.L., 1987. « Le risque pesticide en agriculture ». *Arch. Mal. Prof.*, 48 : 467-75.
- Devez A., 2004. Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques. Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts, Département sciences de l'environnement et santé publique, *ENGREF, Montpellier.*
- Dewailly E., Ayotte P., Bruneau S., Gingras S., Belles-Isles M., Roy R., 2000. Susceptibility to Infections and Immune Status in Inuits Infants Exposed to Organochlorines. *Environ Health Perspect*, 10(3): 205-211.
- Diez C.W.A., Traag P., Zommer P., Marinero J., 2006. Comparaison of an acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples. *Journal of chromatography A*, 1131: 11-23.
- Dikshi A.K., Handa S.K., Awasthi M.D., Verma S., 1980. Note on the dissipation of endosulfan in tomato fruits. *Indian. J. Agric. Sci.* 50: 367-369.

- Directive 79/700/CEE, 1979. Commission du 24 juillet 1979, fixant des méthodes communautaires de prélèvement d'échantillons pour le contrôle officiel des résidus de pesticides sur et dans les fruits et légumes. *Document 379L0700 du Journal officiel n°L 207, pp : 26-28.*
- Dogheim S.M., Gad-allo S.A., El Marsafy A.M., 1999. Monitoring pesticide residues in Egyptian fruits and vegetables in 1995. *J.AOAC 82 (4): 948-955.*
- DGCCRF, 2000. Rapport sur la surveillance des résidus de pesticides dans les produits d'origine végétale, Direction Générale de la Concurrence de la Consommation et de la Répression des Fraudes, *Laboratoire de Massy, France. gov.fr/dgccrf/2000.*
- Dogheim S.M., God-allo S.A., El-syes S.A.M., Almaz M.M., Salama E.Y., 1996. organochlorine and organophosphorus pesticides residues in food from Egyptian local warked. *J. AOAC 79: 949-952.*
- Données IPVCT, 2007, Institut de la Protection des Végétaux et du Contrôle Technique, *citée administrative de la wilaya de Jijel*
- Dubus I.G., Hollis J.M., Brown C.D, 2000. Pesticides in rainfall in Europe. *Environmental Pollution, 110 : 331-344.*
- Durand, G., Barcelo D., 1991. Confirmation of chlorotriazine pesticides, their degradation products and organophosphorus pesticides in soil samples using gas chromatography-mass spectrometry with electron impact and positive- and negative-ion chemical ionization. *Anal. Chim. Acta., 243: 259-271.*
- Ebling W., 1963. Deposition, degradation, persistence and effectiveness of pesticides Residue. *Rev. 3: 35-163.*
- Edelahi M.C., 2004. Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer : Application aux herbicides phénylurées. *Thèse de doctorat de Université de Marne-La-Vallée.*
- Efthymiou M.L. 1996. Données pratiques sur la toxicité des pesticides : Toxicité des insecticides. *ISBN, Paris.*
- El Amil R., 1998. Analyse des résidus de certains pesticides utilisés contre les ravageurs et les agents pathogènes de la culture de fraise. *L'institut de Recherche Agronomique Libanais-Fanar.*
- Enrique M.O.J., Esterlita V., Dawn M.B., Norberto C.P.J., Melissa L.C., Yan J., James J.J., Joel W.A., Maternal hair-An appropriate matrix for detecting maternal exposure to pesticides during pregnancy. Institute of Child Health and Human Development, University of Philippines National Institutes of Health, Manila, Philippines. *Center for Healthcare Effectiveness Research, Wayne State University, Detroit, MI, USA.*
- EPA, 2004. Pesticides Industry Sales and Usage, Market estimates 2000-2001. *US Environmental Protection Agency.*

- EPA, 2002. US Environmental Protection Agency. *EPA 738-R-02-013*.
- Even I., Berta J. L., Volatier J. L., 2002. Evaluation de l'exposition théorique des nourrissons et des enfants en bas âge aux résidus de pesticides apportés par les aliments courants et infantiles. *Agence Française de Sécurité Sanitaire Alimentaire*, pp : 11.
- FAO/WHO, 1984. Codex Alimentarius Commission, Recommended methods of sampling for determination of pesticide residues. *CAC/PR5*.
- FAO/WHO 1993. Codex Alimentarius Commission, Codex Committee on Pesticide Residues, *Rome, Supplement1, Vol.2*.
- FAO, 1997. Directives techniques pour une pêche responsable. Le développement de l'aquaculture-5, Alimentation et l'agriculture organization of the united nations Rome, ISSN 1020-5292.
- FAO/OMS, 2001: Les quantités de pesticides de mauvaise qualité vendues dans les pays en développement sont alarmantes communiqué de presse OMS/04 1 février 2001.
- Fernandez-Alba A.R., Tejedor A., Aguera A., Contreras M., Garrido J., 2000. Determination of imidacloprid and benzimidazole residus in fruits and vegetables by liquid chromatography_ mass spectrometry after ethyl acetate multiresidue extraction. *J. AOAC 83: 748-755*.
- Fillion J., Hindle R., Lacroix M., Selwyn J., 1995. Multiresidue determination of pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography-mass selective detection and liquid chromatography with fluorescence detection. *J. AOAC 78(5): 1352-1366*.
- Fillion J., Sanve F., Selwyn J., 2000. Multiresidue method for determination of residues of 251 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/ mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection. *JAOAC 83 (3): 691-698*.
- Flogeac K., 2004. Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques. *Thèse de doctorat, Université de Reims, France*, pp : 20.
- Fontana A., 1998. Incidence rates of lymphomas and environmental measurements of phenoxy herbicides: ecological analysis and control study. *Arch. Env. Health 53 (6):384-387*.
- Fournier E., Bonderf J., 1983. Les produits antiparasitaires à usage agricole : Conditions d'utilisation et toxicologie. *Édition Lavoisier, Paris*, 47.
- Fournier J.C., 1996. Accelerated biodegradation of pesticides. 2. Symposium International on Environmental Aspects of Pesticide Microbiology; 1996/07/07-11; Beaune (France) pp : 146-152.
- Francisco J.A., Francisco J.E-G., Mercedes M., Alberto F-G., Maria E.H-T. and José L.M-V., 2001. Evaluation of endosulfan residues in vegetables grown in greenhouses. Department of Analytical Chemistry, University of Almeria, Spain. *Pest Manag Sci 57: 645-652*. DOI: 10.1002/ps.332.
- Frank R., Braunand H.E., Ripley B.D., 1987. Residues of insecticides and herbicides on Ontario grown vegetables. *JAOAC 70 (6): 1080-1086*.

- Francisco S.B., Ward R., Beasley H., 1999. A new technique to measure bird's dietary exposure to pesticides. *Analytica Chimica Acta*, 399: 173-183.
- Gamon M., Ueo C., Ten A., Mocholi F.B., 2001. Multiresidue determination of pesticides in fruit and vegetables by gaschromatography /tandem mass spectrometry. *Laboratoire Agroalimentaire, Burjassot, Spain. JAOAC*, 84 (4): 1209-1216.
- Garon-Boucher C., 2003. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fosses : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique. *Thèse de Doctorat, Université Joseph -Fourier, Grenoble.*
- Gendron A., Branchaud A., 1997. Impact potentiel de la contamination du milieu aquatique sur la reproduction du suceur cuivré (*Moxostoma Hubbsi*). Ministère de l'Environnement et de la Faune, Service de l'aménagement et de l'exploitation de la faune, *Direction régionale de la Montérégie, Rapport technique : 16-02.*
- Gillet H., Dabène E., 1994. Contamination des eaux superficielles par les produits phytosanitaires. *Bulletin Technique d'information*, 17: 34-50.
- Gilliom et al, 2006, The Quality of Our Nation's Waters-Pesticides in the Nation's Streams and Ground Water, 1992-2000. *U.S. Geological Survey Circular 129*, pp: 172.
- Giroux L., 2000. Suivi des pesticides dans la rivière Richelieu près des sites de fraie du chevalier cuivré. *Ministère de l'Environnement : Direction du suivi de l'état de l'environnement, Québec, envirodoq no ENV/2000/0223.*
- Giroux L., 2003. Contamination de l'eau souterraine par les pesticides et les nitrates dans les régions en culture de pommes de terre. *Ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement, Québec, envirodoq no ENV/2003/0233.*
- Glotfelty D.E., Taylor A.W., Turner B.C., Zoller W.H., 1984. Volatilization of surface applied pesticides from fallow soil. *Journal of Agricultural and Food soil*, 32: 638-643.
- Gouzy A., Brignon J.M., 2006. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. *Fiche Endosulfan, INERIS.*
- Gouzy A., Farret R., Le Gall A.C., 2005. Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien : approche par hiérarchisation, *Rapport INERIS n° DRC-05-45936-95.*
- Grass B., Wenclawiak B.W., Rudel H., 1994. Influence of air velocity, air, temperature, and air humidity on the volatilization of trifluralin from soil. *Chemosphere*, 28: 491-499.
- Greenlee A.R., Arbuckle T.E., Chyou P., 2003. "Risk Factors for Female Infertility in an Agricultural Region". *Epidemiology*, 14: 42-436.
- Grimalt J.O., 1994. Risk excess of soft tissue sarcoma and thyroid cancer in a community exposed to airborne organochlorinated compound mixtures with a high hexachlorobenzene content. *Intl. Journal. Cancer* 56 (2): 200-203.

- Guimont S., 2005.** Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol. *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France.*
- Gupta P., (2004).** "Pesticide exposure – Indian scene", *Toxicology, Vol. 198 pp.83-90.*
- Hameed S.F., Suri S.M., Kashyap N.P., 1980.** Toxicity and persistence of residues of some organophosphorus insecticides applied for the control of *Dacus cucurbitae* on the fruits of cucumber. *Indian J. Agric. Sci. 50 (1): 73-77.*
- Harner T., 1997.** Organochlorine contamination of the Canadian Arctic and speculation on future trends. *International Journal of Environnement and Pollution, 8: 51 – 73.*
- Hathway D., 1989.** Molecular mechanisms of herbicide selectivity. *University Press., New - York: Oxford.*
- Hayes A.W., 1994.** Principles and methods of toxicology. *Raven Press, New-York, pp: 1468.*
- Hays H., Risebrough R.W., 1972.** Pollutant concentrations in abnormal terns from Long Island Sound. *Auk, 89: 19-35.*
- Heimbach F., 1997.** "Field tests on the side effects of pesticides on earthworms: Influence of plot size and cultivation practices". *Soil Biology and Biochemistry, 29: 671-676.*
- Hendorf U., Angerer J., 2001.** Metabolites of Pyrethroid Insecticides in an Urin Specimen : current exposure in an urban population in Germany. *Env. Health. Perspectives. Vo 109. n°3.*
- Henny C.J., Mineau P., Elliott J.E., Woodbridge B., 1998.** Raptor poisonings and current insecticide use: what do isolated kill reports mean to populations? *Proc. 22 Int. Ornithol. Congr. Durban, University of Natal.*
- Hernández F., Sancho J.V., Pozo O., Villaplana C., Ibáñez M., Grimalt S., 2003.** Rapid determination of fosetyl-aluminium residues in lettuce by liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International, 86: 832-838.*
- Hill R.H., Head S.L., Baker S., Gregg M., Shealy D.B., Bailey S.L., 1995.** Pesticide Residues in Urine of Adults Living in the United States: Reference Range Concentrations. *Environmental Research, 71: 99-108.*
- Hirahara Y., Kimura M., Inoue T., Hchikewa S., Otari S., Hagaruma A., Matsumoto N., Hirata A., Maruyama S., Izuka T., Ukyo M., Ota M., Hirosa H., Suzuki S., Uchida Y., 2005.** Validation of Multiresidue Soreening Methods The Determination of 186 Pesticides In 11 Agricultural Produits Using. Gaz Chromatagraphy (G.C). *Journal of Health Science, 51(5): 617-627.*
- Horsberg T.E., Hoey T., Nafstad L., 1989.** Organophosphate poisoning of atlantic salmon in connection with treatment against salmon lice. *Acta Vet Scand, 30: 385-90.*

- Houdebine L-M., 2001. Des tomates sans pesticides. Agronomie et biotechnologies, *Cahiers d'études et de recherches francophones/Agricultures. Volume : 10, Numéro 5.*
- Houeto P., Chabaux C., Morel A., Fournier P.E., 1993. "Dossier de toxicovigilance : Méthodologie appliquée à la surveillance des risques professionnels. ». *Arch. Mal. Prof.* 54: 577-84.
- HSDB, 1998. Hazardous Substances Data Bank: US National library of medicine, Betesda, Maryland, MICRODEX, Inc., Englewood, Colorado.
- Hughes C.L., Foster W., 1999. Man made chemicals in the amniotic fluid of unborn babies. *Cedars-Sinai Medical Center, Los Angeles, Communication, 14th june 1999.*
- Index Phytosanitaire, 2003. Association de Coordination Technique Agricole, *Ministère de l'Agriculture et de l'Environnement, Algérie, 39^e édition.*
- Index Phytosanitaire, 1996. Association de Coordination Technique Agricole, *Ministère de l'Agriculture et de l'Environnement, Algérie, 32^e édition.*
- INRS, 2002. Perturbateurs endocriniens et risques professionnels : dossier médico-technique. *INRS, Paris, France.*
- IPCS, 1995. International Programme on Chemical Safety: Environmental Health Criteria for Fenvalerate, ISBN. *World Health Organization, Geneve.*
- Irace-Guigand S., Aaron J.J., Scribe P., Barcelo D., 2004. A comparison of the environmental impact of pesticide multisidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. *Chemosphere, 55: 973-981.*
- Ishii Y., Adachi N., Taniuchi J., Sakamoto T., 1990. Cleanup procedure for determination of pesticide residues by automated gel permeation chromatography. *J.Pestic. Sci.* 15 (2): 225-230.
- Jhala R.C., Shah A.H. and Patel Z.P., 1988. Residues of carbaryl and lindane in pointed gourd and its soil. *Indian J. Agric. Sci.* 58 (5): 418-419.
- Jamal G.A., 1997. Neurological symptoms of organophosphorus compounds. *Adverse Drug React Rev.* 16: 133-170.
- Joshi S.C., Mathur R., Gajraj A., Sharma T., 2003. "Influence of methyl parathion on reproductive parameters in male rats". *Environmental Toxicology and Pharmacology, 14: 91-98.*
- Kadenezki L., Arpad Z., Gardi L., Ambrus A., Gyorf L., Reese G., Ebing W., 1992. Column extraction of residues of several pesticides from fruits and vegetables: A simple multiresidue analysis method. *JAOAC* 75: 53-61.

- Kawamura Y., Takedo M., Vchiyamo M., Saito Y., 1986. Survey of organophosphorus pesticide residues in vegetables and fruits. *Bull: Not. Inst. Hygienic. Sci* 104: 147-151.
- Keetles M.A., 1997. "Triazine herbicide exposure and breast cancer incidence: An ecologic study of Kentucky counties". *Env. Health. Perspectives*, 105 (11): 1222-1227.
- Kerstin N., Günter M., Friedrich F.E.R., 1999. Indoor air pollution by lindane and DDT indicated by head hair samples of children. *Institute of Public Health, Faculty of Medicine, University of Rostock, Schillingallee 70, 18057 Rostock, Germany.*
- Klopping H.L., Delp C.J., 1980. 2-Cyano-N-[(ethylamino)carbonyl-2-(methoxyimino)acetamide, a new fungicide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28: 467.
- Kovacicova L, Kovac I. and Batora V., 1975. In: Environmental quality and safety suppl. VII: 86-91.
- Krause R.T and August E.M., 1983. Applicability of a Multiresidue method and high performance liquid chromatography for determining quinomethionate in apples and oranges. *J. AOAC* 66 (4): 1018-1022.
- Krynitsky A.J., Stafford C.J., Wiemeyer S.N., 1988. Combined extraction-cleanup column chromatographi procedure for determination of dicofol in avian egg. *J. AOAC* 71: 542.
- Kumar S., 2004. Occupational exposure associated with reproductive dysfunction. *J Occup Health*, 46: 12-19.
- Lamoureux G.L, Frear D.S., 1979. ACS Symposium Series N°97, Xenobiotic metabolism: in vitro methods- *American Chemical Society, Washington DC*, 77-128.
- Larson R. A., Weber E. J., 1994. Reaction Mechanisms in Environmental *Organic Chemistry*; Lewis/CRC: Boca Raton, FL.
- Levario-Carillo M., Amato D., Ostrosky-Wefman P., Gonzales-Horta C., Corona Y., Sanin L.H., 2004. "Relation between pesticide exposure and intrauterine growth retardation". *Chemosphere*, 55: 1421-1427.
- Liu B., Gao H.M., Hong J.S., 2003. Parkinson's disease and exposure to infectious agents and pesticides and the occurrence of brain injuries: role of neuroinflammation. *Environ Health Perspect*, 111: 1065-73.
- Lie E., Bernhoft A., Riget F., Belikov S.E., Boltunov A.N., Derocher A.E., Garner G.W., Wiig Ø., Skaare J.U., 2003. Geographical distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in polar bears (*Ursus maritimus*) in the Norwegian and Russian Arctic. *The Science of The Total Environment*, 306, 159-170.
- London L., Flisher A.J., Wesseling C., Mergler D., Kromhout H., 2005. Suicide and exposure to organophosphate insecticides: cause or effect? *American Journal of Industrial.*

- Lowcock L.A., Sharbel T.F., Bonin J., Ouellet M., Rodrigue J., Desgranges J., 1997. "Flow cytometric assay for in vivo genotoxic effects of pesticides in Green frogs (*Rana clamitans*)". *Aquatic Toxicology*, 38: 241-255.
- Lu F.C., 1992. Toxicologie: Données générales, procédures d'évaluation, organes cibles et évaluation du risque. ISBN, 1ère Edition Masson, Paris.
- Lu F.C., 1988. Acceptable daily intake: Inception, evolution and application. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 8:45-60.
- Luke M.A., Froberg J.E. and Masumoto H.T., 1975. Extraction and Cleanup of Organochlorine, Organophosphate, Organonitrogen, and Hydrocarbon Pesticides in Procedure for Determination by Gas Liquid Chromatography *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, Vol: 58, No. 5. pp: 1020.
- Magalhaes M.J.A., Ferreira J.R., Frutuoso L., Tainha A.A., 1989. Study of the disappearance of endosulfan, parathion, trichlorfon and pirimicarb from Broccoli and Portugues cabbage. *Pestic. Sci.* 27: 23-31.
- Majewski M.S., Capel P.D., 1995. "Pesticides in the atmosphere, distribution, trends, and governing factors." Chelsea, Michigan. *Environmental Science and Technology*, 27: 121-128
- Marc J., 2004. Effets toxiques d'herbicides à base de glyphosate sur la régulation du cycle cellulaire et le développement précoce en utilisant l'embryon d'oursin. *Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, France.*
- Martinez Vidol J.L., Egeq Gonzalvez F.J., Martinez Galera M., Castro Cano M.L., 1998. *Agric. Food Chem.*, Vol. 46, 1440 - 1444.
- Massat F., Laurent A., 1999. Analyses quantitatives des pesticides dans l'eau par micro-extraction en phase solide (SPME) couplée à la spectrométrie de masse Laboratoire départemental d'analyses de la Drôme, Valence, France. *Spectra 2000 analyse. ISSN. Vol. 28, n°208, pp. 23-29.*
- Masud S.Z., Hassan N., 1995. Study of fruit and vegetables in NWFP, Islamabad and balochistan for organochlorine, organophosphate and pyrethrad pesticide residues. *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* 38(2): 74-80.
- Masud S.Z., Akhtar S., 1997. Pesticides in the biosphere of Pakistan. *A. review, Papa Bulletin*, 11-16.
- Masud S.Z., Hassan N., 1992. Pesticide residues in foodstuffs in Pakistan-organochlorine, organophosphorus and pyrethroid insecticides in fruits and vegetables. *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* 35(12): 499-504.
- Mellick G.D., Sally J., Cann M., David G., 1999. Le Couter Parkinson's disease, MAOB, and smoking. *Neurology*, Vol. 53: 3.
- Mills P.A., Onley J.J., Gaither R.A., Assoc J., *Off. Agric. Chem.* 46 (1963) 186.

- Minaud J., Pelossier M., 1979. La protection des plantes horticoles contre leurs ennemis. Ed. Bailliere J.B.
- Moussaoui K.M., Boussahel R., Tchoulak Y., Haouchine O., Benmami M., Dalachi N., 1999. Utilisation, Evaluation et Impacts des Pesticides en Algérie. Laboratoire des sciences et techniques de l'environnement, *Ecole Nationale Polytechnique, Alger*.
- Nakamura Y., Tonogai Y., Tsumura Y., Ito Y., 1993. Determination of pyrethroid residues in vegetables, fruits, grains, beans, and green tea leaves: applications to pyrethroid residue monitoring studies. *J. AOAC 76(6): 1348-1361*.
- Multigner L., Oliva A., 2001. Reproduction humaine. *Société Européenne de Reproduction Humaine et d'Embryologie, 16 : 1763-1768*.
- Nyström B., Blanck H., 1998. Effects of the sulfonylurea herbicide metsulfuron methyl on growth and macromolecular synthesis in the green alga *Selenastrum capricornutum*. *Aquatic Toxicol. 43: 25-39*.
- ORP, 2004. Monitorings de Observatoire Résidus Pesticides: Rapport transmis aux services de la Commission Européenne. *Communication-2- extrait de la note d'information n° 142*.
- Soderlund D.M., Bloomquist J.R., 1989. Neurotoxic actions of pyrethroid insecticides. *Ann. Rev. Entomol. 34: 77-96*.
- Oerke E.C., Dehne H.W., 1997. Global crop production and the efficacy of crop protection current situation and futures trends. *European Journal of Plant Pathology, 10: 203-215*.
- OMS, 2000. Safety of pyrethrinoids for public health use. WHO/CDS/WHOPES/GCDPP/2000.10. Genève 2000.
- ONM, 2007. Office National de Météorologie de Jijel.
- Ouellet M., Bonin J., Rodrigue J., Desgranges J., Lair S., 1997. «Hindlimb deformities in free-living anurans from agricultural habitats ». *Journal of Wildlife Diseases, 33(1): 95-104*.
- Ould Kankou M.O.A., 2004. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du Fleuve Sénégal en Mauritanie : étude en laboratoire du comportement de deux pesticides. *Faculté des sciences et techniques. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, France*.
- Pang G.F., Chao Y.Z., Fan C.L., Zhang J.J. and Li X.M., 1994. Modification of AOAC multiresidue method for determination of synthetic perithroid residues in fruits vegetable and grains. Part I: Acetonitrile extraction system and optimization of florisol cleanup and gas chromatography. *J.AOAC 78 (6): 1481-1488*
- Pang G.F., Fan C.L., Liu Y.M., Cao Y.Z., Zhang J.J., Li X.M., Li Z.Y., Wu Y.P., GUO T.T., 2006. Determination of residues of 446 pesticides in fruits and vegetables by three-cartridge solid-phase extraction -gas chromatography -tandem mass spectrometry. *JAOAC, 89 (3): 740-771*.

- Parlar H., 1992. Mechanism for the behavior of pesticides on surfaces in Terrestrial behavior of pesticides, *Eds. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp: 103-113.*
- Paris-Palacios S., Biaganti-Risbourg S., Vernet G., 2001. "Perturbations hépatiques induites par la procymidone chez le gardon : approches biochimique et structurale". *Actes du 30ème congrès du groupe français des pesticides, pp : 167-174.*
- Passos C.J. S., 2006. Exposition humaine aux pesticides: un facteur de risqué pour le suicide au Brésil? *La revue en science de l'environnement Vertigo, 7(1) :1-18.*
- Philstrom T., 2003. Development of Enhanced Analytical Methodology in Pesticide Chemistry. *Acta Universitatis Upsaliensis, Faculte of Science and Technology, pp: 835. 841.*
- Philstrom T., Blomkvist G., Friman P., Pagard., Osterdahl B-G., 2007. Analysis of pesticides residues in vegetables and fruits with ethyl acetate extraction using gaz and liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. *Springer-Verlag, Analytical and Bioanalytical Chemistry. 10: 1425-1436.*
- Peakall D.B., 1970. Pesticides and the reproduction of birds. *Sci.Am., Avril 1970, p.73-8.*
- Piutti S., Tessier L., Soulas., 1999. Effet du maïs sur l'adaptation à la dégradation rapide de l'atrazine à l'échelle de la parcelle cultivée- *XXIXème congrès du GFP, Périgeux, 271-278.*
- Pogodine J.M., Preston-Martin S., 1997. Household pesticides and risk of pediatric brain tumors. *Environmental health perspectives, 105 (11): 1214-1220.*
- Ramade F., 1993. Dictionnaire Encyclopédique des pollutions. Les polluants, de l'environnement à l'homme. *Ediscience International.*
- Ramade F., 1989. Ecologie appliquée : Pollution par les pesticides. *Mc Graw Hill, 4e éd, Paris.*
- Reddy D.J., Rao B.N., Sultan M.A., Reddy K.N., 1998. Pesticide residues in farm gate vegetables, Harvest. *J. Res. Angrali 26: 6-10.*
- Reed D.V., Lombardo P., Wessel J.R., Burche J.A., Mahon Mc., B. 1987. The FDA pesticides monitoring program. *J. AOAC 70: 591-595.*
- Richard Y., Giroux I., 2004. Impact de l'agriculture sur les communautés benthiques et piscicoles du ruisseau Saint-Georges (Québec,). *Ministère de L'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement, Canada.*
- Roberts D.D., Pollien P., 1998. SPME method development for headspace analysis of volatile flavor compounds. 216th National Meeting of the American Chemical Society, August 23-27, 1998, Boston, Massachusetts, USA.: *American Chemical Society, 146.*
- Roberts T. and Hutson D., 1999. Metabolic pathways of agrochemicals. Part Two. Insecticides and fungicides; *The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp 165-170.*

- Rouessac F., Rouessac A., 2000. Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes, 5^{ème} Ed : Dunod, France.
- Rupa D.S., 1991. Reproductive Performance in Population Exposed to Pesticides in Cotton Fields in India. *Environ Research*, 55: 123-128.
- Saito L., Yamada S., Oshima H., Hayakawa J., 1995. Multiresidue method for determination of pesticides using Luke Method extraction, gel permeation chromatography and gas chromatography. *J. Pestic. Sci.* 20(2): 109-118.
- Salam M.T., Li.Y.F., Langholz B., Gilliland F.D., 2004. Early-life environmental risk factors for asthma: findings from the Children's Health Study. *Environ Health Perspect* 112: 760-765.
- Salvi R.M., Lara D.R., Ghisolfi E.S., Portela L.V., Dias RD., Souza DO., 2003. Neuropsychiatric evaluation in subjects chronically exposed to organophosphate pesticides. *Toxicological Sciences*, 72: 267-271.
- Samuel O., Saint-Laurent L., 2001. Guide de prévention pour les utilisateurs de pesticides en agriculture maraîchère. *Inst. cherh. Santé et Sécurité du travail au Québec*.
- Sanchez-Pena L.C., Reyes B.E., Lopez-Carrillo L., Recio R., Moran-Martinez J., Cebrian M.E., Quintanilla-Vega B., 2004. "Organophosphorus pesticide exposure alters sperm chromatin structure in Mexican agriculture workers". *Toxicology and Applied Pharmacology*, 196: 108-113.
- Sanghi R., Tewari V., 2001. Monitoring of Pesticides Residues in Summer fruits and vegetables from Kampur, India. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 67: 587-593.
- Santé Canada (2000), Le ministre Rock annonce un Plan d'action fédéral, provincial et territorial pour les pesticides en milieu urbain (Communiqué).
- Sanusi A., Millet M., Mirabel P., Wortham H., 1999. "Gas-particle partitioning of Pesticides in atmospheric samples". *Atmospheric Environment*, 3 : 4941-4951.
- Sauret N., 2002. Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques: incidences sur la contamination des écosystèmes. *Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg*.
- Sasaki K., Suzuki T., Saito Y., 1987. Simplified cleanup and gas chromatographic determination of organophosphorus pesticide residues in crops. *J.AOAC* 70 (3): 460-465.
- Schattemberg H.J., Hsu J.P., 1992. Pesticide residues survey of produce from 1989 to 1991. *J. AOAC* 75 (5): 925-933.
- Scheyer A., Morville S., Mirabel P., Millet M., 2002. "Analysis of some organochlorine pesticides in the atmosphere of an urban area: Strasbourg", *SETAC Europe 12th Annual Meeting, Vienne, Autriche 21-24 mai 2002*.

- Scheyer A., 2005. Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie. *Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France.*
- Scialli A.R., 1996. The Reprotox System. University Medical Center and Reproductive Toxicology Center, Columbia Hospital for Women Medical Center, Washington, Micromedex Inc., Englewood, Colorado.
- Schumacher H.G., Klein W. and Korte F., 1971. Contributions to ecological chemistry XXXII. Photochemical reaction of endosulfan. *Tetrahedron Lett* 24:2229-2232.
- Séverin F., Tissut M., 1991. Les herbicides: mode d'action et principes d'utilisation. *Institut National de la Recherche Agronomique, Lavoisier, Paris, pp : 37.*
- Saxena M.C., Siddiqui M.K.J., Bhargava A.K., Krishna Murti C.R., Kutty D., 1981. Placental Transfer of Pesticides in Humans. *Arch Toxicol*, 48: 127-134.
- Singh S., 1987. Impact of malathion and hexachlorocyclohexane on plasma profiles of three sex hormones during different phases of the reproductive cycle in *Clarias batrachus*. *Pestic Biochem Physiol*, 27: 301-8.
- Seiber J.N., Wilson B.W., Mc Chesney M.M., 1993. "Air and fog deposition residues of four organophosphate insecticides used on dormant orchards in the San Joaquin Valley, California." *Environmental Science and Technology*, 27: 2236-2243.
- Soto A.M., Chung K.L., Sonnenshein C., 1994. The pesticides endosulfan, toxaphene, and dieldrin have estrogenic effects on human estrogen-sensitive cells. *Environ health perspect*, 12: 380-383.
- Startin J.R., Sykes M.D., Taylor M.C., Hird S.J., Jackson K., Fussell R.J and Hill A.R.C., 2000. Determination of residues of perimicarb and its desmethyl and demethyl formamido metabolites in fruits and vegetables by liquid chromatography electrospray/ mass spectrometry. *J.AOAC* 83: 735-741.
- Tasei J., 2000. Impact des pesticides sur les Abeilles et les autres pollinisateurs. *INRA, laboratoire de Zoologie, 86600 Lusignan.*
- Taylor M.J., Hunter K.B., Lindsay D., Le Bouhellec S., 2002. *J Chromatogr A* 982:225.
- Taylor A.W., Glotfelty D.E., Glass B.L., Freeman H.P., Edwards W.M., 1976. Volatization of dieldrin and heptachlor residues from a maize field. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 24: 625-631.
- Tekel J., Kovacicova J., 1993. Chromatographic methods in the determination of herbicide residue in crops, food and environmental. *J. Chromatogr.* 643,291-303.

- Thiollet-Scholtus M., 2004. Construction d'un indicateur de qualité des eaux de surface vis-à-vis des produits phytosanitaires à l'échelle du bassin versant viticole. *Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine.*
- Thrasher, J. D., Madison, R., Broughton, A., 1993. Immunologie abnormalities in humans exposed to chlorpyrifos: preliminary observations. *Arch Environ Health* 48: 89-93.
- Torres C.M., Pico Y., Manes J.J., (1996). Determination of pesticide residues in fruit and vegetables, *Journal of Chromatography A*. 754 (1996), pp. 301-331.
- Torres C.M., Pico Y., Manes J. 1995. Analysis of pesticide residue in fruit and vegetables by matrix solid phase dispersion (MSPD) and different gas chromatography element-selective detectors. *Chromatogr.* 41, 1-10.
- Tranchant J., 1995. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, édition Masson, France.
- UNECE, 2003. Nouvelle évaluation des polluants organiques persistants (POP). *EB.AIR/WG.5/2003/3, Genève, Suisse.*
- Ueno E., Oshima H., Matsumoto H., Yoshimura Y., Nakazawa H., 2004. Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry after gel permeation chromatography and graphitized carbon column cleanup. *JAOAC*, 87(4): 1003-1015.
- Valcke M., Samuel O., Belleville D., Dumas P., Savoie E., Bouchard M., 2004. Caractérisation de l'exposition aux pesticides utilisés en milieu résidentiel chez les enfants québécois âgés de 3 à 7 ans. *INSPQ, Québec.*
- Valles S.M., Koehler P.G., 1998. Insecticides used in the urban environment-Mode of action. Serie ENY-282 of the Entomology and Nematology Department. *Institut of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, pp: 3.*
- Valverde AG., Gonzales E.P., Martinez J.V., Aguera L.A., 1991. *J.Agric. Food Chem.*, 39, 2188- 2191.
- Van-Osten H.J., 1992. IPM in Protected Crops: Concerns, Challenges and Oppurtinities. *Pesti. Sci.*, 36: 365-371.
- Van Pul W.A.J., De Leeuw F.A.M., Van Jaarsveld J.A., Van der Gaag M.A., Sliggers C.J., 1998. The potential for long-range transboundary atmospheric transport. *Chemosphere*, 37: 113-141.
- Van der hoff G.R., et Van zoomen P., 1999. Trace analysis of pesticides by gas chromatography, *Journal of chromatography A*, 843 (1999) 301- 322.
- Voccia L, Blakley B., Brousseau P., Fournier M., 1999. Immunotoxicity of pesticides. *Toxicol Ind Health* 15: 119-32.

- Wan H.B., Wong M.K., Lim P.V. and Mok C.V., 1994. Small- scale multiresidue method for the determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in vegetables. *J. chromatography 1*: 147-152.
- Ware G.W., Apple E.J., Cahill W.P., Gerhardt P.D., Frost K.R., 1969. Pesticide drift. II. Mist blower vs. aerial application of sprays. *Journal of Economic Entomology*, 62: 844-846.
- WHO, 1984. Endosulfan.. International Programme on Chemical Safety. *World Health Organization, Environmental Health Criteria 40 Geneva, Switzerland*
- WHO, 1975. Endosulfan, Data sheets on pesticides. N° 15, *World Health Organization, Geneva, Switzerland.*
- Wilson L.K., Moul I.E., Langelier K.M., Elliott J.E., 1995. Summary of Bird Mortalities in British Columbia and the Yukon, 1963-1994. *Rapport technique du SCF n° 249. Service Canadien de la faune, Région du Pacifique et du Yukon.*
- Wolfe N., Mingelgrin U., Miller G.C., 1990. Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling, Cheng, H.H., Ed., *Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.*
- Wolfe N., El-Sayed Metwally M., Moftah A.E., 1989. Reaction and movement of organic chemicals in soils. Sawhney., Vol. 22, *Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA.*
- Woodrow J.E., Seiber J.N., Crosby D.G., Moilanen K.W., Soderquist C.J., Mourer C., 1977 Airborne and surface residues of parathion and its conversion products in a treated plum orchard environment. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 6: 175.
- Yadava C.P.S., Gupta H.P., 1975. Uptake, translocation and accumulation of phosphamidon residue toxins in mustard. *Indian J. Ento.* 37: 327-335.
- Yang S.H., 1986. Pesticides: Minimising the Risk, ed. Nancy N. Ragsdale et Ronald J. Kuhr, 183 p.
- Yaron B., 1989. General principles of pesticide movement to groundwater. *Agric. Ecosyst. Environ.* 26: 275-297.
- Yen L.C., Bekele L, Kalloo C., 1999. Use patterns and residual levels of organophosphate pesticides on vegetables in Trinidad, West Indies. *J. AOAC* 82(4): 991-995.
- Zamy C.C., Mazellier P., Legube B., 2004. Phototransformation of selected organophosphorus pesticides in dilute aqueous solutions. *Water Research*, 38: 2305-2314.
- Zawiyah S., Che Man Y.B, Nazimah S.A.H, Chin C.K., Tsukamoto L, Hamanyza A.H., Norhaizan L, 2007. Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in fruit and vegetables using SAX/PSA clean-up column. *Food chemistry.* 102(1): 98-103.
- Zahm S.H., Ward M.H., 1998. Pesticides and childhood cancer. *Environmental health perspectives*, 106: 893-908.

Thème : Évaluation du risque de contamination des légumes par les résidus de pesticides

RÉSUMÉ

De nombreuses études associent le développement de certaines pathologies à l'exposition des populations aux pesticides via l'alimentation, l'eau et l'air. Les légumes, connus depuis toujours pour leurs vertus diététiques, sont a priori des aliments potentiellement contaminés. L'évaluation de leur niveau de contamination donne une appréciation sur l'exposition du consommateur. A cet effet, une enquête est préalablement établie à Jijel afin de cibler au mieux les pesticides communément utilisés dans la région. Sept substances actives ont été retenues : l'endosulfan, le chlorpyrifos, le malathion, la cyperméthrine, la fenvalérate, la lambda-cyhalothrine et l'hexaconazole. Un échantillonnage de 03 sortes de légumes (poivron, tomate et chou-fleur) est réalisé à Jijel au niveau de 03 sites agricoles et ce durant la période avril-novembre 2007. Une méthode multirésiduaire permettant l'extraction des pesticides à l'acétate d'éthyle est appliquée et l'analyse des RP se fait par chromatographie en phase gazeuse couplée de spectrométrie de masse (CPG-SM). Les résultats montrent une contamination de 9,72% des 72 échantillons de légumes prélevés dont 6,94 % à des taux résiduels de PPS excédant la limite maximale résiduelle (LMR). Les concentrations de résidus de pesticides détectées dans les échantillons contaminés sont sous l'influence de divers paramètres dont la rémanence de la substance active, l'effet matrice et les conditions pédo-climatiques. Cependant nous attribuons principalement la fréquence de dépassement des LMRs au non respect des règles de gestion de l'application des pesticides, en l'occurrence le délai entre le dernier traitement et la récolte (DAR) et/ou le dépassement des doses d'application des PPS sur les cultures.

Mots clés: pesticides, exposition, population, légumes, LMR, CPG-SM.

ABSTRACT

Many studies associate the development of some pathologies the exposure of the populations to the pesticides via the food, water and the air. The vegetables. Known for their dietetic virtues, are a priori potentially contaminated foods. The evaluation of their level of contamination gives an appreciation of the exposure of the consumer. For this purpose, an investigation is beforehand established in Jijel in order to as well as possible target the pesticides commonly used in the area. Seven active substances were retained : the endosulfan, the clorpyrifos, the malathion, the cypermethrine, the fenvalérate, lambda-cyhalothrine and the hexaconazole. A sampling of three kinds of vegetables (sweet pepper, tomato and cauliflower) is carried out in jijel on three agricultural sites and this, during the period April-November 2007. A residual method allowing the extraction of the pesticides with the ethyl acetate is applied, an RP analyzes are done by gas chromatography coupled to mass.Spectrometry (GC-MS). The results show a contamination of 9.72% of the 72 taken vegetables, including 6.94% atresidual rates of PPS exceeding the residual maximum limit (RML).The concentrations of residues of pesticides detected in the contaminated samples are influenced by various parameters namely the remanence of the active substance, the matrix effect and the pedoclimatic conditions. However, we mainly assign the frequency of exceeding of RML's to the non compliance with the rules of management of application of pesticides, in circumstances the time between the last treatment and harvest and/ or the exceeding of the amounts of PPS application on the cultures.

Key words: Pesticides, exposure, vegetables, population, LMR, CPG-SM.

المبيدات هي مواد كيميائية ذات تأثير سام على صحة الإنسان عن طريق التغذية و المياه و الهواء و لدراسة تعرض الإنسان لهذه المواد الكيميائية السامة قمنا بتحليل عينات من الخضر و البحث عن بقايا المبيدات منها الأكثر استعمالا في مدينة جيجل . لقد تم أخذ العينات بطريقة عشوائية أما التقنية المستعملة لتحليلها فهي الكروماتوغرافيا أن نتائج هذه الدراسة تبين مستوى تلوث الخضر بقيمة % 9,72 حسب تراكيز مختلفة منها % 56,94 التي تتعدى الحدود المسموح بها من طرف المنظمة العالمية للصحة و نستنتج من هذه المراقبة عدم تطبيق القواعد المسموح بها عند استعمال المبيدات و أيضا عدم احترام المدة الضرورية بين وضعها و جني المحاصيل الزراعية مما يشكل خطرا كبيرا على صحة الإنسان, و لتجنب هذا المشكل يجب إنجاز برامج وطنية لمراقبة بقايا المبيدات في المواد الغذائية.

الكلمات المفتاح: المبيدات, بقايا المبيدات, التعرلخضر, LMR, CPG-SM