

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche scientifique
Université SAAD DAHLAB de Blida



Faculté des Sciences Agro-Vétérinaires et Biologiques
Département de Biologie

Mémoire de Fin d'Etudes

En Vue de l'obtention du diplôme de "Master 2" en Biologie
Option : « Microbiologie et Toxicologie Alimentaire »

Thème

Identification et quantification
de quatre pesticides Methomyl,
Bifenthrine, Difenoconazole et
Fenoxycarbe par CG/SM dans la
tomate cultivée dans la région d'Alger.

Réalisé par : M^{elle} AOUI Charifa

Président : M ^r AGOUD D.	M.A.A	USDB
Examineur : M ^{me} CHERIF H	M.C.B	USDB
Examineur : M ^r BOUKHATEM	M.A.A	USDB
Promotrice : M ^{me} KHALDOUN H.	M.A.A	USDB
Co-promoteur : M ^r BOUMERAH Y. EXPERT		INCC.GN

Année Universitaire 2012/2013

Remerciements

Au terme de ce travail, il m'est agréable de remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

*Mes remerciement et ma gratitude vont aussi à ma promotrice **M^{me}hassina KHALDOUN** pour sont soutien et ses conseils avisés tout au long de la réalisation de mon présent travail.*

*Mes profonds remerciements et ma vive reconnaissance vont particulièrement à mon Co-promoteur le commandant **Yacine BOUMRAH** qui a consacré un temps considérable pour la direction des travaux du présent projet pour sont esprit scientifique, sa patience, ses orientations, et son suivi durant tout le projet, sans qui tout ce travail de recherche n'aurait pas pu voir le jour.*

*Mes remerciements vont également au colonel **A.MESSAOUDI**, directeur général de l'institut National de Criminologie et de criminologie de la Gendarmerie nationale, pour avoir accepté de m'accueillir au sein de l'institut, pour la réalisation de mon projet.*

*J'exprime tousmes remerciements à **Mr D.AGOUD** qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.*

*J'exprime également mes remerciements à **Mme CHERIF** et à **M^r BOUKHATEM**.*

*J'aimeraí également exprimer mes vifs remerciements à **M^r MOKHTARI moussa***

Dédicaces

Je dédie le fruit de mes études à :

mes très chers parents qui ont consacré leur vie à mon éducation et ma réussite,
qui m'ont encouragé dans les moments les plus difficiles que dieu les garde et
les protège pour moi

Mes chers grands parents **Bouhenni** et **Yamina** qui n'ont cessé de prier pour
moi et m'ont comblé d'amour de tendresse et gentillesse.

Ma sœur **Wissem** à qui je souhaite la réussite à son baccalauréat

Mes chers frères **Hichem** et **Riadh**

Mononcle **Houari**

Ma tante **Nawel**

Mes cousins et cousines

Et toutes mes amies

Liste des abréviations

ARLA : Agence de Réglementation de la Lutte Antiparasitaire.

ORP : Observatoire des Résidus de Pesticides

CPP : Comité de la Prévention et de la Protection.

DJA : Dose Journalière Admissible.

DL50 : Dose Létale 50.

DPVCT : Direction de Protection des Végétaux et des Contrôles Techniques.

DSE : Dose Sans Effet.

CE: Commission Européenne.

EFSA: European Food Safety Authority.

FAO: Food and Agriculture Organization.

LMR : Limites Maximales de Résidus.

MADR : Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse .

CPG/MS : chromatographie en phase gazeuse couplé a la spectrométrie de masse

UE : Union Européenne.

ORP : Observatoire Des Residus De Pesticides.

FNAASQA : Fédération Nationale des Associations Agréées de Surveillances de la qualité del'Air

IPGRI : Institut inetnationaldes ressourcephytogenétique

INAF : Institut De Neurobiologie Alfred Fessard

Liste des tableaux

Tableau I: Classification des pesticides selon l'espèce indésirable et les molécules utilisées pour les éliminer (Thiollet-Scholtus, 2004).....	07
Tableau II: Propriétés chimiques des différents pesticides utilisée pour mon travail.....	12
tableau III : Exemples d'application d'analyse de pesticide dans les matrice alimentaires par cpg/sm,sm ²	25
Tableau IV: Classement des différents échantillons de tomate par région.....	30
Tableau V: Préparation des points de la gamme de calibration	31
Tableau VI: Temps de rétention et fragment de masse pour chaque pesticide.....	40
Tableau VII : Rendements d'extraction pour chaque pesticide étudié.....	42
Tableau VIII : Limite de détection et de quantification des pesticide étudiier.....	42
Tableau IX : Résultats obtenus pour les échantillons du lot de Cherchell.....	43

Liste des figures

Figure 1 Variétés de tomate classées selon la forme.....	13
Figure 2 : Progression des superficies de la tomate maraichère en Algérie entre 2001-2009.....	16
Figure3 :Augmentation de la production de la tomate maraichère en Algérie entre 2001-2009.....	17
Figure4 :Evolution des rendements de la tomate maraichère en Algérie entre 2001-2009.....	17
Figure5 : Chromatographie en phase gazeuse couplé a un spectromètre de masse(GC/MS).....	24
Figure6 : Méthode de dosage par étalonnage externe.....	26
Figure7 : Mesure du rapport signal/bruit d'un pic après détection sélective de l'ion a m/z.....	28
Figure8 : Étalons de Difenoconazole, Fenoxycarbe, Bifenthrine, Methomyl.....	31
Figure9 : Courbe d'étalonnage des quatre pesticides étudié.....	40
Figure10 : Chromatogrammes GC/MS de la tomate surchargée par les quatre pesticides a 200mg/ml, obtenus en mode SIM.....	45
Figure11 : Histogramme de la répartition du methomyl dans les régions d'échantillonnages.....	44
Figure 12 : Coordonnées polaires de la répartition du methomyl selon les variétés de tomates.....	44
Figure 13 : CPG de l'échantillon 10 de tomate contenant le Methomyl	45
Figure 14 :CPG de l'échantillon 20 de tomate contenant le Methomyl	45
Figure 15 : Histogramme de la répartition du bifenthrine dans les régions d'échantillonnages.....	46
Figure 16 :Coordonnées polaires de la répartition du bifenthrine selon les variétés de tomates.....	46
Figure 17 :CPG de l'échantillon 20de tomate contenant le bifenthrine.....	47
Figure 18 :CPG de l'échantillon 01 de tomate contenant le bifenthrine.....	47
Figure 19 :CPG de l'échantillon 02 de tomate contenant le bifenthrine.....	48
Figure20 :CPG de l'échantillon 03 de tomate contenant le bifenthrine.....	48
Figure21 :CPG de l'échantillon 04 de tomate contenant le bifenthrine.....	49
Figure22 :CPG de l'échantillon 05 de tomate contenant le bifenthrine.....	49
Figure23 : CPG de l'échantillon 06 de tomate contenant le bifenthrine.....	50
Figure24 :CPG de l'échantillon 10 de tomate contenant le bifenthrine.....	50
Figure25 :CPG de l'échantillon 14de tomate contenant le bifenthrine.....	51

Figure26 :Histogramme de la répartition du difenoconazole dans les régions d'échantillonnages..	51
Figure27 :Coordonnées polaires de la répartition du difenoconazole selon les variétés de tomates...	52
Figure28 :CPG de l'échantillon 10 de tomate contenant ledifenoconazole.....	52
Figure29 :CPG de l'échantillon 01 de tomate contenant ledifenoconazole.....	53
Figure30 :CPG de l'échantillon 20 de tomate contenant le difenoconazole.....	53
Figure31 :Histogramme de la répartition du fenoxycarbe dans les régions d'échantillonnages.....	54
Figure32 :Coordonnées polaires de la répartition du fenoxycarbe selon les variétés de tomates.....	55
Figure33 :CPG de l'échantillon 10 de tomate contenant le fenoxycarbe.....	55
Figure34 :CPG de l'échantillon 15de tomate contenant lefenoxycarbe.....	56
Figure35 :CPG de l'échantillon 16 de tomate contenant lefenoxycarba.....	56
Figure36 :CPG de l'échantillon 14 de tomate contenant lefenoxycarba.....	57

Sommaire

Introduction	01
Partie bibliographique	
Chapitre I : Généralités sur les pesticides	04
I.1- Définition	04
I.2- Historique	04
I.3- Caractérisation des pesticides	05
I.4- Classification.....	06
I.5- Importance des pesticides.....	08
I.6- Notion des résidus de pesticides.....	08
I.7- Élaboration des limites maximale des résidus	08
I.8- Toxicité des pesticide	09
I.9- Problème de santé liée au pesticides.....	10
I.10- Contrôle des résidus de pesticides	11
Chapitre II : Généralités sur la tomate	12
II.1- Introduction.....	12
II.2- Historique.....	12
II.3- Principaux type de tomate	13
II.4- Type de croissance et variétés de tomate maraichère existante en Algérie.....	13
II.5- Classification botanique.....	14
II.6- Importance nutritive de la tomate.....	15
II.7- Importance de la tomate en Algérie.....	15
Chapitre III : technique d'analyse et d'extraction des pesticides	18
III.1- Extraction et purification.....	18
III.2 Techniques d'analyse et de détection des pesticides.....	22
Partie expérimentale	28
Chapitre I : Matériel et méthodes	30
I.1- Matériel	30
I.1.1- Matériel biologique	30
I.1.2- Matériel non biologique	31
I.2- Méthodes d'analyse	31
I.2.1- Préparation de solutions mères (gamme de calibration)	31
I.2.2- Préparation de la gamme surchargée (gamme de validation)	32
I.2.3- Préparation des échantillons étudiés selon la méthode QUECHERS	32
I.2.4 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse...32	
I.2.5- Etude statistique.....	33
Chapitre II : Résultats et discussion	40
II.1- Résultats	40

II.1.1-Standards analytiques.....	40
II.1.2- Game de calibration pour chaque pesticide étudié.....	40
II.1.3- Gamme de la tomate surchargée (gamme de validation).....	41
II.1.4-Résultat du Rendements d'extraction.....	42
II.1.5- Limites de détection et de quantification	42
II.1.6-Application de la méthode QUECHERS aux échantillons de tomate étudiés	43
II.1.7-Mise en évidence du methomyl des les échantillons de tomates.....	44
II.1.7.1-Concentration du methomyl dans la tomate par région et par LMR.....	44
II.1.7.2-Répartition du méthomyl selon la région et la variété de tomate.....	45
II.1.7.3-chromatogrammes GC/MS du methomyl dans les échantillons.....	45
II.1.8-Mise en évidence du bifenthrine des les échantillons de tomates.....	46
II.1.8.1-Concentration du bifenthrine dans la tomate par région et par LMR.....	46
II.1.8.2-Répartition du bifenthrine selon la région et la variété de tomate.....	46
II.1.8.3-chromatogrammes GC/MS du bifenthrine dans les échantillons.....	47
II.1.9-Mise en évidence du difenoconazole des les échantillons de tomates.....	47
II.1.9.1-Concentration du difenoconazole dans la tomate par région et par LMR.....	48
II.1.9.2-Répartition du difenoconazole selon la région et la variété de tomate.....	48
II.1.9.3-chromatogrammes GC/MS du difenoconazole dans les échantillons.....	49
II.1.10-Mise en évidence du fenoxycarbe des les échantillons de tomates.....	49
II.1.10.1-Concentration du fenoxycarbe dans la tomate par région et par LMR.....	49
II.1.10.2-Répartition du fenoxycarbe selon la région et la variété de tomate.....	50
II.1.10.3-chromatogrammes GC/MS du fenoxycarbe dans les échantillons.....	50
II.2-Discussion.....	51
Conclusion et perspectives.....	59

Références Bibliographiques

Annexes

Introducción

Le développement de l'agriculture est accompagné par l'utilisation des produits phytosanitaires ou pesticides, cette utilisation a montré ses avantages notamment dans l'augmentation des rendements de production par l'élimination ou la réduction des prédateurs des cultures. Toutefois, derrière ces bienfaits, se cachent des effets insidieux dont les méfaits sur l'environnement, sur la qualité des produits agricoles, et sur la santé des populations. De ce fait, l'utilisation des pesticides nécessite certaines connaissances pour garantir une production de qualité, compétitive au niveau des marchés de consommation (**Id el mouden, 2010**).

En Algérie, la culture de la tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) occupe une place très importante dans le secteur maraîcher et ceci vu son rôle important sur le plan économique. Près de 33000 ha sont consacrés annuellement à la culture de tomate (maraîchère et industrielle), donnant une production moyenne de 11 millions de quintaux et des rendements moyens d'environ 311 Qx/ha (**MADR, 2009**).

La culture de la tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) a connu une intensification importante durant ces dernières années par l'utilisation de nouveaux abris Serre, des variétés hybrides performantes, des systèmes de fertigation sophistiqués. Toutefois, cette culture comme toute spéculation intensifiée est sujette de nombreuses attaques parasitaires par une gamme assez large de ravageurs (mouches blanches, pucerons, thrips, nématodes...) et maladies (mildiou, oïdium, pourriture grise...) causant ainsi des pertes remarquables en rendement (**AMRANI, 2010**).

Face à cette situation, les producteurs Algériens de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) ont recours à une panoplie de méthodes de lutte. La lutte chimique demeure le pilier de toute protection vue sa rapidité et sa facilité, néanmoins, ces produits phytosanitaires sont utilisés d'une manière irrationnelle.

Le non respect des délais de carences pourraient être à l'origine de l'accumulation des résidus dans les produits végétaux et la nappe phréatique. L'utilisation intensive et répétée des pesticides ayant le même mode d'action et appartenant à la même famille chimique pourrait induire des cas de résistance. Toutefois, le contrôle de résidus des pesticides reste encore non généralisé et mal conçu (**GUICHERIT et al., 1999**).

La présence éventuelle de pesticides dans l'alimentation est l'un des sujets qui préoccupe de plus en plus le consommateur. Ces derniers auparavant se préoccupaient uniquement des aspects «visibles» (poids non conforme, étiquetage mensongers et mauvaise qualité...), mais ces dernières années ils ont commencé à s'inquiéter des aspects «invisibles», c'est-à-dire des risques pour la santé qu'on ne pouvait ni voir, ni sentir à l'odorat ou au goût,

comme les micro-organismes, les résidus de pesticides, les agents de contamination (**Li et al., 2006**)

Le consommateur se pose donc des questions relatives aux risques associés aux résidus de pesticides présents dans son alimentation. Il réclame en conséquence des produits sains et exempts de tout résidu de produits anti-parasitaires.

D'où la question qui se pose, la tomate consommée par les Algériens est-elle exempts de tout résidu de pesticides ?

L'idée de la protection de la santé et des intérêts économiques des consommateurs en améliorant la qualité et l'innocuité des aliments surtout en termes de résidus de pesticides est défendue par les résolutions des Nations Unis sur l'Alimentation et l'Agriculture et ses organismes auxiliaires chargés de cet objectif.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail, qui se veut une contribution à l'analyse qualitative et quantitative des quatre pesticides en l'occurrence, Methomyl, Bifenthrine, Difenoconazole, Fenoxycarbe ; par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et ceci dans les variétés de tomates cultivées dans l'Algérois

Le travail est subdivisé en deux parties :

- La première partie est une synthèse bibliographique présentant des généralités sur :
 - les pesticides : Methomyl, Bifenthrine, Difenoconazole et le Fenoxycarbe de la présente étude.
 - La tomate (produit analysé)
 - Techniques d'analyse et d'extraction des pesticides.
- La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale et comporte deux chapitres :
 - Description du matériel utilisé et le protocole expérimental
 - Présentation des résultats obtenus suivis de leur discussion.

I.1 Définition

Le mot pesticide provient de l'association du mot anglais **pest**(animal, insecte ou nuisible), et du suffixe-**cide** (qui veut dire « tuer ») (**ANONYME, 2011**) Bien que communément appelé « pesticides » par le grand public, le terme utilisé par la législation relatives à la protection des cultures est « produit phytosanitaire » (**COUTEUX et SALAU,2009**) Ce sont des substances ou des préparations à usage agricole, dont les propriétés chimiques sont destinées à protéger les végétaux, et utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables tels que les plantes, les animaux, les champignons et les bactéries(**COUTEUX et SALAU,2009**).

Les pesticides sont présents dans presque tous les milieux de l'environnement y compris les eaux de surface, les eaux souterraines, l'air ambiant, la poussière, le sol, le brouillard, la pluie, et la glace (**CPP, 2002**).les pesticides sont diffusés partout, car les résidus de pesticides ont été trouvés dans plus de 70 % des fruits et légumes, plus de 60 % des échantillons de blé et de 99% pour cent de lait, Ils sont également présents dans les organes de presque tous les adultes et les enfants (**CPP, 2002**).

I.2 Historique

Les premières descriptions de l'utilisation des pesticides remontent à mille ans avant JC avec le soufre. En Orient,dés le XVI^{ème} siècle, l'arsenic et la nicotine étaient utilisés. Au XIV^{ème}siècle, les premières études scientifiques mettent en évidence l'intérêt du sulfate de cuivre pour détruire les plantes adventices(**ORP,2005**) .

L'utilisation des produits phytosanitaires connaît un réel essor à partir des années 40, période à laquelle les premiers pesticides de synthèse (lindane, DDT, aldrine,..) apparaissent sur le marché. Les résultats, très positifs quant aux rendements agricoles, ont été immédiats, cependant les premières accusations d'atteinte à la santé humaine et à l'environnement se firent entendre dès les années 60 Dans les années 70 et 80 fut la mise sur le marché de molécules moins stable que les organochlorés mais n'a pas permis la diminution des contaminations(**ORP,2005**) .

I.3 Caractérisation des pesticides

I.3.1 Formulation des pesticides

Les pesticides sont disponibles en différentes formulations. Ils peuvent se présenter sous forme de poudres mouillables, de liquides pâteux ou de liquides plus ou moins fluides, de granulés solubles. Leur application par pulvérisation est le plus souvent utilisée pour traiter les cultures. Une bouillie liquide de pesticide est obtenue en additionnant de l'eau (FOURNIER, 1988).

I.3.2 Application des produits phytosanitaires

Afin de stopper la progression des adventices de cultures (mauvaises herbes) ou de prévenir l'attaque de parasites, des pesticides doivent être appliqués. Cependant, pour être efficaces, ces traitements phytosanitaires doivent être effectués aux stades de développement de la plante et dans des conditions climatiques favorables (FNAASQA, 2008). Il est en effet, indispensable d'intervenir le plus rapidement possible, faute de quoi la lutte contre les parasites devient difficile (champignons installés à l'intérieur des cultures ou dégâts irréversibles causés par les insectes). Préalablement, une prise en compte de la nature de l'espèce cultivée, l'identification du risque, du niveau d'infestation et des conditions liées au milieu (température, humidité) s'avèrent capitales.

Les doses utilisées doivent être correctes ; un surdosage présente souvent une nocivité pour les plantes que l'on souhaite protéger (phytotoxicité) et se traduit par un important gaspillage qui peut représenter un danger considérable pour la santé et l'environnement. Un sous-dosage, en revanche, conduit à l'inefficacité du traitement et constitue un coût inutile. Il est donc indispensable d'appliquer les produits avec précision (FNAASQA, 2008).

D'autre part, le matériel de pulvérisation doit être adapté au type de culture considéré et posséder les qualités requises quant à la dose et au type de couverture souhaités. Il doit aussi être convenablement réglé et régulièrement entretenu (FNAASQA, 2008).

Donc un bon traitement, doit satisfaire les objectifs suivants :

- ◆ Etre efficace
- ◆ Ne pas endommager la culture
- ◆ Ecarter tout danger pour le manipulateur et l'environnement (sol, eau, faune et flore...)

Dans tous les cas, le but recherché est de réaliser des pulvérisations possédant des populations de gouttes de grosseur déterminée et d'assurer leur dépôt au sol ou plus fréquemment sur les végétaux, avec une certaine densité d'impacts dans les conditions

optimales (conditions climatiques, stade de croissance) et en évitant les pertes diverses, en particulier par dérive et ruissellement (GUICHERIT *et al.*, 1999).

I.4 Classification

Les pesticides disponibles sont caractérisés par une telle variété de structures chimiques de groupes fonctionnels et d'activités que leur classification est complexe. D'une manière générale, les pesticides peuvent être classés en deux systèmes soit en

fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les composent soit en fonction de la nature de l'espèce à combattre (CALVET, 2005).

1.4.1 Classification biologique : selon l'espèce nuisible visée, trois grandes familles de pesticides représentant 90% des produits phytosanitaires se distinguent :

- a. **Insecticides :** sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes nuisibles. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction. Ils se repartissent en trois grands groupes selon leur nature chimique :
 - Substances minérales
 - Molécules organiques d'origine naturelle
 - Produits organiques de synthèse qui sont de loin les plus utilisés actuellement (KESRAOUI, 2008).
- b. **Fongicides :** Les fongicides servant à combattre la prolifération des champignons phytopathogènes, ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés. Exemple le mildiou de la pomme de terre, celui de la vigne, les charbons et les rouilles des céréales, représentaient autrefois de véritables fléaux ; ces affections sont provoquées par l'invasion des divers tissus des plantes par le mycélium de champignons microscopiques (KESRAOUI, 2008).
- c. **Herbicides :** Représentent les pesticides les plus utilisés dans le monde toutes les cultures. Ils sont destinés à éliminer les végétaux entrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Les herbicides possèdent différents modes d'action sur les plantes : les perturbateurs de la régulation d'une hormone « l'auxine » (principale hormone agissant sur l'augmentation de la taille des cellules), les perturbateurs de la photosynthèse, les inhibiteurs de la division cellulaire, les inhibiteurs de la synthèse des lipides, les inhibiteurs de la synthèse de cellulose, les inhibiteurs de la synthèse d'acides aminés (KESRAOUI, 2008). On distingue en outre :
 - Acaricides (contre les acariens)
 - Nématocides (toxique pour les vers du groupe des nématodes)
 - Rodenticides (contre les rongeurs)

- Taupicides (contre les taupes)
- Molluscicides (contre les mollusques, limaces, escargots)
- Corvicides et les Corvifuges(contre les corbeaux et les oiseaux ravageurs de cultures)

1.4.2 Classification chimique : il existe actuellement plus de 80 familles chimiques et dont les plus connues sont résumées ci-dessous(**tableau I**).

Tableau I: Classification des pesticides selon l'espèce indésirable et les molécules utilisées pour les éliminer (THIOLLET-SCHOLTUS, 2004).

Principales familles de produits phytosanitaires	Nature de l'espèce Nuisible	Familles de molécules	Exemples de molécules
Insecticides	Insectes	Organophosphorés	Fénithrothion Méthidathion
		Organochlorés	Pentachlorophénol Endosulfan
		Carbamates	<u>Methomyl</u> <u>Fenoxycarbe</u>
		Pyréthroïdes	<u>Bifenthrine</u> Deltaméthrine
		Phénylpyrazoles	Fipronil
		Néonicotinoïdes	Thiaméthoxame Imidaclopride
Fongicides	Champignons	Imides cycliques	Vinchlozoline
		Carbamates	Métirame-zinc
		Phtalamides	Folpel
		Triazoles	<u>Difenoconazole</u>
Herbicides	Mauvaises herbes	Organochlorés	Alachlore
		Benzamide	Isoxaben
		Urées substituées	Diuron
		Chlorotriazines	Terbuthylazine
		Triazines	Métribuzine

Ce système ne permet pas de définir de manière systématique un composé. Les pesticides peuvent être classés dans une ou plusieurs classes chimiques, car ils peuvent en effet être composés de plusieurs fonctions chimiques(**THIOLLET-SCHOLTUS, 2004**).

1.4.3 Classification selon l'usage

La classification selon l'usage comporte plusieurs catégories regroupant divers domaines d'activité. Les pesticides sont répartis dans chaque catégorie selon la destination des traitements. La catégorie la plus importante est celle des pesticides destinés aux cultures. Ce sont principalement des herbicides, fongicides et insecticides (MELLOUKI, 2002).

1.5 Importance des pesticides

L'usage des pesticides a connu un très fort développement au cours des dernières décennies, les rendant a priori quasiment indispensables à la plupart des pratiques agricoles, quelque soit le niveau de développement économique des pays. La production mondiale de pesticides a connu une augmentation remarquable depuis 1945 jusqu'à 2005, d'où elle est passée d'environ 100.000 tonnes à environ 6 millions de tonnes soit un doublement de 60 fois durant cette période (CARVALLO, 2006)

1.6 Notion des résidus de pesticides

Lorsqu'on utilise un produit phytosanitaire sur les cultures au cours de leur croissance ou lors de la conservation des récoltes, il peut rester des traces du produit utilisé ou de ces métabolites sur les denrées alimentaires. C'est ce qu'on appelle résidus (BEDOS *et al.*, 2002). Donc on peut qualifier le terme de résidus comme étant la somme de la molécule mère et de tous ses métabolites issus de sa dégradation ou de sa métabolisation. L'accumulation de résidus de pesticides est en fonction de cinq facteurs (BEDOS *et al.*, 2002)

- L'espèce cultivée et l'organe récolté
- La dose d'utilisation du produit
- La fréquence des traitements
- Les conditions climatiques

Le degré du respect des conditions d'emploi en particulier le délai de carence (DAR) : temps qui sépare le dernier traitement à la récolte. Ces résidus sont les plus souvent présents à de faibles concentrations, souvent inférieures à une partie analysée par million = 1ppm (1mg de produit analysé par kg de nourriture). Avant la mise en vente d'un produit phytosanitaire, des études toxicologiques sont réalisées pour déterminer son innocuité vis-à-vis de l'homme et de l'environnement. C'est pourquoi plusieurs paramètres sont définis. Nous citons en particulier la dose sans effet (DSE), la dose journalière admissible (DJA).

1.7 Elaboration des limites maximales des résidus

1.7.1 Dose sans effet et dose journalière admissible (DES)

La dose sans effet (DES) c'est la dose la plus élevée d'une substance qui ne provoque aucun effet toxique détectable chez les animaux soumis à des études expérimentales. La DSE est généralement exprimée en mg de substance par kg de poids corporel et par jour (GLOTFELTY *et al.*, 1984).

La dose journalière admissible (DJA) c'est la quantité d'une substance pouvant être quotidiennement consommée au cours d'une vie entière sans présenter le moindre risque ou effet secondaire (LYMA *et al.*, 1990). Elle s'exprime en milligramme (ou microgramme) de résidus par kilogramme de poids corporel (RÜDEL, 1997). Elle est déterminée en divisant la dose sans effet (DSE) de l'animal le plus sensible par 100

1.7.2 Limite maximale de résidus (LMR) : La limite maximale de résidus (LMR) c'est la concentration en résidus la plus élevée légalement acceptable pour que les denrées restent commercialisables (STORK *et al.*, 1994).

Elle est donnée par l'équation suivante :

$$LMR = (DJA \times P) / C$$

DJA : dose journalière admissible.

P : poids d'un homme en kg.

C : quantité d'aliments consommée chaque jour (kg/j).

Cette LMR est exprimée en milligrammes (mg) de résidus par kilogramme (kg) de produit récolté, ou en part par million (ppm).

1.8 Toxicité des pesticides

La toxicité d'une substance est l'ensemble des propriétés physiologiques ou biologiques qui font que cette substance puisse endommager ou altérer un organisme vivant par des moyens autres que mécaniques (FAO, 2003). La toxicité des pesticides est déterminée par la nature et la concentration de la matière active dans le produit (BOLAND *et al.*, 2007). De plus, ces produits peuvent être transformés en différents métabolites susceptibles d'avoir des répercussions sur l'organisme humain. On distingue la toxicité à court terme ou toxicité aiguë et la toxicité à long terme ou toxicité chronique (BOLAND *et al.*, 2007).

1.8.1 Toxicité aiguë

La toxicité aiguë d'un pesticide est sa capacité à provoquer des effets néfastes qui se développent quelques heures voire quelques jours après absorption le plus souvent d'une dose unique mais importante de produit; elle est caractérisée par sa dose létale (DL50) (ANONYME, 2006). Elle est d'autant plus élevée que la DL50 est faible et inversement. D'une manière générale, les facteurs influençant la toxicité des pesticides pour l'homme sont : la dose, les modalités de l'exposition, la nature des effets de la matière active et de ses métabolites, l'accumulation et la rémanence du produit dans l'organisme, ainsi que l'état de santé de l'individu exposé (OMS, 1991).

I.8.2 Toxicité chronique

La toxicité chronique est liée à une absorption régulière et prolongée de petites doses du produit. Elle est d'une évaluation difficile. Son indice est la dose sans effet (DES) à partir de laquelle est déduit la dose journalière admise (DJA) (CASANOVA, 1983 ; FOURNIER, 1988)

I 9. Problèmes de santé liés aux pesticides

Les manipulateurs des pesticides sont les premières victimes des cas d'intoxications aiguës. Selon un communiqué conjoint de presse FAO/OMS/PNUC du 05/10/2004, le nombre des intoxications par les pesticides se situe annuellement entre 1 et 5 millions avec des milliers de cas mortels. Les pays en développement où les mesures de protection personnelle sont souvent inadéquates ou absentes sont les plus touchés soit 99 % des décès dus aux intoxications. Des études épidémiologiques réalisées dans les familles d'agriculteurs ou celles résidant à proximité des cultures traitées ont pu établir le lien entre l'exposition aux pesticides et l'élévation constante de l'incidence de certaines pathologies comme la diminution de l'immunité, les troubles de la reproduction, les dysfonctionnements dans le développement neurocognitif, les anomalies congénitales, les leucémies, les tumeurs cérébrales et les autres cancers infantiles ainsi que les troubles neurologiques (MELLOUKI *et al.*, 2007 ; PFLIEGER, 2009). La majorité des hommes exposés aux pesticides ont une concentration spermatique bien au-dessous de la limite considérée normale pour les hommes fertiles (PFLIEGER, 2009 ; ATKINSON *et AREY*, 2003). Les troubles neurologiques se traduisant par des maladies neuro-dégénératives comme les maladies de Parkinson et d'Alzheimer sont attribués à l'exposition aux pesticides (SANDER *et al.*, 2006). Des études concluent que l'exposition à l'endrine et au DDT favoriserait le développement de tumeurs mammaires (BRION *et al.*, 1998 ; KWAMENA N *et al.*, 2004). Une étude menée en Inde auprès de 1016 couples

dont les époux utilisaient les pesticides organochlorés (DDT, lindane) dans les champs de coton indiquait une augmentation d'avortements chez les épouses, des mort-nés, des anomalies congénitales et une diminution significative de la fertilité masculine (VINGARZA, 2004). Les pesticides organochlorés comme DDT, chlordane, dieldrine, endosulfanheptachlore, dicofol, hexachlorobenzene, lindane, methoxychlor ont des effets perturbants sur les fonctions reproductrices et le système endocrinien (PFLIEGER, 2009). Les organochlorés possédant des propriétés oestrogéniques induisent la prolifération cellulaire et augmentent de ce fait le risque de cancer du sein (VINGARZAN, 2004).. Les pesticides chimiques comme le méthoxychlor et le DDT dont l'action est similaire à celle des hormones œstrogène et androgène peuvent conduire à des malformations urogénitales ou à un pseudohermaphrodisme morphologique (VINGARZAN, 2004). NORSTRÖM et al. Suggèrent en Suède une corrélation entre la leucémie et l'exposition à des pesticides immunotoxiques de la famille des organochlorés. Dans le Nord de la Caroline aux USA, les personnes habitant à côté d'un site contaminé par les pesticides organochlorés présentaient des déficiences du système immunitaire (VINGARZAN, 2004).

I.10. Contrôle des résidus de pesticides

Même si les bonnes pratiques agricoles sont respectées, il est pratiquement impossible d'avoir une récolte totalement dépourvue de résidus de pesticides. Il est important de faire des contrôles à différents niveaux.

Au niveau de chaque Etat, le contrôle devrait consister à réprimer les pratiques coupables dans le secteur des intrants agricoles (fraudes, écoulement prohibé des pesticides, etc...), la formation et l'information des agriculteurs sur l'utilisation des produits phytosanitaires et enfin, le contrôle de la teneur en résidus de pesticides dans les produits mis sur le marché pour consommation (FOURNIER, 1988).

I.11. Précaution à prendre Par le consommateur

L'épluchage, le lavage et le chauffage peuvent constituer des moyens de réduction des quantités de résidus dans une denrée alimentaire (Casanova, 1983 ; Fournier, 1988). Toutefois, certains résidus de pesticides peuvent se transformer en métabolites plus toxiques que le produit parent. C'est le cas par exemple des pesticides de la famille des dithiocarbamates (FOURNIER, 1988 ; FONTEMet *al.*, 1998 ; TESTUD ET MARCOTULLIO, 2001 ; CERTEL *etal.*, 2012).

II.1. Lycopersicon esculentum:

La tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) est originaire des Andes d'Amérique du Sud, dans une zone allant du sud de la Colombie au nord du Chili et de la cote Pacifique, aux contreforts des Andes (Equateur, Pérou). Elle fut domestiquée au Mexique, puis introduite en Europe au XVIème siècle par les Espagnols avant même la pomme de terre et le tabac (**Shankara, 2005**). Le genre *Lycopersicon* comprend neuf espèces, dont une seule ; *Lycopersicon esculentum* sous sa forme sauvage ceraciforme qui pourrait être directement à l'origine des autres variétés, a émigré vers le Sud de l'Amérique du Nord (**Chaux et Foury, 1994**).

Au départ, les européenne l'exploitèrent pour un usage purement ornemental et évitèrent sa consommation, à cause des liens de parenté botanique très étroits avec certaines espèces végétales connues comme plantes vénéneuses en l'occurrence, *Hyocinus niger*, *Lycopersicon atropa* (**Kolev, 1976**). En effet, elle a été longtemps considérée comme une plante toxique, au même titre que sa cousine « la mortelle Belladone ». Ce n'est que vers les années 1920-1930 qu'elle commença à être largement commercialisée (**Menard, 2009**).

En Algérie, ce sont les cultivateurs du Sud de l'Espagne (Tomateros), qui l'ont introduite en raison des conditions climatiques qui sont propices pour sa culture. Quant à sa consommation, elle a commencée dans la région d'Oran en 1905 puis, elle s'étendit vers le centre, notamment au littoral algérois (Latigui, 1984).

II.3. Principaux types de tomate .

Selon Magnollay et Mottier(1983) la forme des fruits de tomates diffère suivant les variétés (figure 1)

On trouve des variétés :

- A fruits sphériques et côtelés
- A fruits sphériques et lisses (les plus demandées)
- A fruits cylindriques
- A confire ou d'ornement (tomate pruneau, tomate cerise, etc....)

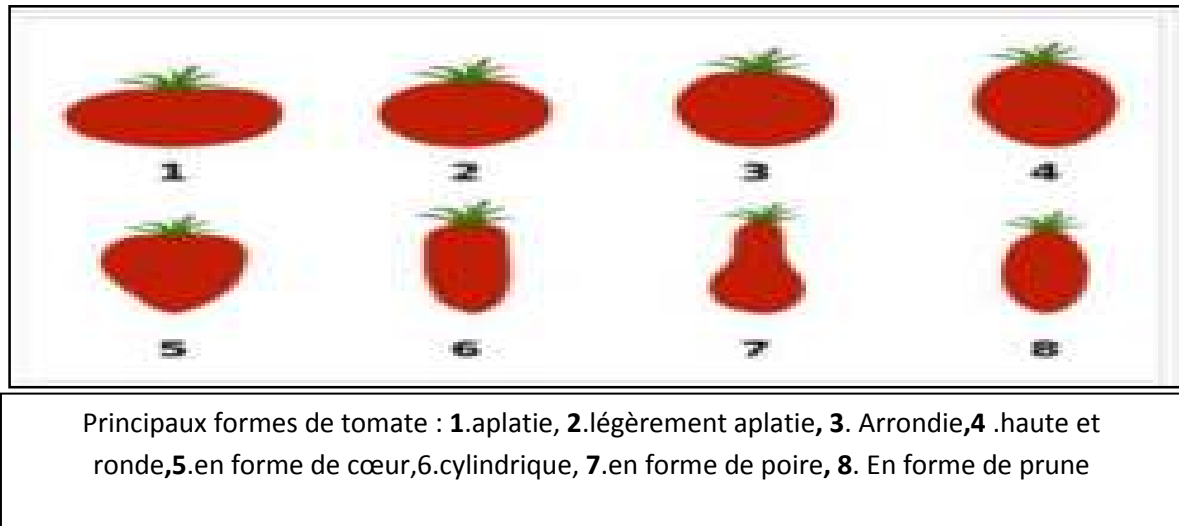


Figure 01 : Variétés de tomate classées selon la forme (IPGRI, 2009)

II.4. Types de croissance et variétés de tomate maraichère existantes en Algérie

Les variétés de tomate sont très nombreuses. A cet effet, ces dernières peuvent être classées selon leur croissance qui peut être du type indéterminé ou du type déterminé (Polese, 2007).

II.4.1. Les variétés à port indéterminé : sont les plus nombreuses. Elles continuent de pousser et de produire des bouquets de fleurs tant que les conditions leur conviennent. Comme leur développement est exubérant, leur tige doit être attachée à un tuteur sous peine de s'affaisser au sol. Il est également nécessaire de les tailler et de les ébourgeonner régulièrement. Elles ont une production plus étalée et sont plus productives en général que les tomates à port déterminé. Parmi ce type de croissance, il existe:

- les variétés fixées: il existe plus de 500 variétés dont les caractéristiques génotypiques et phénotypiques se transmettent pour les générations descendantes. Elles sont sensibles aux maladies, mais donnent des fruits d'excellente qualité gustative (Polese, 2007). Les variétés les plus utilisées en Algérie sont la Marmande et la Saint Pierre (Snoussi, 2010).

- Les variétés hybrides : sont plus d'un millier. Elles sont relativement récentes puisqu'elles n'existent que depuis les années 1960, qui, du fait, de l'effet hétérosis, présentent la faculté de réunir plusieurs caractères d'intérêt (bonne précocité, bonne qualité de résistance aux maladies et aux attaques parasitaires et donc bon rendement). Ces hybrides ne peuvent être multipliés vu qu'ils perdent leurs caractéristiques dans les descendances (Polese, 2007). Les plus utilisés en Algérie sont ACTANA, AGORA, BOND, NEDJMA, TAFNA, TAVIRA, TOUFAN, TYERNO et ZAHRA (Snoussi, 2010).

II.4.2. Les variétés à port déterminé : sont des variétés naines. Leur croissance s'arrête une fois la plante a produit un nombre déterminé de bouquets de fleurs (en générale trois ou quatre). C'est dans ce type de tomate que l'on trouve, le plus souvent, les variétés industrielles de conserverie, cultivées en plein champ. Pour ce type de croissance également, on retrouve des variétés fixées et des hybrides (Polese, 2007). Les hybrides suivants sont les plus utilisés en Algérie FAROUNA, JOKER, LUXOR, SUPER RED, TOMALAND, TOP 48, SUZANA, ZIGANA ZERALDA. Tandis que les variétés fixées : la variété AICHA (Snoussi, 2010).

II.5. Cultures de la tomate :

La tomate est cultivée selon deux systèmes principaux qui sont:

II.5.1. La culture de plein champ : Ce système de culture est le plus répandu. Si l'irrigation est disponible, les plantations peuvent être faites en saison sèche. La mécanisation est souvent réduite à la préparation du sol (Cirad et Gret, 2002).

II.5.2. La culture sous abris : Ce système de culture vise à produire les tomates au long de l'année. Il permet de développer des productions hydroponiques, supprimant ainsi certaines contraintes liées au sol (Cirad et Gret, 2002). La culture sous abri fournit aujourd'hui une part essentielle du marché de frais pour les légumes-fruits tels que la tomate (Jeannequin et al., 2005).

II.5. classification botanique de la tomate (systématique)

La tomate dont l'appartenance a la famille des solanacées avait été reconnue par les botaniste a été classé par linné 1753 comme *solanum lycopersicon*

D'autres botanistes lui ont attribué différents noms : *solanum lycopersicum*, *solanum esculentum*, *lycopersicon licopersicum* : c'est finalement *lycopersicon esculentum* attribué par phiip miller en 1754, qui a été retenue (MUNROE et SMALL, 1997)

Le nom de genre « Lycopersicon » est gréco-latin, il signifie « pêche de loup » et la partie « esculentum » complétant le nom de l'espèce vient du latin et qui signifie « comestible ». Cette comestibilité ne concerne ni le feuillage, ni les jeunes fruits verts car ils contiennent des alcaloïdes toxiques (tomatine, solanine). Ces derniers disparaissent des fruits au cours du mûrissement (Blancard et al., 2009).

CRONQUIST (1981) : GAUSSEN et al., (1982) rappellent que la tomate appartient à la classification suivante :

Règne..... plantae.
Sous règneTrachenobionta.
Divisionmagnoliophyta.
Classe.....magnolipsida.
Sous classe.....asteridae.
Ordresolonales.
Famille.....solanaceae.
Genresolanum ou lycopersicon.
Espècelycopersicon esculentum Mill.

Il y'a d'autres noms qui sont synonyme de *solanum lycopersicon*

- *Lycopersicon pomumamoris* Moenée 1994
- *Lycopersicon lycopersicum* H Karst 1882

II.6.Importance nutritive de la tomate

Grâce à ses constituants, la tomate est un antioxydant, diurétique, antiscorbutique et reminéralisante ; elle est excellente pour la bonne santé de l'organisme et, est un élément équilibrant et idéal dans l'alimentation (Sharoni et Levi, 2006; Wilcox et al., 2003).

- par ses fibres et la pectine de sa pulpe, elle stimule la digestion et facilite le transit intestinal ;
- Le potassium et l'eau qu'elle contient, agissent sur les reins. Le potassium sert à équilibrer le pH du sang et à stimuler la production d'acide chlorhydrique par l'estomac. Il facilite la contraction des muscles, incluant le cœur, et participe à la transmission de l'influx nerveux ;
- le lycopène, un antioxydant, (Borguini et Torres, 2009) protège les cellules des attaques radicalaires et favorise la montée de mélanine. Il joue un rôle dans la prévention de nombreux cancers, des maladies cardio-vasculaires et permet de retarder l'apparition des rides ;
- le bêta-carotène favorise la croissance des os et des dents, protège la peau contre les infections. Il joue aussi un rôle antioxydant et contribue à la bonne vision,

particulièrement dans l'obscurité (Martinez-Valverde et al., 2002; Periago et al., 2009) (Tableau 3).

- la tomate tonifie et affine, par sa contenance en vitamine B, l'épiderme fatigué et ses propriétés sont assainissantes et purifiantes dans l'hygiène des peaux grasses.

Tableau 3: Teneurs en caroténoïdes pour 100g de tomate crue (Canene-Adams et al., 2005).

β -carotène	449 μ g
α -carotène	101 μ g
Lycopène	25573 μ g
Lutein _ zeaxanthin	123 μ g
Phytoene	1860 μ g
Phytofluene	830 μ g

II.7. Importance de la tomate en Algérie :

La culture de la tomate occupe une place prépondérante dans l'économie agricole algérienne. Près de 33 000 ha sont consacrés annuellement à la culture de tomate (maraîchère et industrielle), donnant une production moyenne de 11 millions de quintaux et des rendements moyens d'environ 311 Qx/ha (**MADR 2009**). Ces derniers demeurent faibles et assez éloignés de ceux enregistrés dans d'autres pays du bassin méditerranéen (Tunisie, Maroc, Espagne, France, Italie) producteurs de tomate, où les rendements varient entre 350 Qx/ha à 1500 Qx/ha (**FAO, 2008**).

CHAPITRE III**techniques d'analyse et d'extraction de pesticides****III .1 Extraction et purification**

Les échantillons nécessitent pour leur analyse des traitements préliminaires parce que soit elles sont très diluées ou elles sont très complexes. L'objectif du traitement préliminaire est d'enrichir l'échantillon par le maximum d'analyte et de le rendre le plus dépourvu possible de toute autre impureté.

Il existe plusieurs technique d'extraction qui sont utilisées essentiellement dans le cas des pesticides.

III.1 .1 L'extraction liquide liquide (ELL)

Les méthode d'extraction liquide-liquide (ELL) permettent le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase liquide vers une autre phase liquide non miscible L'ELL est fondée sur la distribution inégale d'un soluté entre deux solvants en fonction de sa solubilité dans chacun d'entre eux (ABEet *al.*, 2010). Elles sont couramment employées en pharmacologie/toxicologie afin de purifier et concentrer les échantillons préalablement à une analyse par méthode chromatographique. Divers paramètre physico-chimiques régissent la réalisation d'une ELL, propres aux solvants employés et aux soluté a extraire. La connaissance de certaines propriétés du solvant telles sa miscibilité à l'eau sa constante d'acidité, sa densité, sa volatilité ainsi que sa toxicité permettront le choix de ce solvant seul ou en mélange pour l'extraction d'une substance donné. De la même manier, la connaissance des propriétés du soluté telles sa structure, sa constante d'acidité, sa lipophilie, la nature et la complexité de la matrice dans laquelle il se trouve, permettront d'optimiser l'extraction, dont l'efficacité sera évaluée par le rendement d'extraction (ABEet *al.*, 2010).

L'ELL est très utilisée pour les pesticides car elle est très facile à réaliser. Le chois du solvant dépend du type du produit à analysé. L'efficacité de l'extraction dépend de l'affinité du composé vis-à-vis du solvant ainsi que le nombre d'extraction.

III.1 .2 L'extraction en phase solide (SPE)

Trois chercheurs, les Drs. Reginald Adams, Thomas good et MichaelTelpchak, sont les premiers qui ont fait évoluer la SPE dès 1974. Ils ont découvert par hasard des applications à cette méthode, suite a des erreurs de manipulations sur des colonnes analytiques C18 destinées au départ à la chromatographie en phase liquide (HUMBER, 2010). La première publication dans ce domaine est apparue en 1978. Elle concernait les colonnes SepPak(MITCHEL et RAHN, 1978)

LA SPE (Extraction en phase solide) est une méthode par laquelle un analyte d'intérêt est concentré ou séparé d'une matrice complexe sur une phase stationnaire d'adsorbant. La matrice interférente, non retenue, est efficacement éliminée. En conséquence, l'analyte peut être analysé dans la meilleure gamme de sensibilités possible de la technique analytique.

L'extraction en phase solide est basée sur le partage des composés entre une phase liquide, l'échantillon, et une phase stationnaire, l'adsorbant. Le processus d'extraction se compose de quatre étapes :

- Le conditionnement de la phase stationnaire : permet de la mouiller au moyen d'un solvant organique et d'activer les sites de rétention.
- Le dépôt de l'échantillon : pour but de provoquer une rétention quantitative des analytes d'intérêt sur la phase stationnaire tandis que le maximum d'interférences est éliminé par simple non rétention.
- Le lavage : pour but d'éliminer des interférents faiblement retenus au moyen d'un solvant de faible force éluant (méthanol/eau) pour éluer que les interférents.
- L'élution : il est préférable d'utiliser le solvant de la plus faible force éluant possible capable d'entraîner la totalité des molécule d'intérêts évitant ainsi d'éluer des interférents fortement retenus. Le choix du solvant est aussi guidé par sa facilité d'évaporation.

III.1.3 La micro-extraction en phase solide (SPME)

La micro-extraction en phase solide fut proposé par pawliszyn et développée par la société Supelco.

La SPME est une technique d'extraction simple est rapide. Elle a le même principe que la SPE mais elle est plus performante en termes d'extraction car elle utilise une phase solide en fibres fusionnés enduites par la silice. Elle permette d'augmenter la sensibilité et d'abaisser les limites de détection et de quantification (**PAPET et al.,2010**). La SPME peut prendre deux aspects, soit statique, ou le prélèvement se fait dans l'espace de tête directement avec un volume constant, soit dynamique après piégeage de l'analyte sur un support que l'on désorbe par un choc thermique. Elle est utilisé pour doser des substances volatiles dans des matrices complexes non chromatographiables. Dans de nombreux domaines comme la biologie, l'œnologie la cosmétologie, l'étude des essences essentielles des plantes etc.....

Le mode analytique utilisé pour ces substances est la chromatographie en phase gazeuse couplée soit a un détecteur à ionisation de flamme soit a un spectromètre de masse en impact électronique ou ionisation chimique (**PAPET et al.,2010**).

III.1.4 L'extraction liquide supportée par membrane (SLM)

Elle est plus récente et plus efficace que l'ELL et ne nécessite que quelque millimètre de solvant. Elle combine deux ELL dans une même étape elle utilise une membrane poreuse imprégnée par un solvant organique qui sépare deux phases aqueuse.

III.1.5 L'extraction QUECHERS

Les méthodes d'extraction classiques présentent quelques inconvénients. Elles sont particulièrement laborieuses et donc prédisposées à des erreurs systématiques et aléatoires. De plus, elles consomment une grande quantité de solvants organiques. Or, l'évaporation d'un grand volume de solvant afin de concentrer le composé avant sa détermination augmente la durée globale de traitement de l'échantillon.

Ainsi la tendance ces dernières années est à la réduction de la quantité de solvants utilisés du fait de leur toxicité et nocivité pour l'environnement (CURYLO *et al.*, 2007 ; NAMIESNIK *et al.*, 2001). Les paramètres à prendre en compte, lors du développement d'une nouvelle procédure de préparation de l'échantillon dans le domaine de l'analyse de résidus de pesticides sont: la réduction du temps de préparation, l'automatisation possible, la quantité d'échantillon nécessaire et disponible, la consommation de solvants, la fiabilité, la facilité d'application, la robustesse, la sécurité, le faible coût, l'application à de nombreux pesticides, des rendements les plus proches possible de 100% et une augmentation de la sélectivité afin d'extraire le minimum des interférents potentiels et d'éliminer des effets de matrice indésirables. (GARRIDOFRENICH *et al.*, 2005)

Par conséquent, l'une des méthodes les plus utilisées dans le domaine de l'analyse des résidus de pesticides est la méthode QUECHERS (QUick, Easy, CHEap, Effective, Rugged, Safe-rapide, simple, économique, efficace, robuste, sûre), elle fournit des résultats de haute qualité, elle est facile, rapide et non coûteuse par rapport aux autres méthodes utilisées, son principe consiste à extraire les pesticides avec de l'acétonitrile mélangé éventuellement à de l'eau, chlorure de sodium et sels de citrate. Un aliquot de la phase organique est ensuite prélevé et purifié par SPE dispersive, à l'aide d'adsorbants en vrac type PSA (PrimarySecondaryAmino) et de sulfate de magnésium pour retirer l'eau résiduelle. Les extraits sont ensuite acidifiés afin d'améliorer la stabilité et le stockage de certains pesticides sensibles aux bases (YOANN, 2011)

La méthode QUECHERS a beaucoup d'avantage par rapport aux méthodes d'analyse traditionnelles: elle donne de bon rendements(+ 85%), elle est très précise, elle est rapide, elle utilise moins de solvants et de réactifs, utilisation moindre de matériel de laboratoire ainsi que d'autre avantages non disponible dans les autres méthodes d'analyse classiques.par conséquent, cette méthode a été adopté dans notre projet est ceci pour les raison suivants :(ARMINDO *et al.*, 2012)

1. Notre matrice est une matrice végétale u la méthode a déjà fait ses preuves.
2. Simplicité de la méthode.
3. Rapidité de la méthode.
4. Efficacité de la méthode.

III.2 Techniques d'analyse et de détection des pesticides

L'analyse des résidus de pesticides est difficile et nécessite l'utilisation de techniques variées et ceci pour trois raisons essentielles

1. Les produits phytosanitaire appartiennent à des classes chimiques extrêmement diverses.
2. La variété des matrices sur lesquels il sont appliqués (ou sur lesquels il sont susceptible de se retrouver) est très grande, avec des positions d'interférences.
3. Les limites de détection sont de plus en plus basses, à mesure que les niveaux de sécurité s'accroissent.

Les techniques chromatographiques sont les plus utilisées pour la détermination des résidus de pesticides ainsi que leurs métabolites, et cela a cause de très faible concentration de ces résidus d'où la nécessité de ces techniques sensibles. Le schéma général qui est adopté pour la détermination de ces substances est : le prélèvement, le prétraitement des échantillons et la propre analyse suivi par l'identification, la confirmation et la quantification.

III.2.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique très répandue, dont les premières applications sont maintenant vieilles de plus de 60 ans. Son développement n'a cessé depuis, C'est la plus réponde pour l'analyse des pesticides grâce a sa très haute résolution et sa forte sensibilité, à sa polyvalence, à la rapidité de mise au point des analyses nouvelles et aux possibilités d'automatisation, qui augmentent encore plus son intérêt. La séparation sur la colonne se faisant sur des composés qui doivent être l'état gazeux, l'analyse des liquides ou solides impose de pouvoir les transformer à l'état de vapeur par chauffage. C'est sans doute la principale contrainte à laquelle il faut penser avant de choisir cette technique, puisqu'elle limite son emploi à l'étude des composés moléculaires thermostables et

suffisamment volatils. La très grande sensibilité des détecteurs permet de déceler des quantités de l'ordre du picogramme pour certains composés (BOTTER et BOUCHOUX, 2009)



Figure 5: Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) 1: Porte échantillons, 2: Echantillonneur automatique, 3: Compartiment de la colonne, 4: Spectromètre de masse, 5: Enregistreur.

Le développement du couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse est le plus important. Les constructeurs ont cherché à adapter le spectromètre pour les besoins propres de la chromatographie (masse moléculaire des solutés ne dépassant généralement pas 400). Ils ont ainsi réalisé des appareils dits compacts ou intégrés dans lesquels le spectromètre est traité comme un détecteur qui est capable, grâce à l'informatique et à la banque de données associées, de donner un nom aux solutés qui le traversent. Les appareils ainsi développés sont beaucoup moins encombrants que les systèmes décrits dans les années antérieures à 1990. Leurs dimensions, hors informatique, sont pratiquement les mêmes que celles d'un chromatographe classique. Ils sont aussi beaucoup moins coûteux.

Tableau III : Exemples d'application d'analyse de pesticide dans les matrices alimentaires par CPG/SM, SM2

Pesticides		Matices	Méthode analytique	Référence
N°	Familles chimiques			
90	Multi-classes	Pommes,haricots verts et oranges	CPG-SM	(Stajnbaher et al.,2003)
105	Multi-classes	Raisins, citrons, oignons,tomate	CPG-SM	(Lesueur et al.,2008)
107	Multi-classes	Radis, choux	CPG-SM	(Ngyun et al.,2008)
239	Multi-classes	Pommes,banane,choux, carottes, concombres, laitues, oranges, poires,poivrons,ananas	CPG-SM	(Lehotay, 2000)
14	Organophosphorés, organochlorés, carbamate, dicarboximides, sulfanamides	Pommes, pêches,tomates,pommes de terre	CPG-SM	(Mattern et al.,1990)
362	Multi-classes	Céréales, maïs,blé,avoine,riz et orge	CPG-SM	(Pang et al., 2006)
9	Organophosphoré, organochlorés	Fruits et légumes	CPG-SM ²	(Hernando et al., 2001)
55	Organophosphorés, organochlorés, pyréthroides	Fruits et légumes	CPG-SM ²	(Aguera et al.,2002)
19	Organophosphorés, organochlorés, fongicideset herbicides	Pommes, carottes,haricots verts,céleris,citrons,poire,melons	CPG-SM ²	(Shachterle et al.,1996)
80	Organophosphorés, organochlorés, organonitrés, pyréthroïde	Fruits et légumes	CPG-SM ²	(Gamon et al., 2001)
22	Multi-classes	Pommes, haricots verts et carottes	CPG-SM ²	(Fillion et al.,2000)
81	Multi-classes	Concombres	CPG-SM ²	(Arrebola et al., 2003)

III.2.1.1 Principe de la spectrométrie de masse

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée, afin en particulier d'en déterminer le rapport masse /charge (**HOFFMANN, 1999**). Cette technique permet l'identification de molécule d'intérêt par transformation des molécules en ions. Un spectre de masse est composé de différents éléments : la source d'ionisation, l'analyseur, le détecteur et l'enregistreur. La source permet l'ionisation de l'échantillon à analyser et le transfert des ions vers l'analyseur de l'instrument. Ce dernier trie ensuite les ions en fonction de leur rapport masse /charge. Enfin le détecteur collecte les ions en sortie de l'analyseur en leur associant leur rapport masse / charge et une intensité. L'enregistreur permet de traiter le signal et de convertir les informations en spectres de masse ou en chromatogrammes lors d'un couplage avec une technique chromatographique (**BOTTER et BOUCHOUX., 2009**)

III.2.2. Méthode de dosage par étalonnage externe

Cette méthode permet de calculer la teneur (en termes de concentration ou de pourcentage massique) d'un ou plusieurs constituants apparaissant séparés sur le chromatogramme, même en présence d'autres composés donnant des pics non résolus. Elle est Facile à mettre en œuvre, elle correspond à l'application d'un principe commun à beaucoup de dosages. Le procédé repose sur la comparaison de deux chromatogrammes obtenus successivement sans changer les conditions de réglage de l'appareil. Le premier est un chromatogramme de référence acquis à partir d'une solution de référence ($C_{\text{réf}}$) dans un solvant, du composé qui fait l'objet du dosage. On injecte un volume V de cette solution et on repère sur le chromatogramme l'aire $A_{\text{réf}}$ du pic correspondant. Le second résulte de l'injection d'un volume identique V de l'échantillon en solution, contenant le composé à doser ($C_{\text{éch}}$). Soit $A_{\text{éch}}$ l'aire du pic correspondant. Puisque les volumes injectés sont égaux, il y a proportionnalité entre les aires, qui dépendent des masses injectées, et les concentrations correspondantes ($m_i = C_i * V$). La relation $m_i = K_i * A_i$ appliquée aux deux chromatogrammes conduit à la relation caractéristique de cette méthode : $m_{\text{réf}} = C_{\text{réf}} * V = K * A_{\text{réf}}$ et $m_{\text{éch}} = C_{\text{éch}} * V = K * A_{\text{éch}}$ Soit : $C_{\text{éch}} = C_{\text{réf}} * A_{\text{éch}} / A_{\text{réf}}$

(m_i masse du composé i injectée dans la colonne,

K_i coefficient de réponse absolu du composé i

A_i aire du pic d'élution du composé i).

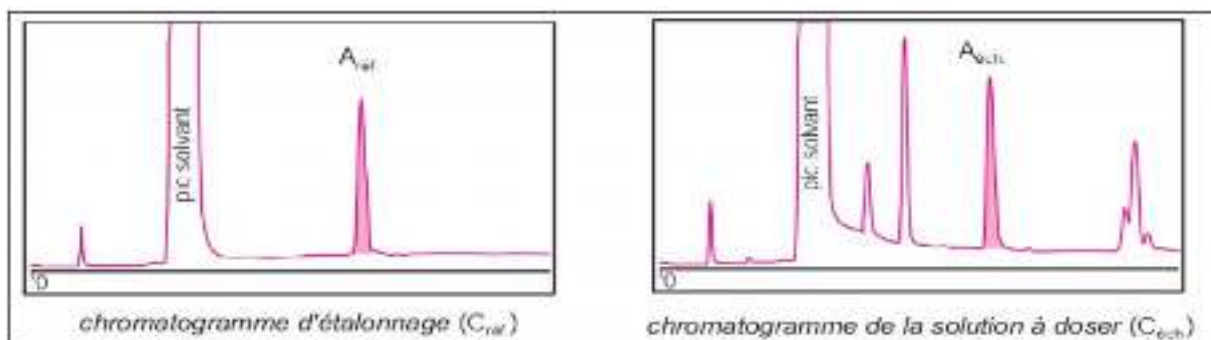


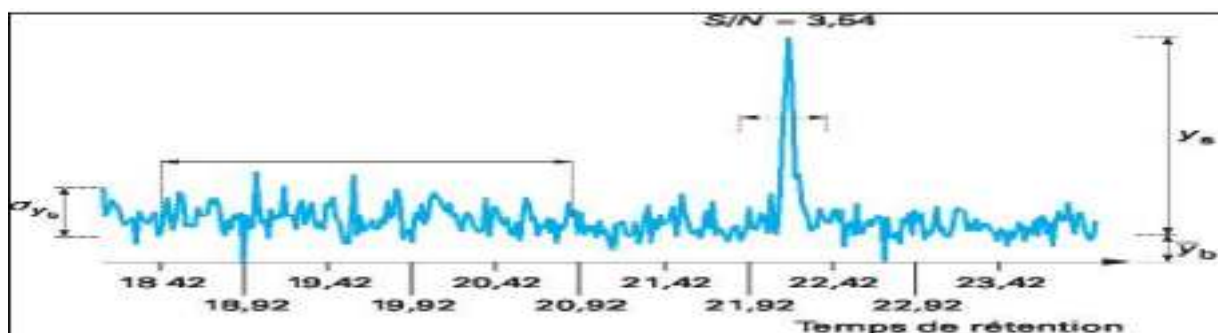
Figure 6: Méthode de dosage par étalonnage externe

Il sont du même ordre de grandeur. Il s'entend que les réglages de l'appareil ne doivent pas être modifiés entre les injections. Quand l'utilisation est étendue à une série d'échantillon de concentration variable, il faut déterminer le coefficient de proportionnalité (K_i coefficient de

réponse absolu du composé i) dans l'intervalle de mesure présumé et vérifier la linéarité de réponse. Cette méthode donne des résultats très fiables avec les chromatographes performants actuels qui sont équipés d'un auto échantillonneur La précision du dosage est évidemment améliorée en calculant la moyenne des aires obtenues à partir de plusieurs injections identiques, mais, quitte à faire plusieurs mesures, il est alors préférable de procéder à un étalonnage multipoints (multi level calibration). Pour cela on injecte des volumes égaux d'une série de solutions étalons. Les résultats d'analyse sont directement obtenus à partir de la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ (ROUESSAC et ROUESSAC.,2004)

II.2.3.Limites inférieures de détection et de quantification

Les paramètres importants pour valider une méthode d'analyse que sont la limite inférieure de détection (LOD) et la limite inférieure de quantification (LOQ) font intervenir la hauteur du signal et non pas sa surface. Les recommandations IUPAC de 1998 pour définir ces deux termes ne sont pas très explicites, LOD étant la plus faible quantité qui peut être distinguée de manière fiable, de zéro, ou qui peut être détectée avec une exactitude « statistiquement raisonnable ». LOQ est la plus petite quantité d'analyte qui peut être mesurée avec une répétitivité, une précision et une exactitude « statistiquement acceptable ». Plusieurs expressions mathématiques ont été proposées pour traduire ces règles ; la plus commune pour LOD est une mesure de la hauteur du signal au-dessus de la hauteur moyenne du bruit au moins égale à 3 fois l'écart-type de la hauteur du bruit. La définition pour LOQ est similaire, mais avec un rapport de 10. Le terme de rapport « signal sur bruit » (S/N : signal-to-noise ratio) a une signification analogue, LOD et LOQ correspondant à des rapports S/N respectivement de 3/1 et de 10/1 (ARPINO, 2012)



σ_{yb} est l'écart-type du signal du bruit sur un premier intervalle de temps.

y_s est la hauteur maximale du signal sur un second intervalle, corrigé de la hauteur moyenne du bruit y_b .

Le rapport S/N calculé est ici de 3,54, proche de la LOD (S/N = 3/1).

Figure 7: Mesure du rapport signal/bruit d'un pic après détection sélective de l'ion à m/z



Partie
Expérimentale

PARTIE EXPERIMENTALE

La présente étude porte sur l'identification et la quantification de quatre pesticides (Méthomyle, Bifenthrine, Difenoconazole et Fenoxycarbe), par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, appliqués sur les échantillons de tomate cultivés de la région de Staoueli ,Tipaza et Cherrhell

Le travail a été réalisé durant la période allant du mois de septembre jusqu'au mois de novembre 2013, en collaboration avec :

- Laboratoire des analyses physico chimiques du département de Toxicologie de l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie de la Gendarmerie Nationale sis à BOUCHAOUI.

- Durant ce séjour, quatre pesticides ont été recherchés dans différentes variétés de tomate en appliquant la technique d'extraction de QUECHERS.

- L'analyse qualitative a été suivie par un dosage des différents pesticides présents dans les tomates traitées et ceci par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/MS).

- Les résultats obtenus sont comparés à ceux des limites maximales des résidus (LMR).

*Matériel
et
Méthodes*

I.1- Matériel**I.1.1- Matériel biologique :**

Nous avons effectué un échantillonnage de la région ouest d'Alger (Staoueli, Cherchell, Tipaza), qui est une des régions leader de la production de tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill) en Algérie. Chaque échantillon contient environ 1kg de tomate

Les tableaux ci-dessous regroupe les différents échantillons de tomate utilisés dans notre région

Tableau V: classement par région des différents échantillons de tomates étudiées

N° d'échantillons	Zone	Variété
1	Staoueli	Khalida
2	Staoueli	Khalida
3	Staoueli	Khalida
4	Staoueli	Khalida
5	Cherchell	Top 48
6	Cherchell	Babelle
7	Staoueli	Khalida
8	Cherchell	Ziganna
9	Staoueli	Spinoza
10	Cherchell	Suzana
11	Cherchell	Suzana
12	Cherchell	Clovis
13	Staoueli	Tofan
14	Tipaza	Khalida
15	Tipaza	Clovis
16	Tipaza	Khalida
17	Tipaza	Khalida
18	Staoueli	Adjiba
19	Cherchell	Clovis
20	Cherchell	Suzana

I.1.2 Matériel non biologique

1. standard analytique

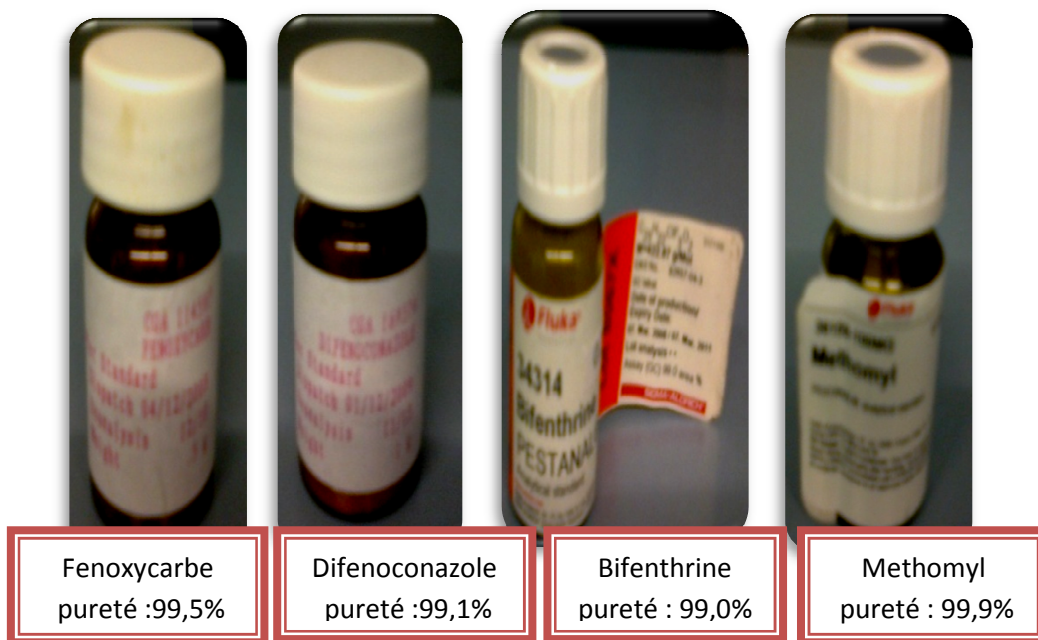


Figure 7 : Etalons de Difenoconazole, Fenoxycarbe, Bifenthrine, Méthomyle (photo originale)

Le matériel non biologique utilisé était constitué de la verrerie de laboratoire , ainsi que l'appareillage et les réactifs chimiques (Annexe 1).

I.2. Méthodes d'analyse:

Pour le développement de la méthode d'extraction de pesticide à partir d'une matière végétale, la tomate, nous avons suivi les étapes suivantes :

I.2.1 Préparation de solutions mères (gamme de calibration) :

Des solutions mères de pesticides étudiés sont préparées afin de pouvoir quantifier les résidus de pesticide dans la tomate Cinq niveaux de concentration Ceci en faisant solubiliser la quantité adéquate de pesticides dans de l'acétonitrile. Toutes les solutions ont été filtrées par un filtre de membrane en téflon de diamètre 0.45 µm

Tableau VI : Préparation des points de la gamme de calibration

Concentrations de la mixture	[0,2 g/L]	[0,1 g/L]	[0,05 g/L]	[0,02 g/L]	[0,01 g/L]
Solution mère 1g/L (μL)	200 μl	100 μl	50 μl	20 μl	10 μl
Etalon interne 10mg/L (μL)	50 μl	50 μl	50 μl	50 μl	50 μl
Acétonitrile (μL)	800 μl	900 μl	950 μl	980 μl	990 μl

I.2.2. Préparation de la gamme surchargée (gamme de validation) :

Afin de calculer les rendements d'extraction des différents pesticides étudiés, un échantillon de tomate bio (blanc) a été surchargé avec un mélange des quatre pesticides d'une concentration connue.

Une extraction suivant la technique de QUECHERS s'en est suivie, avant une analyse par GCMS. Les résultats obtenus seront comparés avec ceux obtenus avec la gamme de calibration afin de déterminer les rendements d'extractions.

I.2.3. Préparation des échantillons étudiés selon la méthode QUECHERS :**ETAPE 1 : EXTRACTION :**

1kg de chaque échantillon étudié est broyé en utilisant un mixeur de type IKA. 10g du broyat sont ensuite récupérés dans un tube conique de 50 ml, auxquelles sont rajoutés 10 ml d'acétonitrile.

Le tube est agité pendant 1min à l'aide d'un agitateur rotatif. 4g de MgSO_4 et 1g NaCl sont ensuite ajoutés au mélange, puis agités pendant 1min et centrifugés à 4500tr/min pendant 5min. La phase organique formée est ainsi prélevée pour purification.

ETAPE 2 : PURIFICATION DE L'EXTRAIT :

On rajoute à la phase organique récupérée 1,8 mg de MgSO_4 et 50 mg de charbon actif. Le mélange est agité, puis centrifugé à 4500tr/min pendant 5min.

La phase organique est ainsi prélevée, puis concentrée sous flux d'azote et le résidu sec est repris par 1ml d'acétonitrile pour analyse par GCMS.

I.2.4. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse :

Les analyses sont effectuées sur un chromatographe TRACE GC ULTRA THERMO équipé d'une colonne 5MS, la phase stationnaire est greffée avec phényl méthyl polysiloxane à 5%, (longueur 30m, diamètre intérieur 0,25mm et épaisseur du film 0,25 μ m), couplé à un spectromètre de masse D.S.QII THERMO.

Durant l'analyse, la température est maintenue à 100°C pendant une minute, programmée ensuite à 300°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min ; la température est maintenue à cette température pendant 11min.

Les températures de l'injecteur et de la ligne de transfert sont respectivement de 250°C et 315°C. L'injection est effectuée en mode splitless (50/50) et le volume d'injection est fixé à 1 μ L.

L'hélium qui est de pureté N60, est utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 1ml/min. le spectromètre de masse opère en mode impacte électronique (EI), dont la température est fixée à 200°C. Les spectres de masse sont enregistrés au standard de 70 eV dans la gamme de m/z 50-650 et ceci en mode Full Scan.

I.2.5. Etude statistique :

Les données obtenues, à savoir la concentration des pesticides étudiés et leur répartition selon les régions d'échantillonnages et la variété de tomate analysé ont été analysées statistiquement par le teste d'ANOVA univarié au moyen du logiciel STATISTICA VERSION 10, en comparant les concentrations obtenus au LMR, les résultats obtenus ont été représentés graphiquement.

Résultats et Discussion

II.1- Résultats

Dans ce travail expérimental, nous avons procédé à la caractérisation des échantillons standards et à l'évaluation du rendement d'extraction qui est suivi par la détermination des limites de détection et de quantification et la Game de calibration pour chaque pesticide étudié

II.1.1. Standards analytiques :

Les chromatogrammes GC/MS des différents pesticides étudiés ainsi que leurs spectres de masse sont présenté dans **l'annexe I**.

l'analyse chromatographique a permis la détection de chaque pesticide de façons très appréciable grâce a un très bon signal de réponse et des pics bien définis au détriment du bruit de fond jugé négligeable qui nous renforce l'idée que la méthode chromatographique convient pour l'analyse de ces pesticide. Les caractéristiques de chaque pesticide sont résumées dans le tableau VI.

Tableau VI: Temps de rétention et fragments de masse caractéristiques des pesticides

Pesticides	Temps de rétentions	Fragment de masse majoritaire
Méthomyle	6 ,74	58 -88-105
Bifenthrine	17,35	181-165-141
Difenoconazole	21,79	265-323-202
Fenoxycarbe	17,51	88-116-186

II.1.2 Game de calibration pour chaque pesticide étudié

Afin de mesurer la quantité de pesticide présent dans les échantillons de tomate, unegamme de calibration a été tracée, en utilisant les cinq niveaux de concentrations préalablementpréparées. Les résultats obtenus sont décrits sur la figure 9

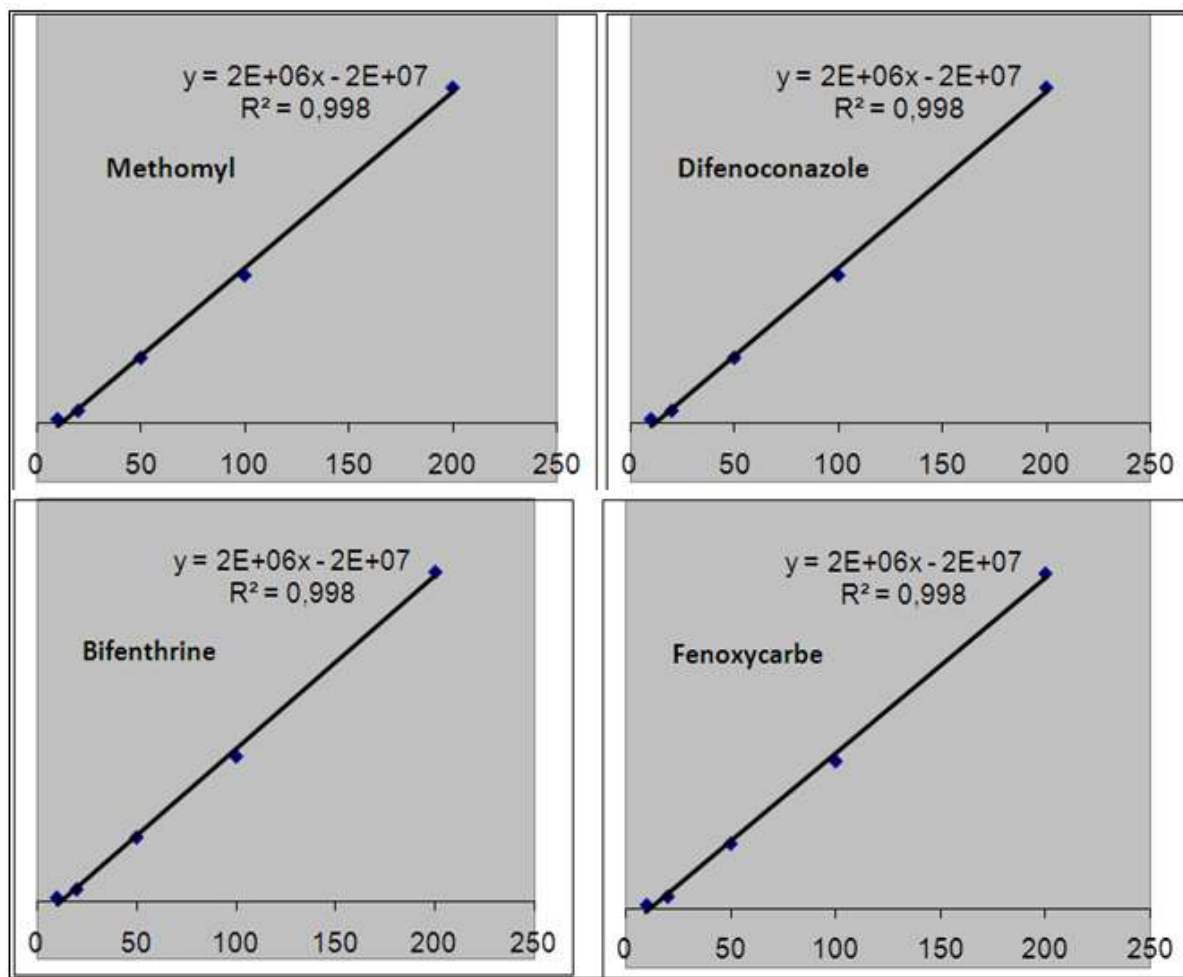


Figure 9 : courbe d'étalonnages des 4 pesticides étudiés

Les droites de calibration des différents pesticides présentent des coefficients de corrélation (r^2) de l'ordre de 0,99. Ceci démontre la parfaite linéarité de la fonction de réponse dans le domaine des concentrations étudiées. Ces gammes peuvent donc être utilisées pour la quantification de nos pesticides.

II.1.3. Gamme de la tomate surchargée (gamme de validation)

La figure ci-dessous montre la détection des différents pesticides de la tomate surchargée. Chaque pesticide est détecté par le biais d'une extraction caractéristique de son fragment de base (ion de base).

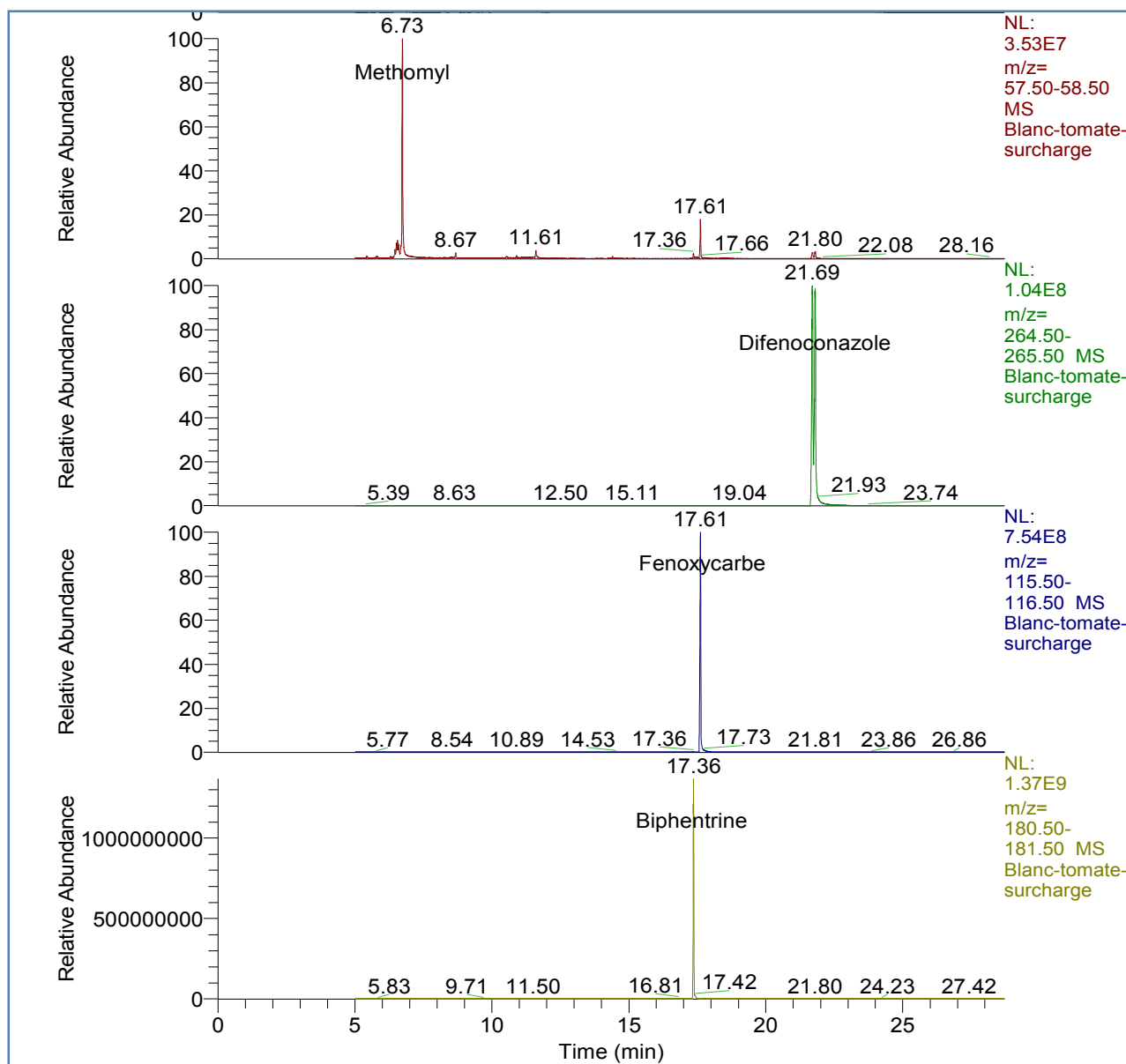


Figure 10 : Chromatogramme GC/MS de la tomate surchargée par les quatre pesticides 200mg/ml, obtenus en mode SIM

Nous constatons que les quatre pesticides qui ont été surchargés dans une matrice végétale bio à des concentrations connues (tableau VI) sont récupérés efficacement avec des pics bien définies.

II.1.4. Résultat du Rendement d'extraction

Avant d'effectuer une recherche des pesticides dans les échantillons étudiés, il est impératif de procéder au calcul du rendement d'extraction, qui est exprimé par le calcul des apports de surface des analytes étudiés après avoir subi le processus d'extraction appliqué à une matrice surchargée, sur les surfaces de ces mêmes analytes, analysés à l'état pur.

Ce rendement permet d'évaluer l'efficacité de l'extraction appliquée aux échantillons étudiés. Les résultats sont décrits dans le tableau suivant.

Tableau VII : Rendement d'extraction des pesticides étudiés

Pesticide	Surface des pics		Rendement en%
	Pesticide pur	Tomate surchargée	
Methomyl	43221173	85014123	50,83999%
Bifenthrine	2353179943	2438093019	96,51723%
Fenoxycarbe	48896205	65345386	74,82733%
Difenoconazole	332103553	282907413	117.3895%

D'un point de vue qualitatif les chromatogrammes de la (**figure 18**) montrent que tous les composés sont récupérés efficacement, ces observations sont confirmées par le calcul des taux de récupérations (**tableau VII**) qui sont satisfaisants supérieures à 50%, étant donné qu'ils nous permettent d'extraire une quantité suffisamment détectable et quantifiable par la technique appliquée.

II.1.5. Limites de détection et de quantification

Le calcul de la limite de détection et de quantification est basé sur le bruit de fond. En appliquant la méthode de calcul décrite dans la partie bibliographique, la **LOD** et la **LOQ** sont présentées ci-dessous.

Tableau VIII limite de détection et de quantification des pesticides étudiés

Pesticide	Limite de détection (LOD)	Limite de quantification (LOQ)	LMR
Methomyl	2,580 mg /l	8,514 mg/l	0.02
Bifenthrine	$1, 3 \cdot 10^{-4}$ mg/l	0,000429 mg/l	0.05
Fenoxycarbe	0,060 mg/l	0,198 mg/l	2.0
Difenoconazole	0,005 mg/l	0,0165 mg /l	0.2

II.1.6. Application de la méthode QUECHERS aux échantillons de tomate étudiés :

La méthode QUECHERS est appliquée sur les échantillons de tomate étudiés de différents lots. Les résultats obtenus ont permis de déceler la présence de pesticides, dans certains échantillons de tomate. Les résultats sont décrits ci-dessous.

Tableau IX: résultat après analyse des échantillons de tomate étudiés.

N° d'échantillons	Région	Variété	Pesticides			
			Méthomyle (mg/Kg)	Fenoxycarbe (mg/Kg)	Difenoconazole (mg/Kg)	Bifenthrine (mg/Kg)
1	Staoueli	Khalida	ND	ND	1,03	8,44
2	Staoueli	Khalida	ND	ND	ND	14,09
3	Staoueli	Khalida	ND	ND	ND	13,56
4	Staoueli	Khalida	ND	ND	ND	12,76
5	Cherchell	Top 48	ND	ND	ND	0,09
6	Cherchell	Babelle	ND	ND	ND	0,09
7	Staoueli	Khalida	ND	ND	ND	0,09
8	Cherchell	Ziganna	ND	ND	ND	ND
9	Staoueli	Spinoza	ND	ND	ND	ND
10	Cherchell	Suzana	2,11	ND	1,17	1,14
11	Cherchell	Suzana	ND	ND	ND	ND
12	Cherchell	Clovis	ND	ND	ND	ND
13	Staoueli	Tofan	ND	ND	ND	ND
14	Tipaza	Khalida	ND	1,46	ND	0,09
15	Tipaza	Clovis	ND	1,46	ND	ND
16	Tipaza	Khalida	ND	1,46	ND	ND
17	Tipaza	Khalida	ND	1,47	ND	ND
18	Staoueli	Adjiba	ND	ND	ND	ND
19	Cherchell	Clovis	ND	ND	ND	ND
20	Cherchell	Suzana	2,45	1,45	1,54	1,96
Les LMR fixées pour chaque pesticide(mg/kg)			0,02	0,05	2,00	0,20

II.1.7- Mise en évidence du Méthomyl dans les échantillons de tomate

II.1.7.1 Concentrations du méthomyl dans la tomate par région et par LMR

Les résultats de la **Figure 11** montrent que la concentration du Méthomyl dans la région de cherchel dépasse significativement les normes des LMR de 96.49%

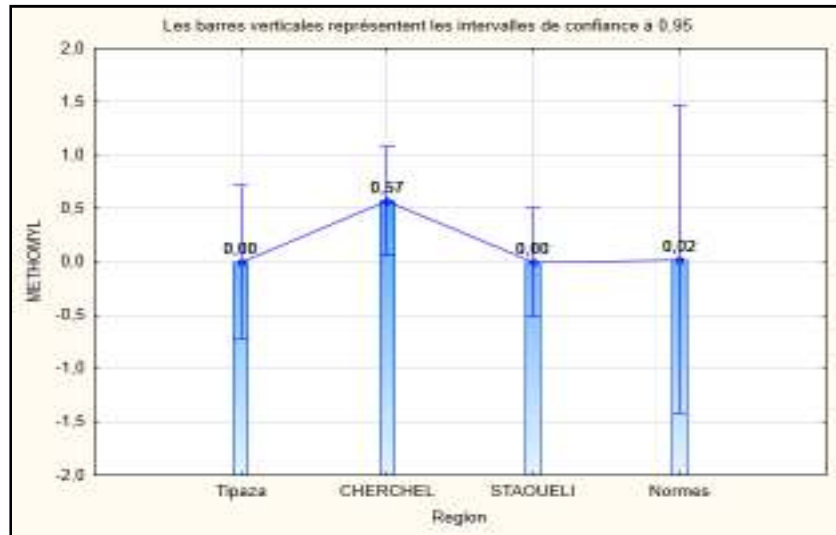


Figure 11 : Histogramme de la répartition du Methomyl selon la région de l'échantillonnage

II.1.7.2 Répartition du méthomyl selon la région et la variété de tomate

Les résultats rapportés sur la **Figure 12** montrent que la variété de tomate suzanna de la région de cherchel est la seule qui présente une importante concentration de Methomyl.

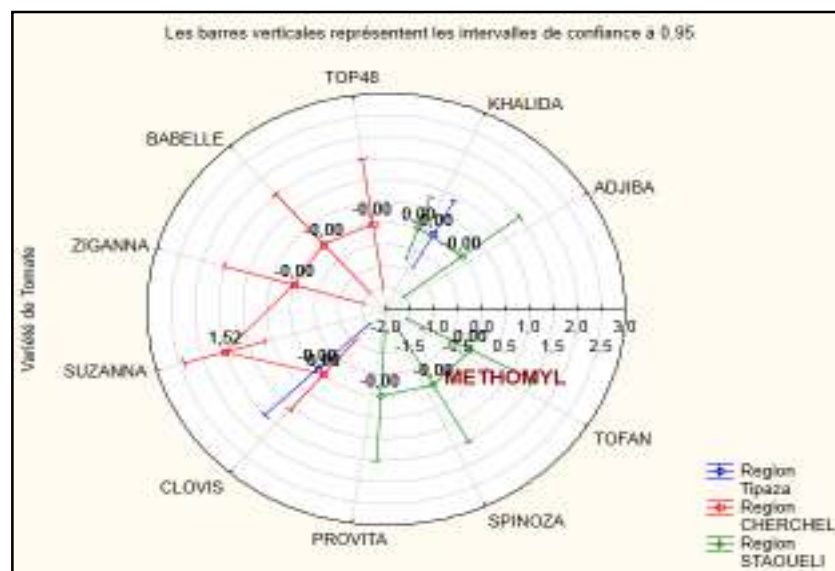


Figure12 : coordonnées polaires de la répartition du Methomyl selon les variétés de tomates

II.1.7.3 Chromatogrammes GC/MS du Méthomyl dans les échantillons de tomate

Les pics des chromatogrammes des (Figure 13,14) des échantillons analysés montrent la présence du Methomyl, avec des pics qui sont bien définis par des temps de rétention et des fragments de masse identiques à ceux du standard du pesticide Methomyl (Tableau VII)

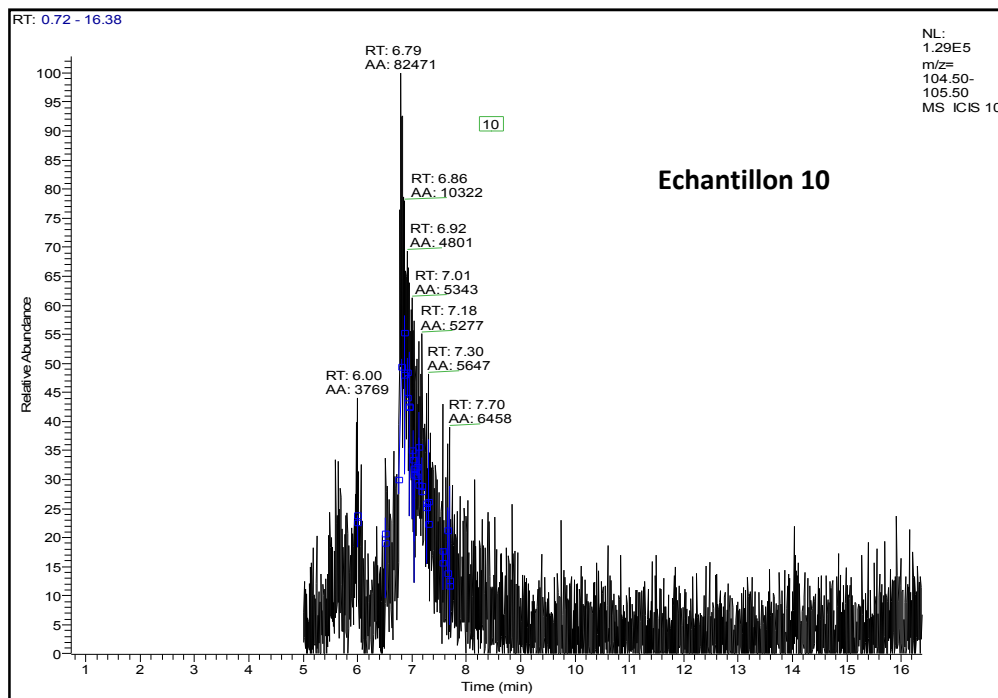


Figure 13 : CPG de l'échantillon 10 de tomate contenant Methomyl

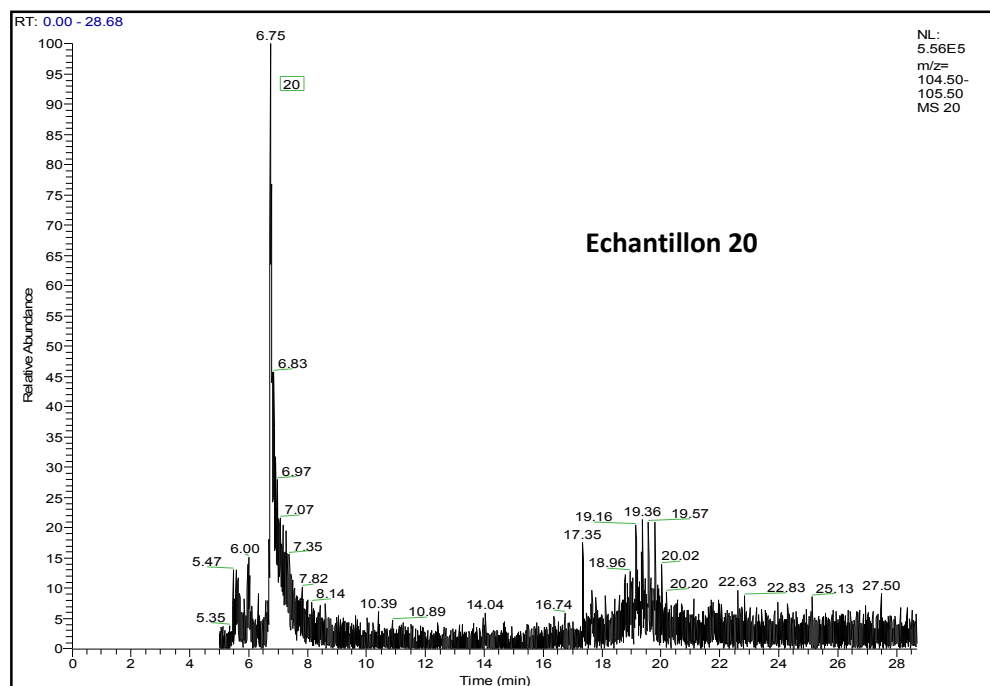


Figure 14 : CPG de l'échantillon 20 de tomate contenant methomyl

II.1.8.1 Concentrations du Bifenthrine dans la tomate par région et par LMR

Les résultats de la **Figure 15** montrent un dépassement de manière significative des normes de la concentration du Bifenthrine pour la région de Cherchel avec 31.8% et pour la région de Staoueli avec 95.09%. En ce qui concerne la région de Tipaza la concentration du Bifenthrine est inférieure à la norme des LMR avec 93.33%

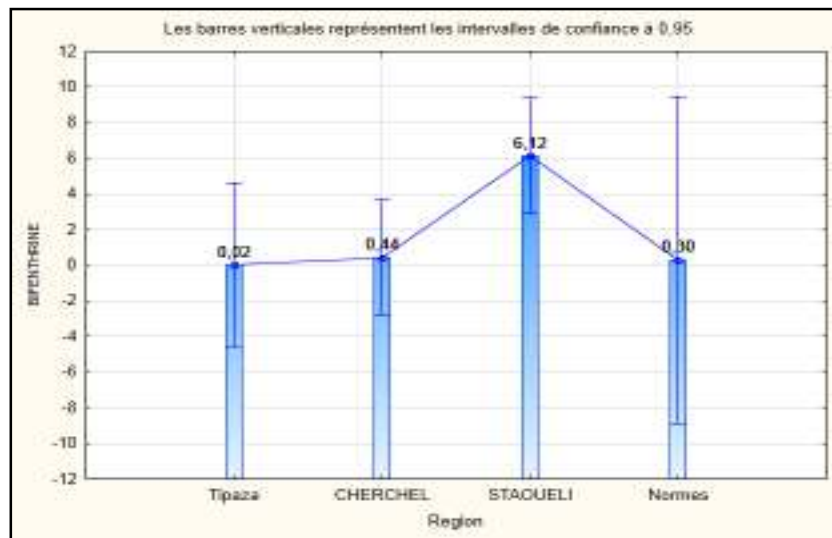


Figure 15: Histogramme de la répartition du Bifenthrine selon la région d'échantillonnage.

II.1.8.2 Répartition du Bifenthrine selon la région et la variété de tomate

D'après les résultats illustrés sur la **Figure 16** montrent que la variété de tomate provitaet khalida de la région de Staoueli présente une concentration élevée de Bifenthrine, il en est de même pour la variété suzanna de la région de cherchel.

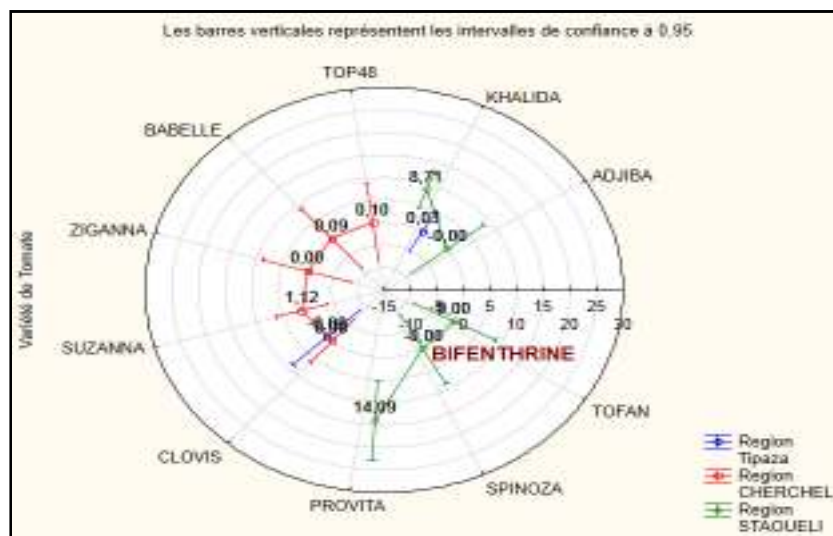


Figure16 : Coordonnées polaires de la répartition du Bifenthrine selon les variétés de tomates

II.1.8.3 Chromatogrammes GC/MS du Bifenthrine dans les échantillons de tomate.

Les pics des chromatogrammes des Figures suivantes (figures 17-25) des échantillons analysés, montrent la présence du Bifenthrine, avec des pics qui sont très bien définis au détriment d'un bruit de fond jugée négligeable et par des temps de rétention et des fragments de masse identiques à ceux du standard du pesticide Bifenthrine (Tableau VII).

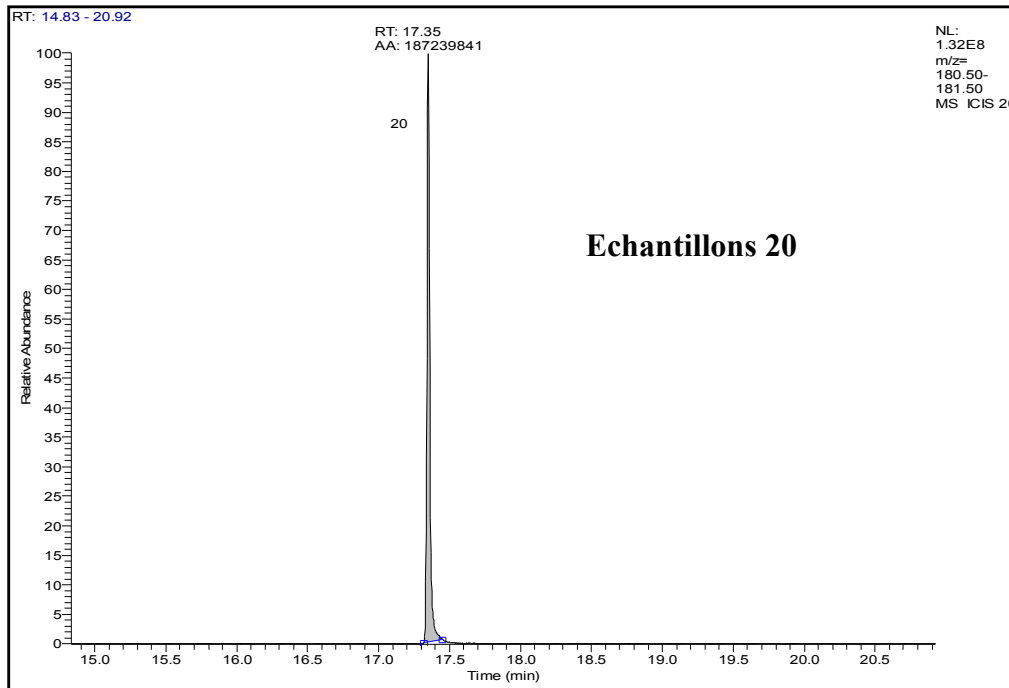


Figure 17 : CPG de l'échantillon 20 de tomate contenant Bifenthrine

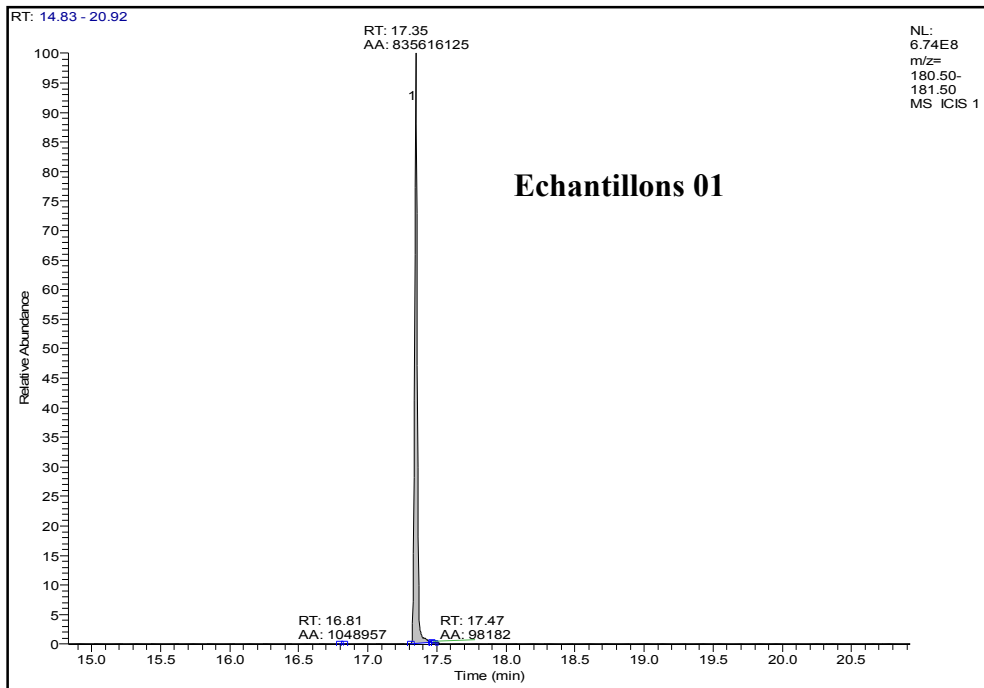


Figure 18 : CPG de l'échantillon 01 de tomate contenant Bifenthrine

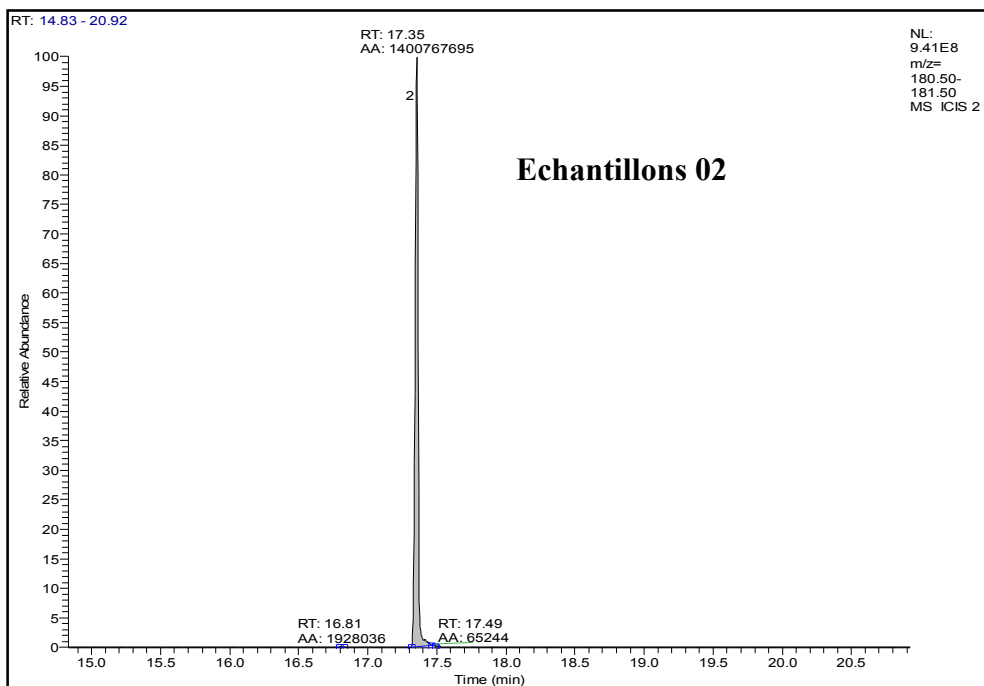


Figure 19 : CPG de l'échantillon 02 de tomate contenant Bifenthrine

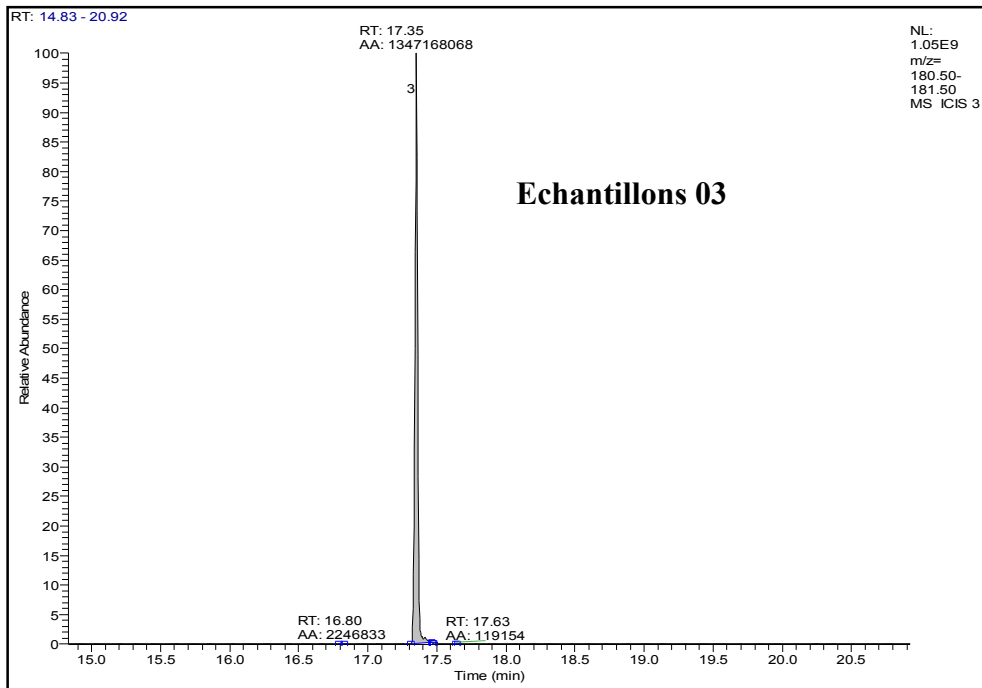


Figure 20 : CPG de l'échantillon 03 de tomate contenant Bifenthrine

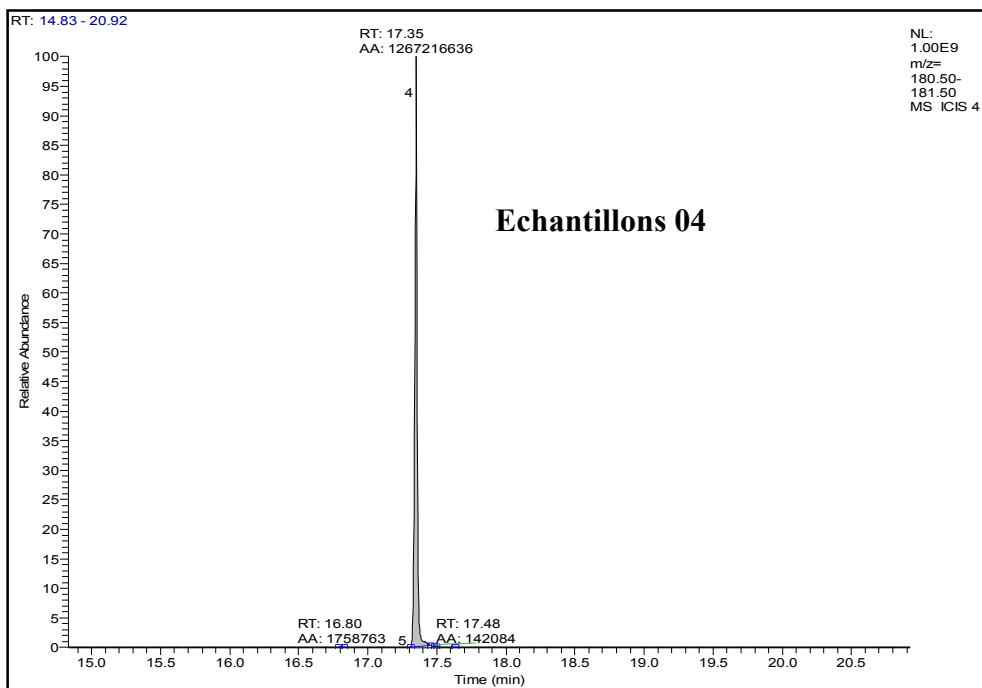


Figure 21 : CPG de l'échantillon 04 de tomate contenant Bifenthrine

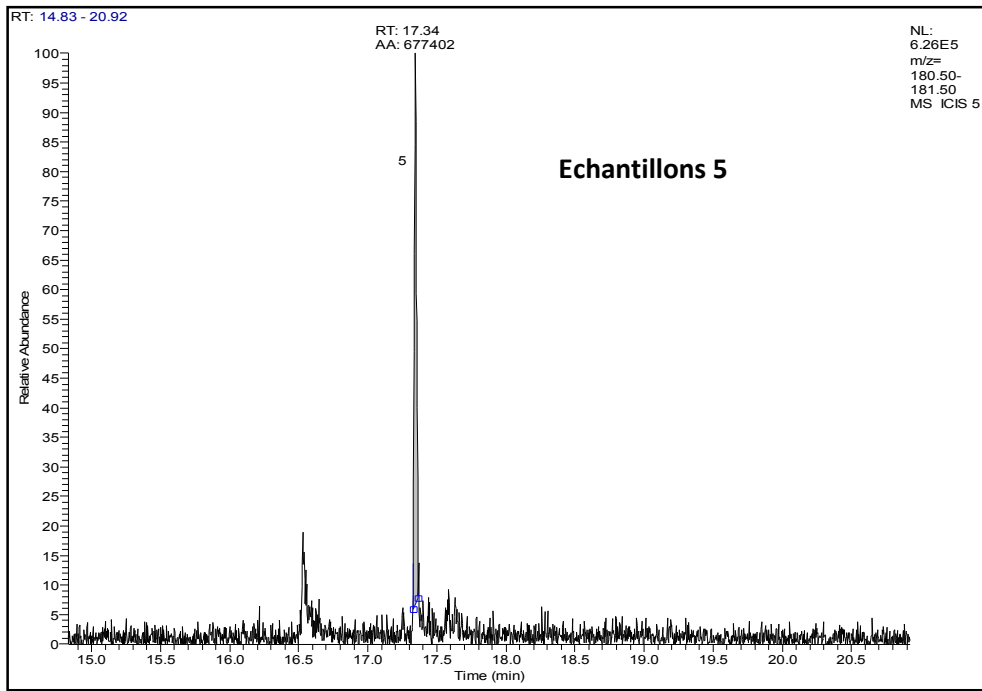


Figure 22: CPG de l'échantillon 05 de tomate contenant Bifenthrine

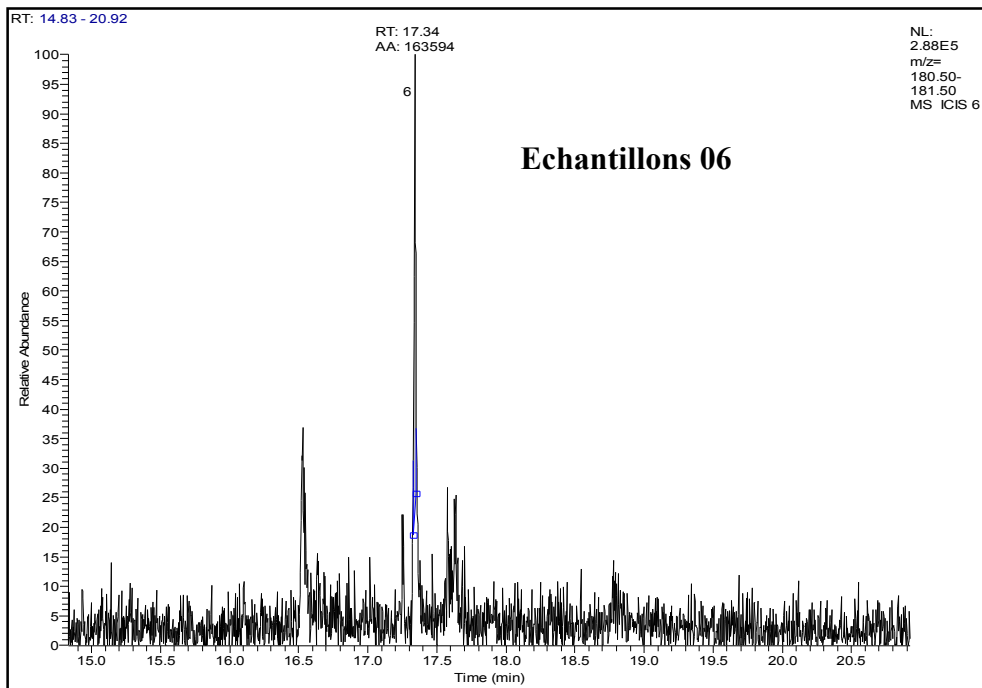


Figure 23: CPG de l'échantillon 06 de tomate contenant Bifenthrine

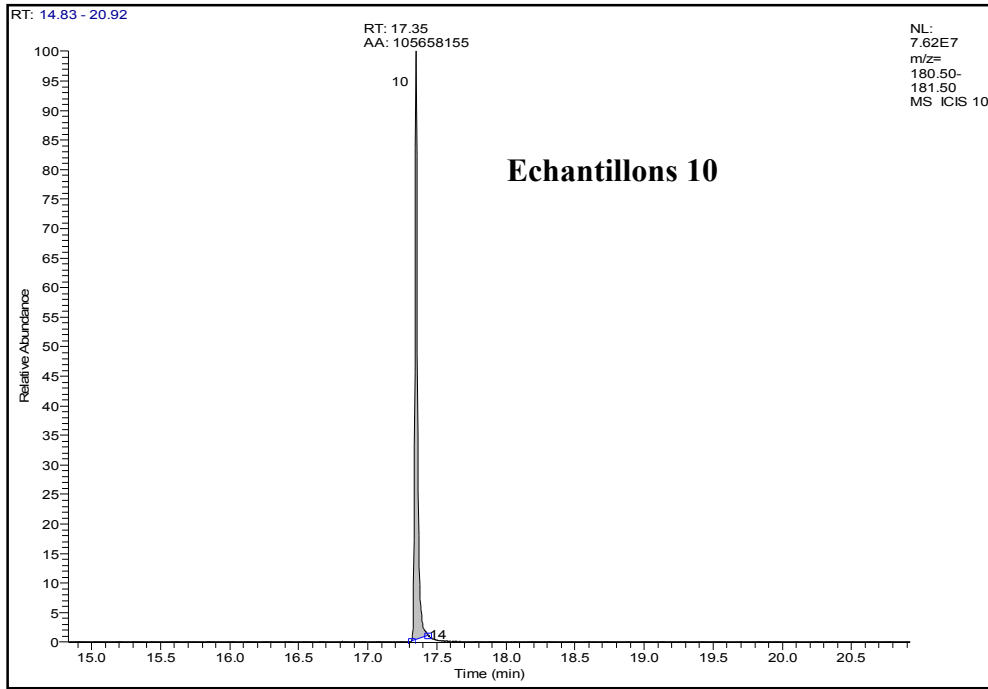


Figure 24: CPG de l'échantillon 10 de tomate contenant Bifenthrine

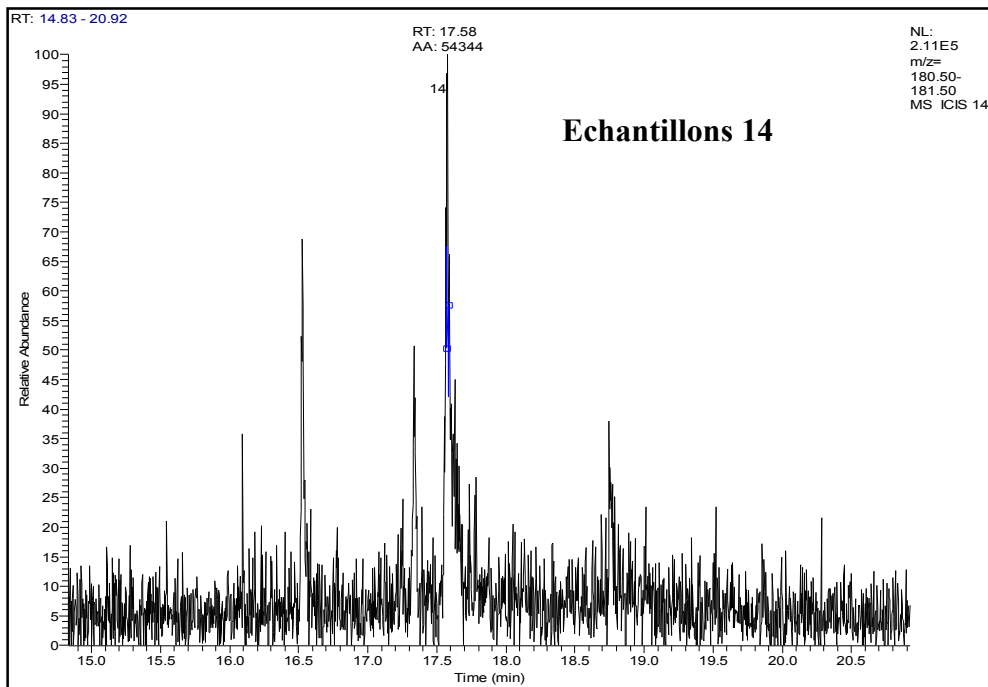


Figure 25 : CPG de l'échantillon 14 de tomate contenant Bifenthrine

II.1.9-Mise en évidence du Difenoconazole dans les échantillons de tomate :

II.9.1-Concentration du Difenoconazole dans la tomate par région et par LMR :

Les résultats de la **Figure 26** montrent que la concentration du Difenoconazole de la région de Cherchel est inférieure à la norme des LMR avec 83%

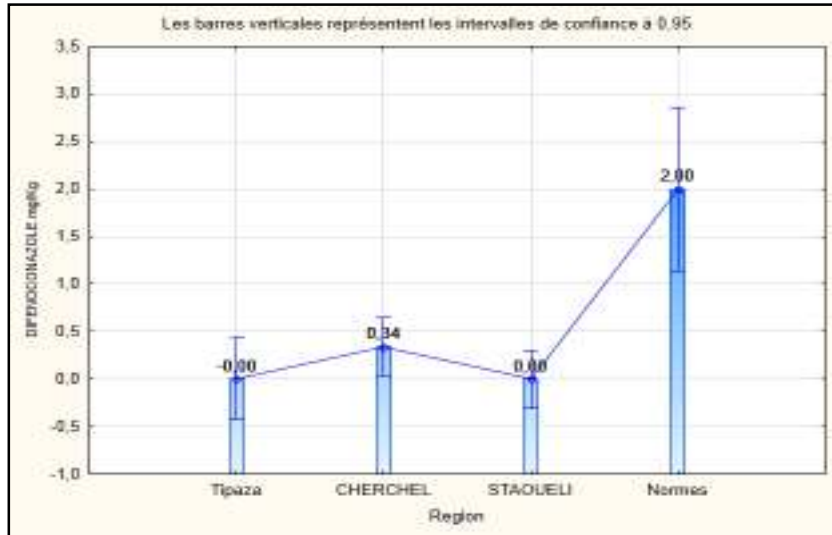


Figure 26 : Histogramme de la répartition du Difenoconazole selon la région d'échantillonnage

II.1.9.2-Répartition du Difenoconazole selon la région et la variété de tomate :

Les résultats rapportés dans la **Figure 27** montrent la présence du Difenoconazole dans la variété de tomate suzannade la région de Cherchel et la variété khalida de la région de Staouelisont inférieure aux normes.

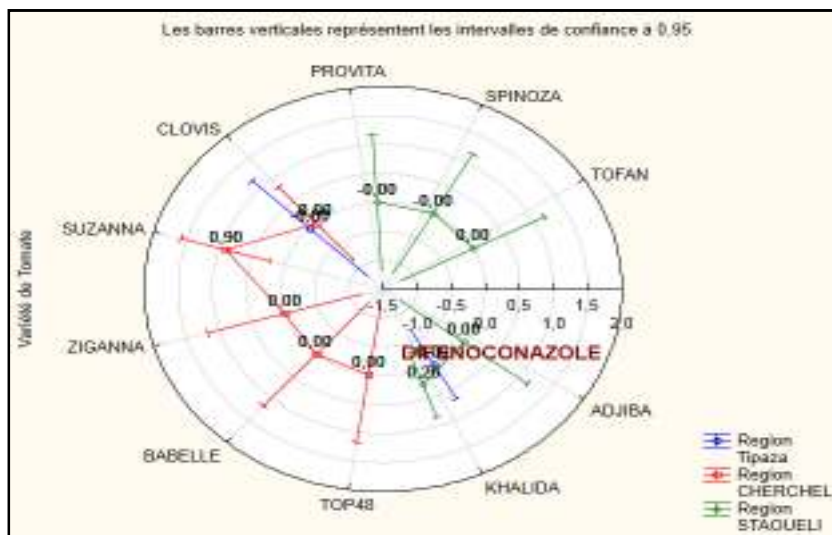


Figure 27 : Coordonnées polaires de la répartition du Difenoconazole selon la variété de tomate.

II.1.9.3-chromatogrammes GC/MS du Difenoconazole dans les échantillons de tomate :

Les pics des chromatogrammes des Figures suivante (figures 28-30) de nos échantillons analysés montrent la présence du Difenoconazole, avec des pics qui sont très bien définis au détriment d'un bruit de fond jugée négligeable et par un temps de rétention et des fragments de masse identiques a ceux du standard du pesticide Difenoconazole(**Tableau VII**) .

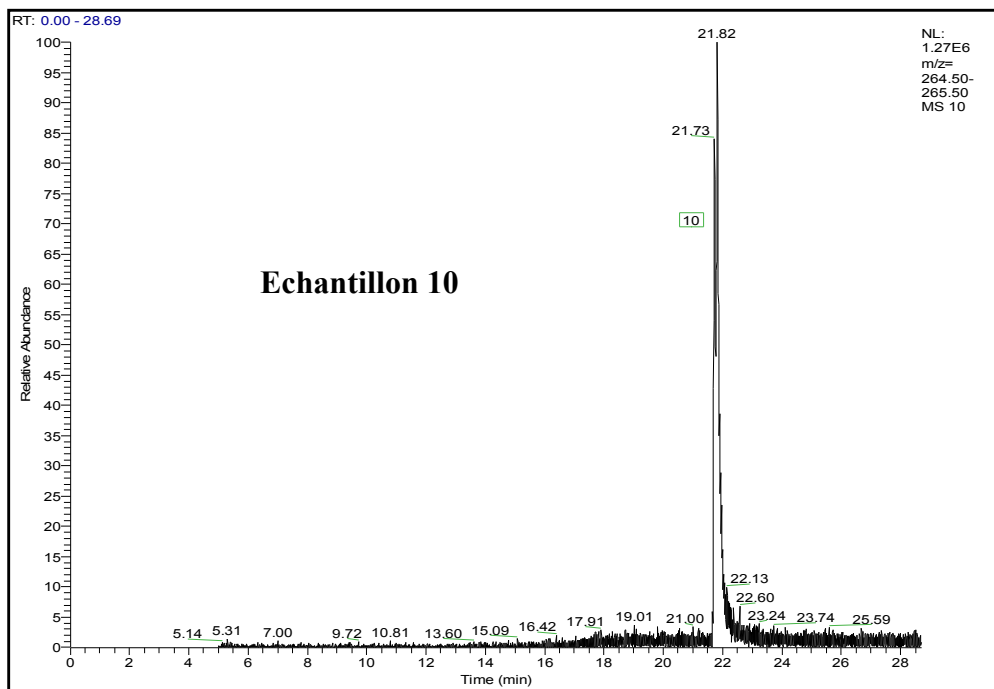


Figure 28 : CPG de l'échantillon 10 de tomate contenant Difenoconazole

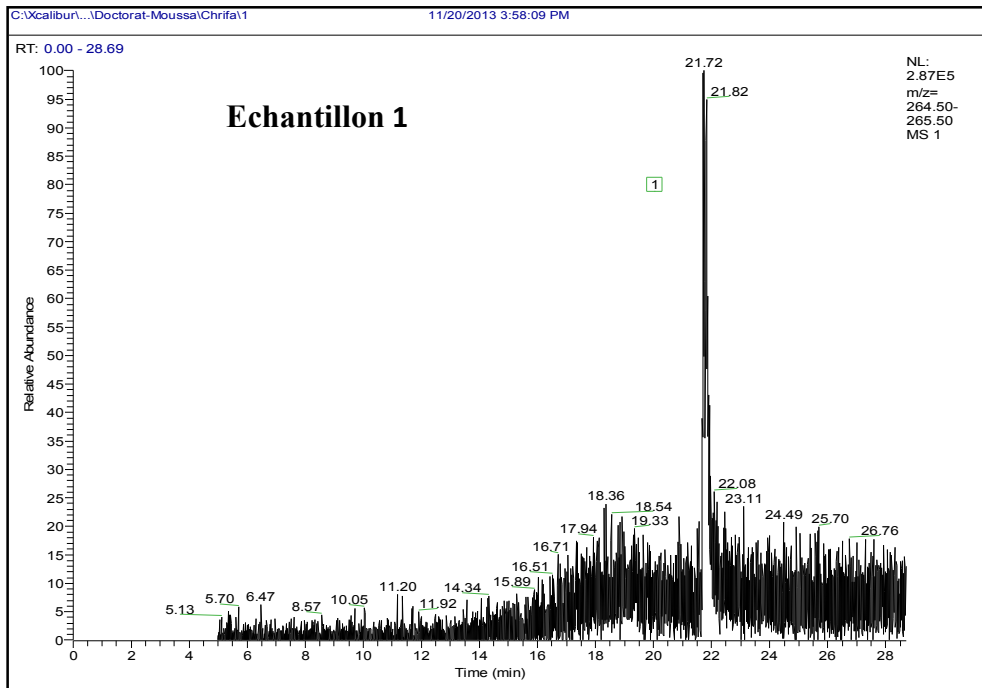


Figure 29 : CPG de l'échantillon 01 de tomate contenant Difenoconazole

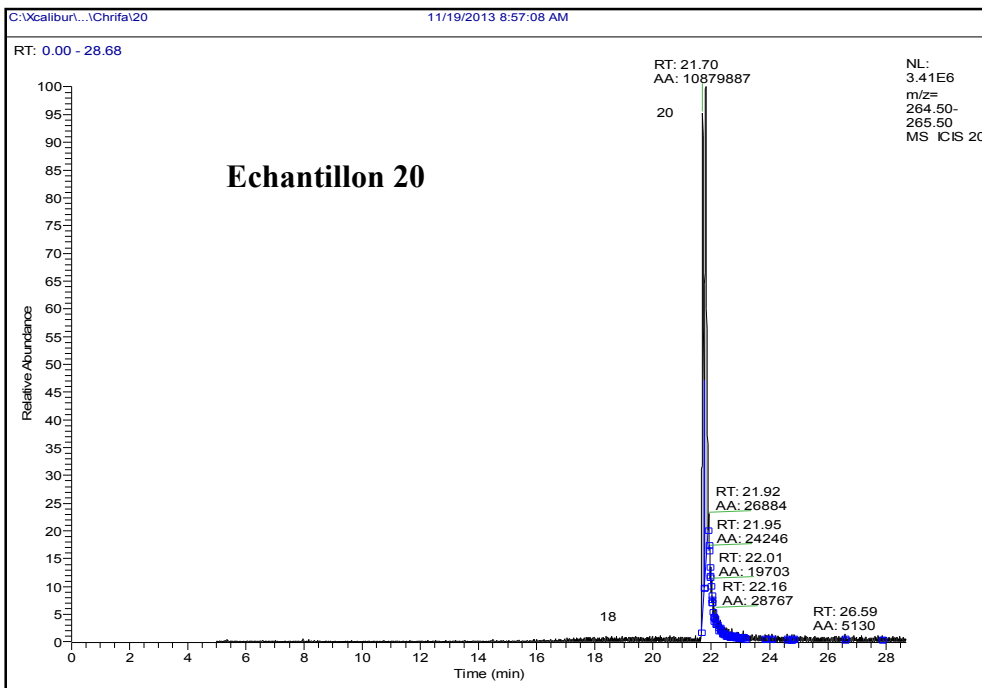


Figure 30 : CPG de l'échantillon 20 de tomate contenant Difenoconazole

II.10- Mise en évidence du Fenoxycarbe dans les échantillons de tomate :

II.10.1-concentration du Fenoxycarbe dans la tomate par région et par LMR :

Les résultats de la **Figure 31** montrent un dépassement de manière significative des concentrations du Fenoxycarbe pour la région de Tipaza avec 96.49% et pour la région de cherchel avec 72.22%

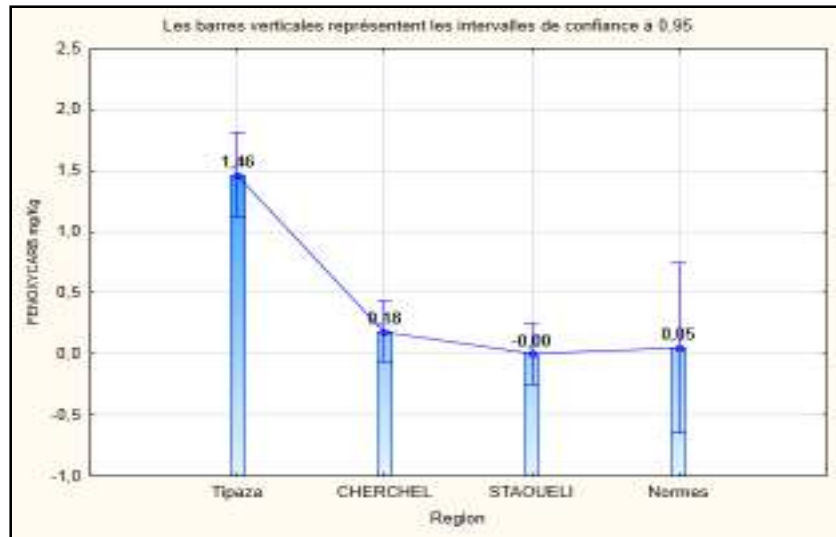


Figure 31 : Histogramme de la répartition du Fenoxycarbe selon la région d'échantillonnage

II.1.10.2-Répartition du Fenoxycarbe selon la région et la variété de la tomate :

Les résultats illustrés sur la **Figure 32** montrent que la variété de tomate khalida et Clovis de la région de Tipaza et la variété Suzanna de la région de Cherchel présentent une importante concentration de Fenoxycarbe.

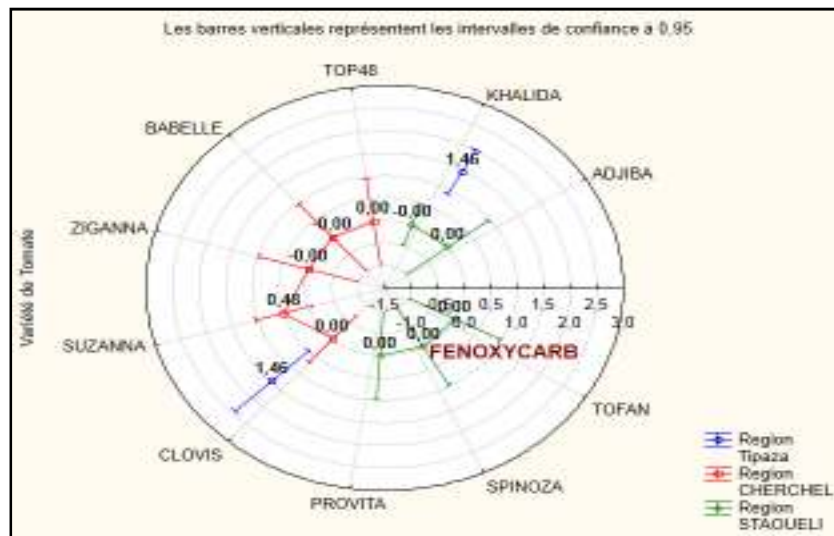


Figure 32 :Coordonnées polaires de la répartition du Fenoxycarbe selon les variétés de tomates

II.1.10.3-Chromatogrammes GC/MS du Fenoxycarbe dans les échantillons de tomates

Les pics des chromatogrammes des Figures suivantes (figures 33-36) des échantillons analysés montrent la présence du Fenoxycarbe, avec des pics qui sont très bien définis au détriment d'un bruit de fond jugé négligeable et par des temps de rétention et des fragments de masse identiques à ceux du standard du pesticide Fenoxycarbe (Tableau VII).

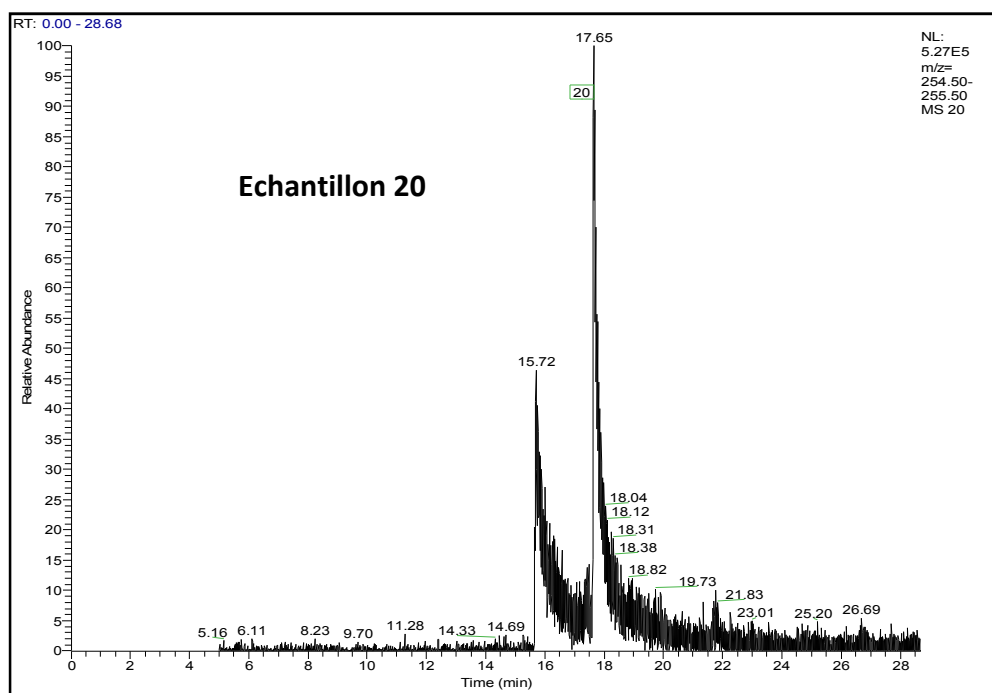


Figure 33: CPG de l'échantillon 20 de tomate contenant Fenoxycarbe

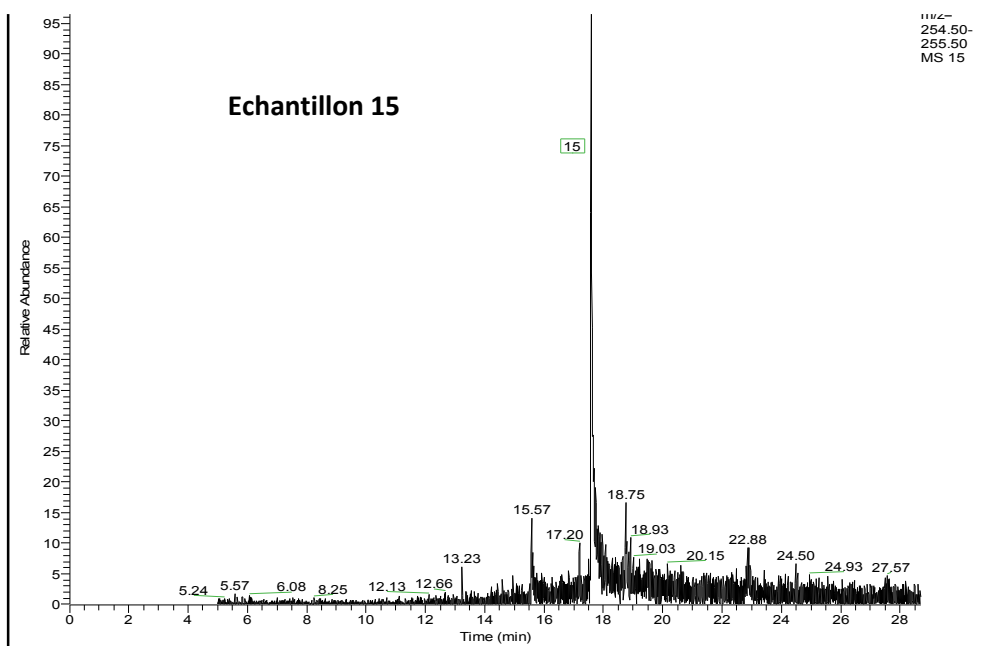


Figure 34 : CPG de l'échantillon 15 de tomate contenant Fenoxycarbe

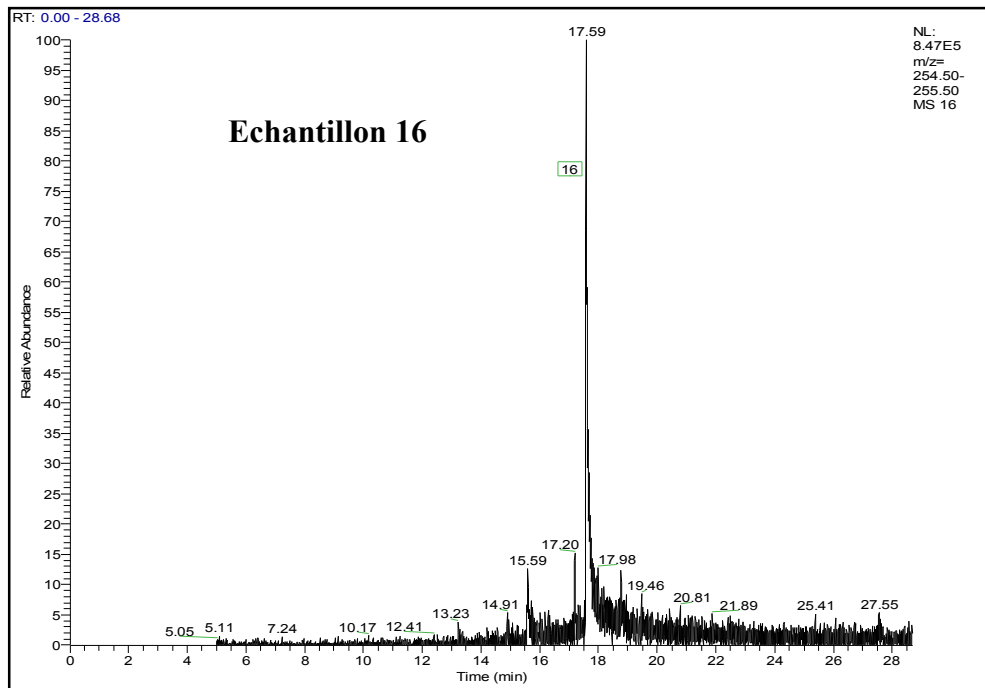


Figure 35 : CPG de l'échantillon 16 de tomate dans contenant Fenoxycarbe

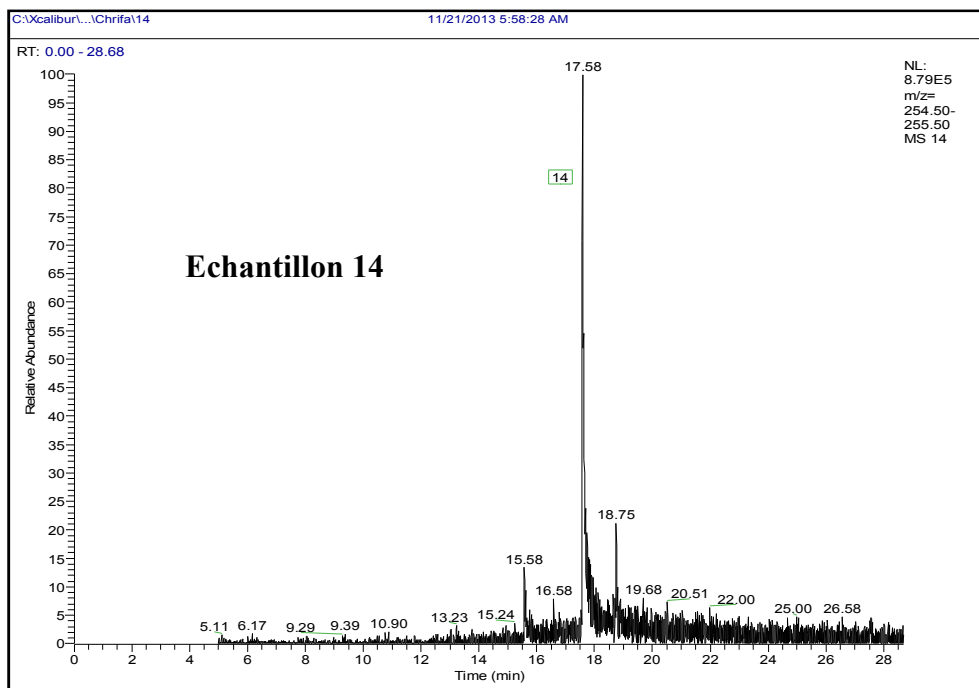


Figure 36 : CPG de l'échantillon 14 de tomate contenant Fenoxycarbe

II.2. Discussion :

La tomate est l'un des fruits qui peut être consommé crue ou cuit, et qui fait partie des fruits les plus consommés en Algérie. Cet aliment est traité dans le but d'un rendement important par une gamme de produits phytosanitaires y compris les pesticides.

Dans ce contexte notre travail vise à rechercher et doser les résidus de certains de ces pesticides dans les différentes variétés de tomate cultivées dans la région d'Alger. D'où une identification et une quantification de quatre pesticides Methomyl, Bifenthrine, Fenoxycarbe, Difenoconazole dans la tomate de la région de Tipaza, Staoueli, Cherchel a été réalisée.

Les résultats obtenus ont pu mettre en évidence l'utilisation abusive de pesticide pour le traitement de la tomate. Les matières actives étudiées retrouvées dans nos échantillons Methomyl, Bifenthrine, Difenoconazole, Fenoxycarbe. Toutes ces substances sont homologuées pour la culture de la tomate (**RAP, 2013**). Cependant les maraichers ne disposent pas de fiches techniques établissant les doses et fréquence d'application (**TOURNEUX, 1993**) ce qui explique les taux élevés de concentration de pesticide retrouvés dans nos échantillons.

Il en est de même avec les travaux menés par **errami et ses collaborateurs(2012)** qui ont montré que sur 197 échantillons analysés de fruit de tomate il y a présence de bupimate (10%), endosulfane (7%), bifenthrine (14%), Lcyhalothirine (3%), iprodione (3%), procymidone (3%), deltaméthrine (2%), tetradifon (2%), cyperméthrine (1%), chlorothalonil (1%), tau-fluvalinate (1%) et de composés dont les concentrations sont inférieures à la limite de détection (63%).

Une autre étude menée par **zine(2004)** a rapporté que d'après les résultats d'analyse des résidus de pesticides dans les échantillons de fruit de tomate, l'endosulfane, le procymidone et le deltaméthrine étaient les matières actives les plus détectables. Sur les 66 échantillons analysés, il y a présence d'endosulfane (77%), procymidone (70%), cyperméthrine (61%), deltaméthrine (53%), du bifenthrine (26%), dicofol (14%) et de fenoxycarbe (6%) à des doses inférieures aux LMR.

Nous avons constaté que sur les 20 échantillons de fruit de tomate analysés, on a décelé la présence de l'un des pesticides étudiés dans 18 échantillons, ce qui correspond à 90% des échantillons.

Considérons les LMR relatives aux pesticides détectés dans la tomate (**tableau X**) des non-conformités sont observées pour le Fenoxycarbe, Bifenthrine, Methomyl des différentes régions.

En comparant nos résultats aux LMR fixées par l'UE (**tableau X**), nous constatons que 10 échantillons de tomate (**50% des échantillons étudiés**) présentent des résidus de pesticides supérieurs aux LMR, et dans 3 échantillons de tomate (**15% des échantillons étudiés**) sont inférieure au LMR.

D'autre par **Frank et ses collaborateurs(2000)** ont réalisé des travaux sur la persistance des pesticides sur la tomate ils ont montré que les matières actives détectées, après un délai de carence de huit jours, sont l'acephate, l'azinphos, le méthyl parathion, le diazinon, le dimethoate, le malathion, le methomyl et la permethrine, La teneur de ces matières actives est de l'ordre de 0.1ppm.

Une autre étude a été menée par **IDE MOUDEN, 2010a** montré la persistance du Difenoconazole dans les fruits de tomate qui est très élevée et qui dépasse le délai avant récolte (DAR) fixé par le fabricant qui est de 15 jours à des taux de 0.49 mg/kg a 17 jours , qui est inférieure au LMR de l' UE.

Les différentes variétés de tomate misent sur le marché, pour la consommation contiennent des résidus de pesticides à savoir :

- 2,11 mg/kg et 2,45 mg/kg de Methomyl pour la variété Suzanna.
- 1.45 mg/kg et 1.47 mg/kg de Fenoxycarbe pour la variété Khalida, et Clovis, et la Suzanna.
- 1.03mg/kg et 1.54 mg/kg de Difenoconazole pour la variété Suzanna et Khalida qui est inférieure aux LMR.
- 6.09 mg/kg et 14.09 mg/kg de Bifenthrine pour la variété Khalida et la variété Suzanna

Les résultats des teneurs moyennes en résidus des pesticides étudiés dans les variétés [Khalida, Suzanna, Clovis, Provita, Babelle, Top48, Spinoza, Ziganna, Adjiba (**tableau X**)] Montrent que les teneurs en résidus sont significatives.

Les tomates de variété Suzanna et Khalida ont une probabilité plus grande de contenir un taux de pesticide plus élevé que les autres variétés de tomate étudiées.

Nos résultats corroborent avec ceux de **makondy, (2011)** qui révèlent que les tomates de variétés Djasso ont une probabilité plus grande de contenir un taux de Mancozéb plus élevé que les tomates Rio Grande. Ainsi plus la cuticule sera perméable, plus le pesticide pourra s'infiltrer dans la chair.

La composition et la texture de l'épiderme et la pilosité, la structure de la cuticule, la mouillabilité, la richesse en cires superficiels des tomates contribuent à la rétention du pesticide appliqué (**CASANOVA et al., 1983**).

La forme et la taille des tomates ont également été mises en évidence comme étant des éléments qui conditionnent la quantité de pesticides pénétrant dans le fruit (**CABRAS et al., 1988 ; CABIZZA et al., 2013**).

*Conclusion
et
Perspectives*

Conclusion et perspectives

CONCLUSION

L'objectif visé par cette étude était d'évaluer les teneurs résiduelles des pesticides dans les tomates afin de connaître si les consommateurs de cette denrée sont exposés aux risques sanitaires résultant de l'ingestion de ces substances.

Pour atteindre l'objectif fixé, nous nous sommes proposé d'une part de faire un diagnostic des pratiques phytosanitaires des cultivateurs de tomates des zones maraîchères de STAOUALI, TIPAZA et CHERCHEL ; d'autre part, de quantifier les teneurs en résidus de ces pesticides dans les tomates destinées à la consommation de la population.

A l'issue des travaux effectués, il se dégage que :

- Les maraîchers ne respectent pas les BPA en matière d'utilisation des produits phytosanitaires et,
- utilisent donc les pesticides de façon abusive.

Cette utilisation abusive des pesticides (traitements systématiques, dosages inappropriés, fréquences d'application et délai de carence non respectés) est favorisée par le manque d'encadrement technique des cultivateurs.

La formation et la sensibilisation des agriculteurs sur l'utilisation des pesticides et les dommages que ces produits peuvent causer, est quasi inexistante. La mauvaise utilisation des pesticides dans la culture de la tomate a pour conséquence la présence de résidus dans les parties comestibles (fruits).

L'analyse des résidus de ces pesticides, révèle que l'accumulation des résidus dans la tomate est fonction des variétés. Les proportions trouvées dans les tomates analysées sont largement supérieures aux normes Codex européennes appliquées pour le contrôle de la qualité sanitaire des tomates.

Cette contamination des tomates combinée au fait que, la plupart des consommateurs de tomate ne pèlent pas et ne lavent pas de façon systématique les fruits avant consommation, constitue une voie d'exposition de la population aux effets génotoxiques, cancérigènes, tératogènes et autres que les pesticides sont susceptibles de produire dans les organismes vivants.

En somme, les risques d'intoxication des consommateurs de tomates par les pesticides sont grands et réels. Les tomates vendues sur nos étals ne sont pas saines et au lieu d'être un aliment nutritif, elles constituent un poison lent pour le consommateur.

Conclusion et perspectives

PERSPECTIVES

Pour la complémentarité de ce travail, il est important de :

- Doser les résidus de pesticides dans le sol ; doser les métabolites des pesticides dans l'eau et dans le sol.
- Faire un champ expérimental de culture de la tomate en serre.
- Effectuer des analyses des teneurs en résidus de pesticides dans d'autres denrées alimentaires.
- Multiplier les sites d'études et les pesticides dosés.

*Références
Bibliographiques*

Références bibliographiques

- Armindo Melo , Sara C. Cunha, Catarina Mansilhb,e, Ana Aguiar c, Olívia Pinhoa,d,Isabel M.P.L.V.O. Ferreiraa Monitoring pesticide residues in greenhouse tomato by combining acetonitrile-based extraction with dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas-chromatography–mass spectrometry 7 June 2012
- Arpino, P. Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse II, chromatographie et techniques séparatives. Edition Technique de l'Ingénieur, Paris : Cerist, 2012. p.25
 - Arpino, P. Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse II, chromatographie et techniques séparatives. Edition Technique de l'Ingénieur, Paris : Cerist, 2012. p.25
 - Ashnagar, A. Shiri, A. «Isolation and characterization of 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone (lawsone)from the powdered leaves of henna plant marketed in Ahwaz city of Iran». International Journal of Chemistry and Technology Research. 2011. vol. 3. p.1941-1944
- Anonyme 2011- <http://www.alim-biologique-conventionnelle.webnode.fr/la-production/les-pesticide-herbicides-engrais-chimique-et-autres.html>.
- A. COUTEUX ; C. SALAU ; « index phytosanitaire acta » ; 45^e édition ;
- A. Kesraoui. 2008. Degradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée. thèse de doctorat.
- Arpino, P. Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse II, chromatographie et techniques séparatives. Edition Technique de l'Ingénieur, Paris : Cerist, 2012. p.25
- Armindo Melo , Sara C. Cunha, Catarina Mansilhb,e, Ana Aguiar c, Olívia Pinhoa,d,Isabel M.P.L.V.O. Ferreiraa Monitoring pesticide residues in greenhouse tomato by combining acetonitrile-based extraction with dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas-chromatography–mass spectrometry 7 June 2012
- Atkinson R. and Arey J. 2003. Chem. Rev., 103, 4605.
- Botter R, Bouchoux G, 2009. Technique de l'ingenieur, Spectrométrie de masse
- Brion, J.; Chakir, A.; Charbonnier, J.; Daumont, D.; Parisse, C.; Malicet, J. 1998, J. Atmos. Chem, 30, 291
- Briand, O., Bertrand, F., Seux, R., Millet, M. 2002. The Science of The Total Environment, 288, 3, 99-213.
- Blancard D., Laterrot H., Marchoux G. et Candresse T. (2009). Les maladies de la tomate. ed. INRA.

Références bibliographiques

- Blancard D., Laterrot H., Marchoux G. et Candresse T. (2009). Les maladies de la tomate. ed. INRA
- Botter R, Bouchoux G, 2009. Technique de l'ingénieur, Spectrométrie de masse.
- Benedetti, J. L. «Toxicologie clinique : risques toxicologiques liés au henné et à ses produits associés dans les teintures à usage corporel» Bulletin d'Information Toxicologique. 2006. vol.22. p. 54.
- Carole Bedos, Pierre Cellier 2002. « Mass transfert of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview agronomie 22 21-33 INRA, EDP sciences ,2002
- CASANOVA M., ANDRE L., HASCOET M. 1983. Résidus de pesticides dans les denrées alimentaires. Les produits antiparasitaires à usage agricole. Editions France Agricole. PP 227-244
- CABRAS P., MELONI M., MANCA M.R., PIRISI F.M., CABITZA F., CUBEDDU M. 1988. Pesticides residues in lettuce. 1. Influence of the cultivar. J. Agric. Food Chem. 36: 92–95.
- CABIZZA M., DEDOLA F., SATTA M. 2012. Residues behavior of some fungicides applied on two greenhouse tomato varieties different in shape and weight. J. Environ. Sci. Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes 47: 379-384.
- Cuq, J. L. Thèse de doctorat en chimie analytique. Université Montpellier 2. 2007
- Chukwu, O. O. C. et al. «Application of extracts of Henna (*Lawsonia inermis*) leaves as a counter stain» African Journal of Microbiology Research. 2011. p. 3351-3356..
- Comité de la Prévention et de la Protection (CPP). (2002). Risques sanitaires liés à l'utilisation des produits phytosanitaires. <http://www.ecologie.gouv.fr/PPP-Rapport-2002-02-Risques.html>.
- Chaux C.L. et Foury C.L. (1994). Culture légumière et maraîchère. Tome 3 : légumineuses potagères, légumes fruit. Tec et Doc. Lavoisier, Paris : 563 p.
- Cirad (Organisme, France Ministère des affaires étrangères, Cirad, centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement France, et Gret, groupe de recherche et d'échanges technologique, ministère des affaires étrangères). (2002). Mémento de l'agronomie. (ed). Quae. p.1045-1046.
- FAO. (2008). L'actualité agricole en Méditerranée. Ed. Ciheam, 33p.
- Fournier J. 1988, Chimie des pesticides, Cultures et Techniques, Nantes,.
- FAO. 2006, Comprendre le Codex Alimentarius. Programme mixte FAO/OMS sur les normes alimentaires, Rome.
- FAOSTAT (2009). World tomatoes, all production by country, 1990-2005.
- Fournier J. 1988, Chimie des pesticides, Cultures et Techniques, Nantes

Références bibliographiques

- Frank R.J., Braun H.E., Pitblado R. 1991, J. Food. Prot. 54, 41.
- Guicherit R., Bakker D.J., De Voogt P., Van den Berg F., Van Dijk H.F.G., Van Pul W.A.J. 1999. Water Air Soil Pollut., 115, 5
- Glotfelty, D. E., Taylor, A. W., Turner, B.C., Zoller, W.H. 1984. J. Agric. Food Chem, 32, 638-643.
- Guicherit R., Bakker D.J., De Voogt P., Van den Berg F., Van Dijk H.F.G., Van Pul W.A.J. 1999. Water Air Soil Pollut., 115, 5
- Hoffmann E.D., charrette J., Stroobant V. (1999) Spectrométrie de masse , cours et exercices corrigés ed Dunod.
- ID EL MOUDEN OMAR 2010 Quantification des résidus de pesticide sur la tomate et le poivron et l'étude de la dégradation de difenoconazole sous l'effet de photo-oxydants atmosphériques à l'interface solide /gaz these en co-tutelle l'ENSA d'agadir maroc agadir .
- Hema, R. et al. «Gas Chromatography – Mass Spectroscopic analysis of Lawsonia inermis Leaves». Life Science Journal. 2010. vol. 7.p. 3.
- Jeannequin B., Dosba F. et Amiot-carlin MJ. (2005). Fruits et légumes caractéristiques et principaux enjeux. Collection « un point sur les filière ».INRA. Paris.
- Kwamena N.-O. A., Thornton J.A., Abbatt J.P.D., 2004. J. Phys. Chem. A, 108, 11626
- (LNME) laboratoire national de meteorologie et d'essais « les pesticides » janvier 2008.
- Li J., Zhu T., Wang F., Qiu X.H., Lin W.L. 2006, Ecotoxicol. Environ. Saf., 63, 33.
- Larsson, P., Okla, L., Woin, P. 1990. Environmental Science and Technology, 24: 1599.
- Lyman, W. J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. 1990. Handbook of Chemical Society, Washigton, DC.
- Le Person, A., Mellouki, A., Muñoz, A. Borrás,E., Martin-Reviejo, M. Wirtz, K. 2007. Chemosphere, 67, 376.
- Latigui A., (1984). Effets des différents niveaux de fertilisation potassique sur la fructification de la tomate cultivée en hiver sous serre non chauffée. Thèse de magister. INRA El-Harrach, Algérie.
- Leybros, J. Frimau, P. Extraction solide-liquide (Aspects théorique).Edition Technique de l'Ingénieur,Paris : Cerist. 2012. p.22

Références bibliographiques

- Marlière F., 2001. Pesticides dans l'air ambiant. Rapport INERIS DRC01 – 27138.
- MAME, 2009. Direction de la protection des végétaux et des contrôles techniques « index des produits phytosanitaires à usage agricole », édition 2007. Index des observations de résidues de pesticides 2005
- Pflieger, M. 2009. Etude de la dégradation photochimique des pesticides adsorbés à la surface de particules atmosphériques. Thèse Université de Provence
- Pflieger, M., Monod, A., and Wortham, H. 2009, Atmos. Environ., 43, 5597.
- P.H., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., Finlayson-Pitts, B.J., Huie, R.E., Orkin, V.L., “Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 15“, JPL Publication 06-2, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 2006
- Pflieger, M. 2009. Etude de la dégradation photochimique des pesticides adsorbés à la surface de particules atmosphériques. Thèse Université de Provence
- Pflieger, M., Monod, A., and Wortham, H. 2009, Atmos. Environ., 43, 5597.
- R. CALVET, 2005. les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales. France Agricole Editions.
- Rüdél H., 1997. Chemosphere, 35,143-152.
- Rouessac, F. ; Rouessac, A. ANALYSE CHIMIQUE, Méthodes et techniques instrumentales modernes. Paris, Dunod : 6ème édition, 2004. p.481.
- Revue officielle de la Fédération Nationale des Associations Agréées de Surveillances de la qualité de l'Air 2008.
- Rouessac, F. ; Rouessac, A. ANALYSE CHIMIQUE, Méthodes et techniques instrumentales modernes. Paris, Dunod : 6ème édition, 2004. p.481.
- Sagar Krupa, Ma L. 2000. Pesticides in the atmosphere in Minnesota: Partitioning, deposition, and significance: Minneapolis, Minn., University of Minnesota, Ph.D. dissertation, 161
- Stork, A., Witte, R., Führ, F. 1994, Environmental Science & Pollution Research, 1, 234.
- S.P. Sander, S.P., Friedl, R.R., Golden, D.M., Kurylo, M.G., Moortgat, G.K., Keller-Rudek, H., Wine,

Références bibliographiques

- Shankara N., Van lidt de jeud J., de Goffau M., Hilmi M., Van Dam B. et Florijin. A.(2005). La culture de la tomate : production, transformation et comercialisation. 5eme (ed).foundation agromisa et CTA, Wageningen.
- Vingarzan, R., 2004. Atmospheric Environment 38, 3431-3442
- Kolev N. (1976). Les cultures maraichères en Algérie. Tome1. Légumes fruits. Ed. Ministère de l'agriculture et des reformes Agricoles :52p.
- Latigui A., (1984). Effects des différents niveaux de fertilisation potassique sur la fructification de la tomate cultivée en hiver sous serre non chauffée. Thèse de magister. INRA El-Harrach, Algérie.
- Munro D B., Small E. (1998). Les legumes du Canada .NRC Research Press..
- Polese K.M. (2007). La culture de tomate. Ed. Artémis :95p.
- Snoussi S. A. (2010). Rapport de mission : Eude de base sur la tomate en Algérie.Ministère de l'Agriculture et du développement rural, Direction des statistiques.(MRAD).
- Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural, Direction des statistiques.
- Wang J., Lee Y.-N., Daum P.H., Jayne J., Alexander M.L. 2008, Atmos. Chem. Phys., 8, 6325
- Wania F. 2003. Environ. Sci. Technol., 37, 1344
 - Witier, P. Préparation de l'échantillon. In Tranchant, J. Manuel Pratique de chromatographie en phase gazeuse.4ème édition, Paris : Masson. 1995. p.82-100.
- . Zine E.(2004).Evaluation des residus des pesticides dans les eaux souterraines, le sol et les fruits de la zone du Souss-Massa contribution à l'amélioration des techniques d'application des fongicides sur agrumes dans les station de conditionnement « Cas de l'Imazalil ».Thèse de doctorat en sciences.N° 38. 70 pages.
- Zwick R. W. 1977, J. Agric. Food. Chem, 25, 937.

Annexes

Annexes

Annexe 1:

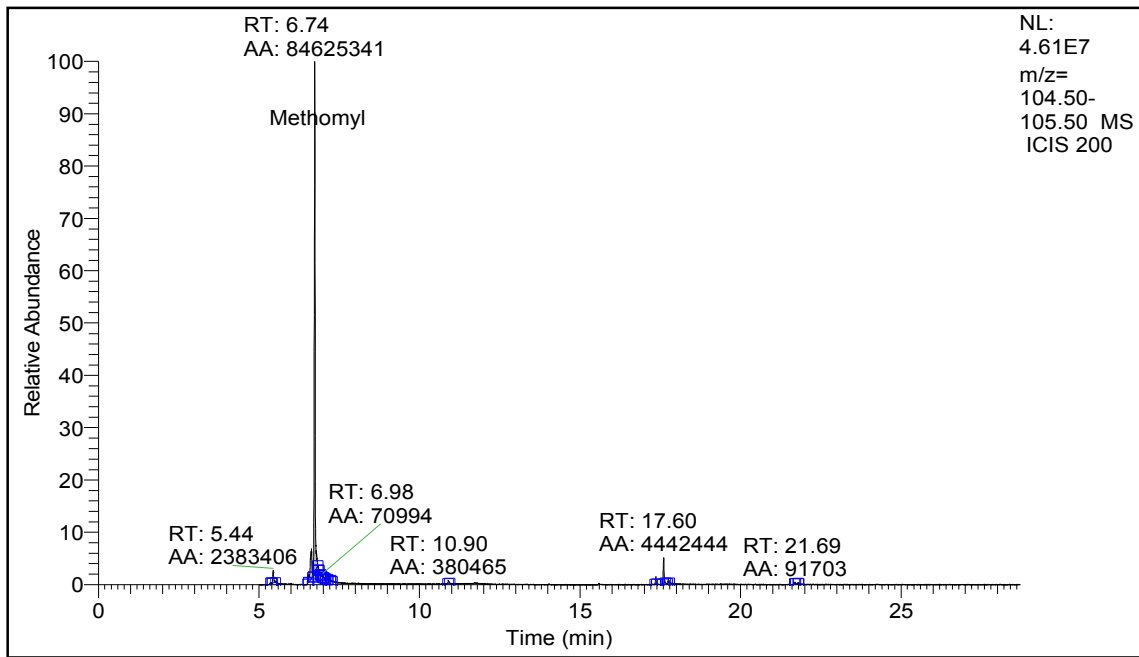


Figure 1 : Chromatogramme du Methomyl pure obtenu par GC/MS en mode full scan

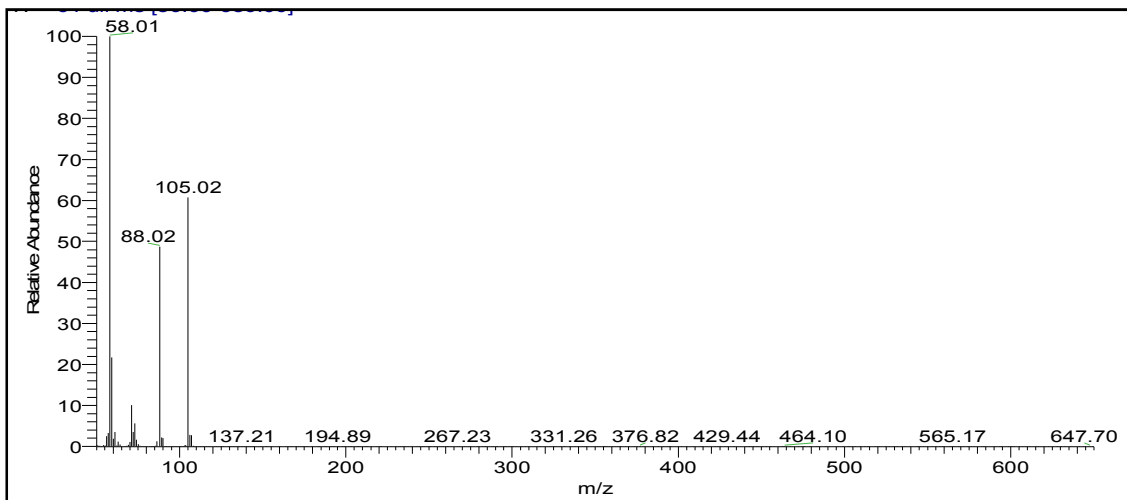


Figure 2 : Spectre de masse du Méthomyl

Annexes

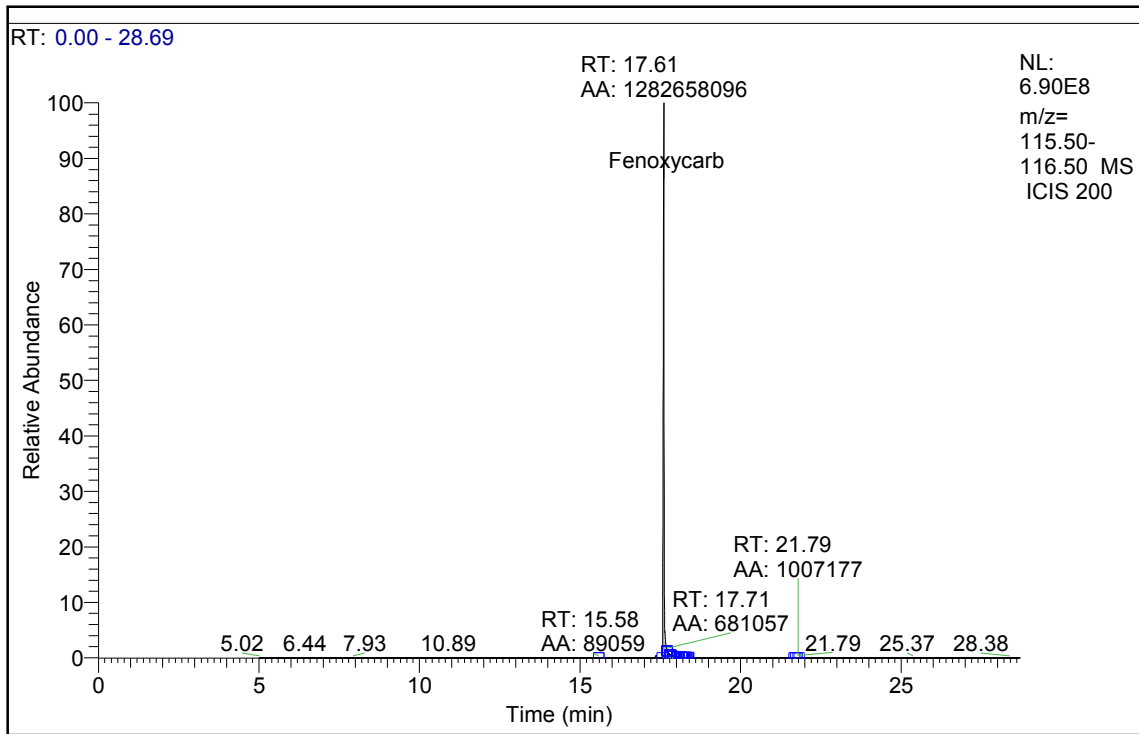


Figure 3 : Chromatogramme du Fenoxycarbe pure obtenu par GC/MS en mode full scan

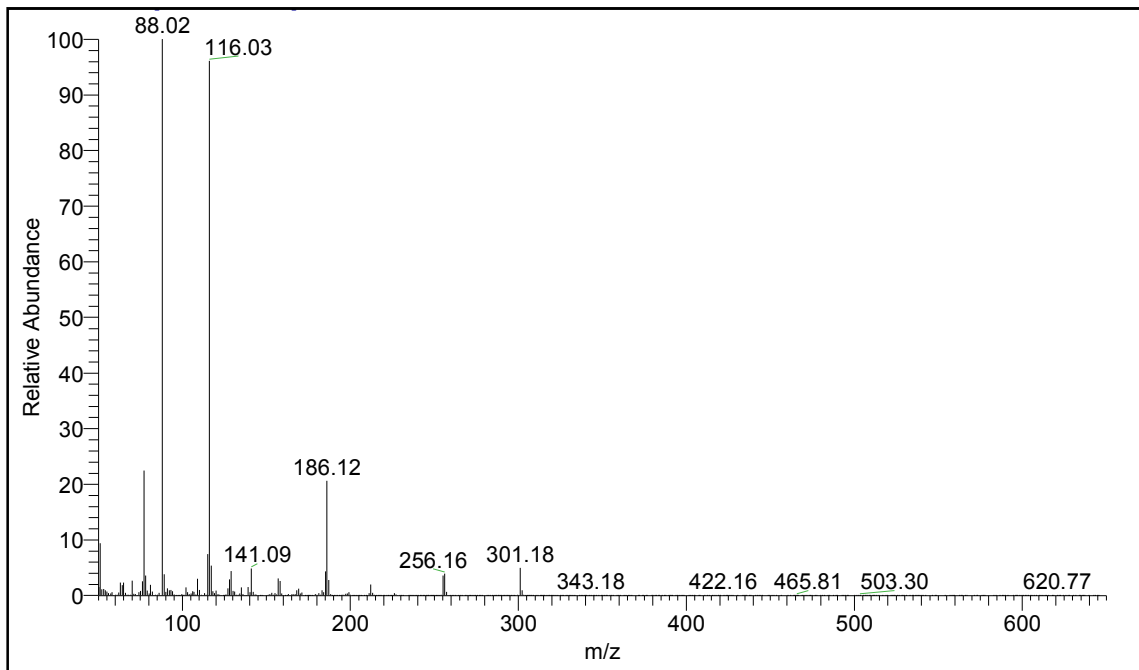


Figure 4 : Spectre de masse du Fenoxycarbe

Annexes

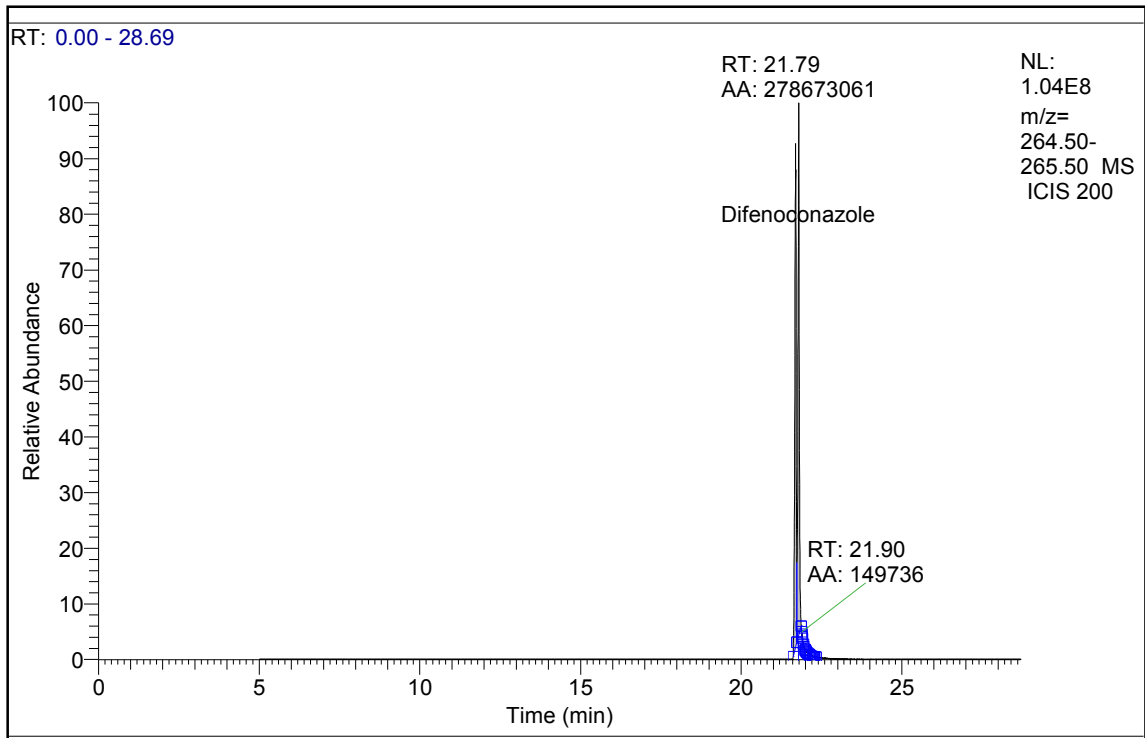


Figure 5: Chromatogramme du Difenoconazole pure obtenu par GC/MS en mode full scan

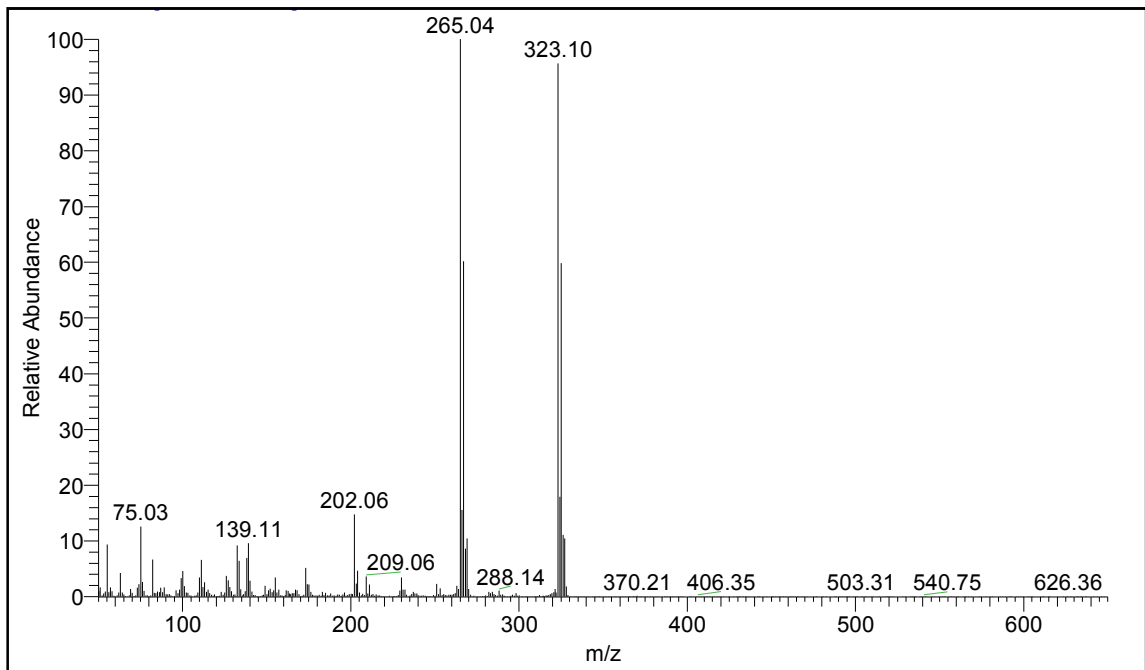


Figure 6 : Spectre de masse du Difenoconazole

Annexes

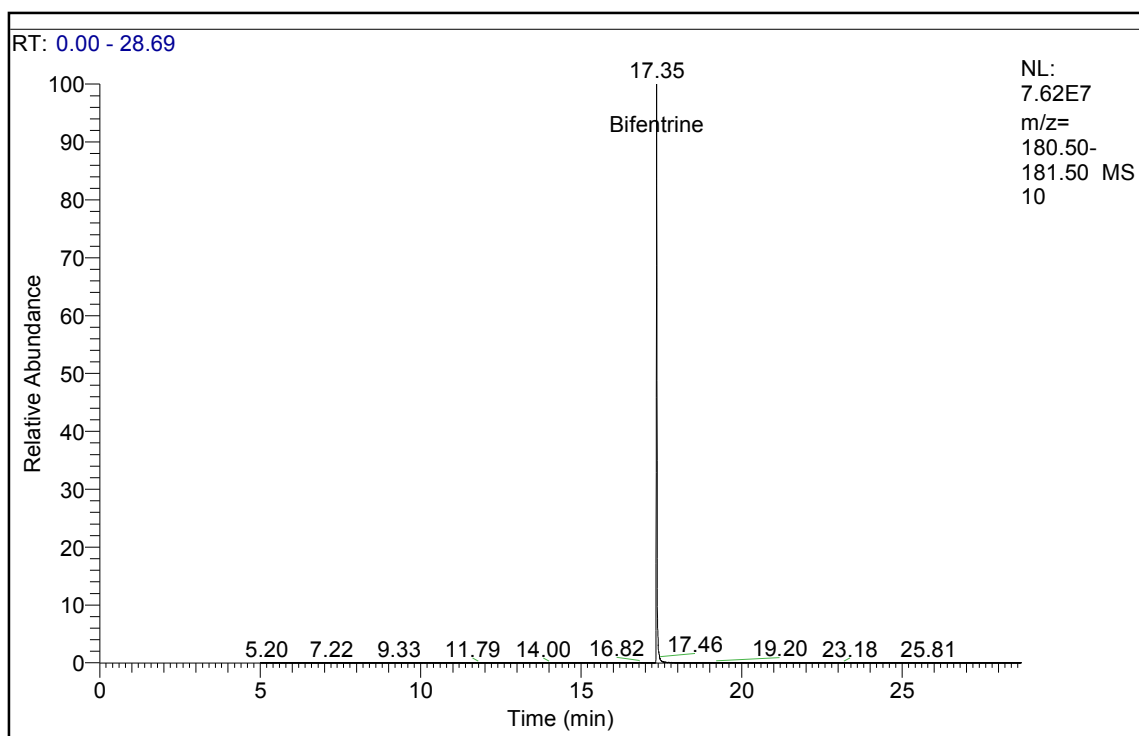


Figure 7: Chromatogramme du Bifenthrine pure obtenu par GC/MS en mode full scan

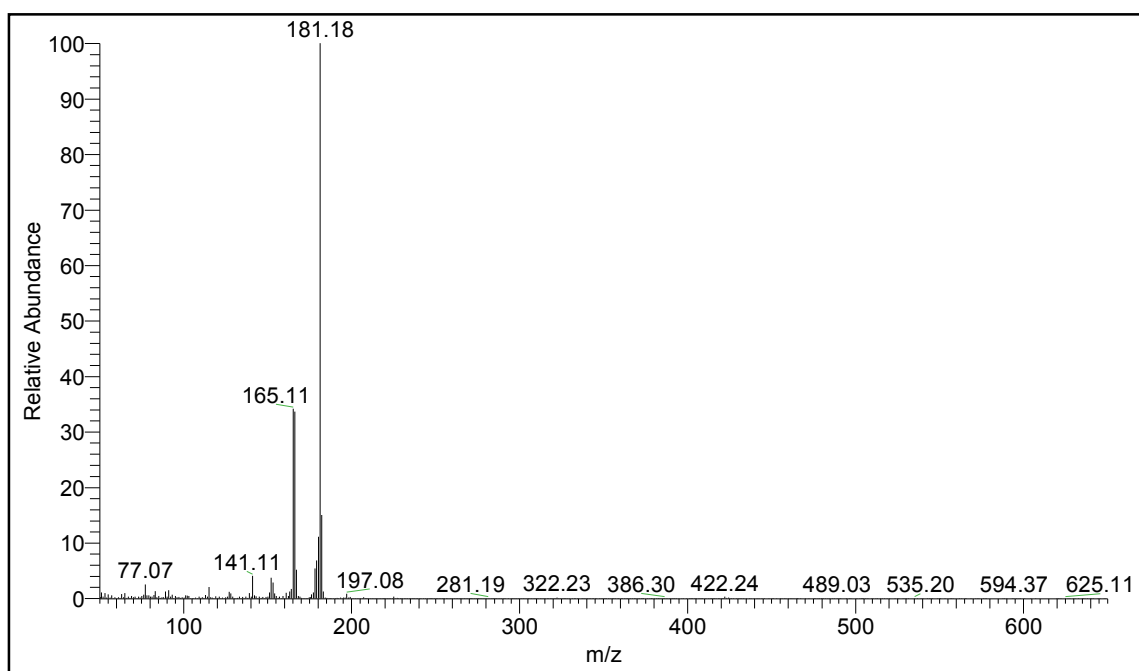


Figure 8 : Spectre de masse du Bifenthrine

Annexes

Annexe 2 :

Gamme de la tomate bio sans résidu (gamme de validation)

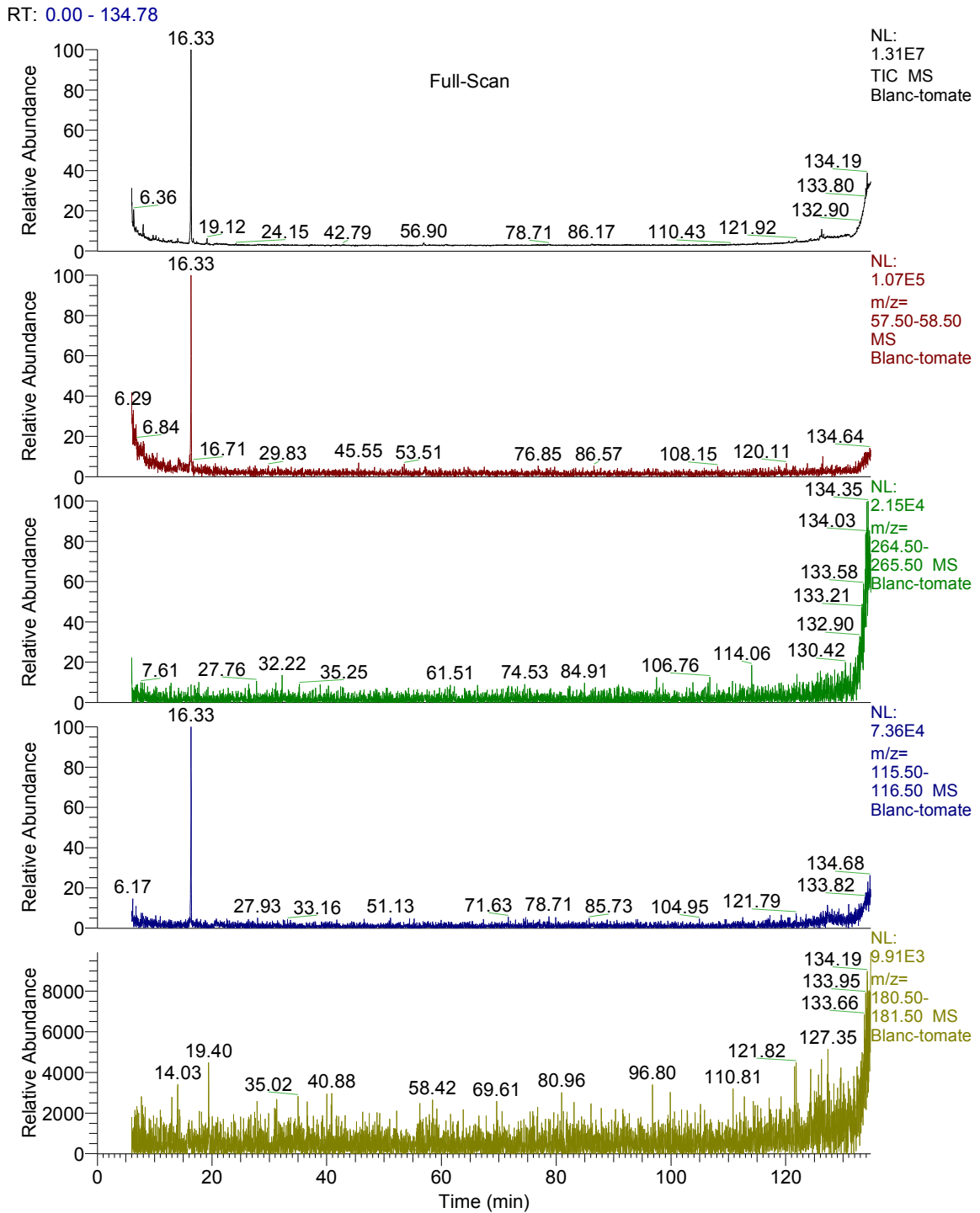


Figure 9 : Chromatogrammes GC/MS de la tomate sans résidu

Annexes

Gamme de la tomate surchargé (gamme de validation)

RT: 0.00 - 28.70

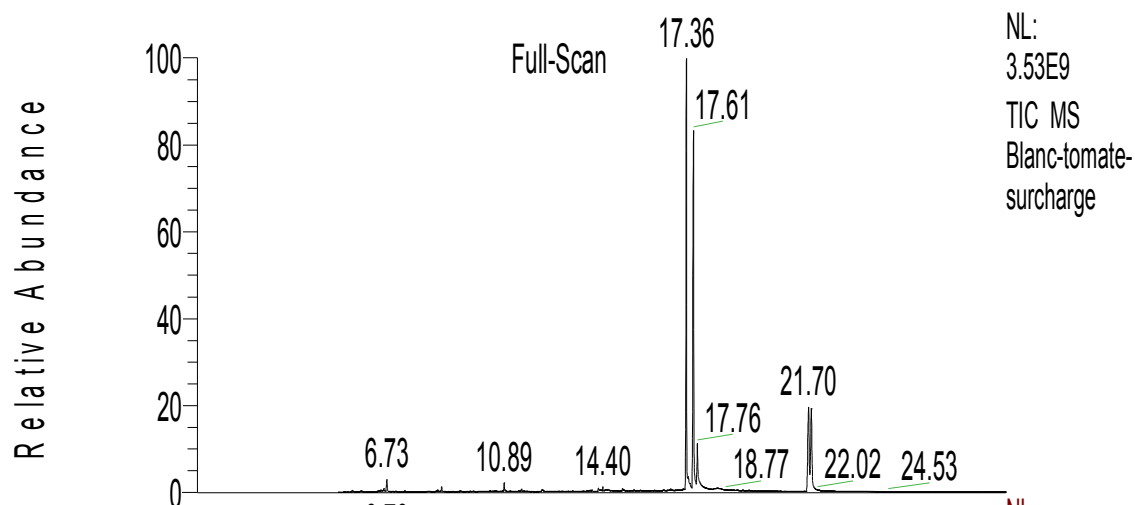


Figure 10 : Chromatogrammes GC/MS de la tomate surchargée par les quatre pesticides 200mg/ml en mode full scan .

Annexes

Annexe 3 :

Game de calibration pour chaque pesticide étudié

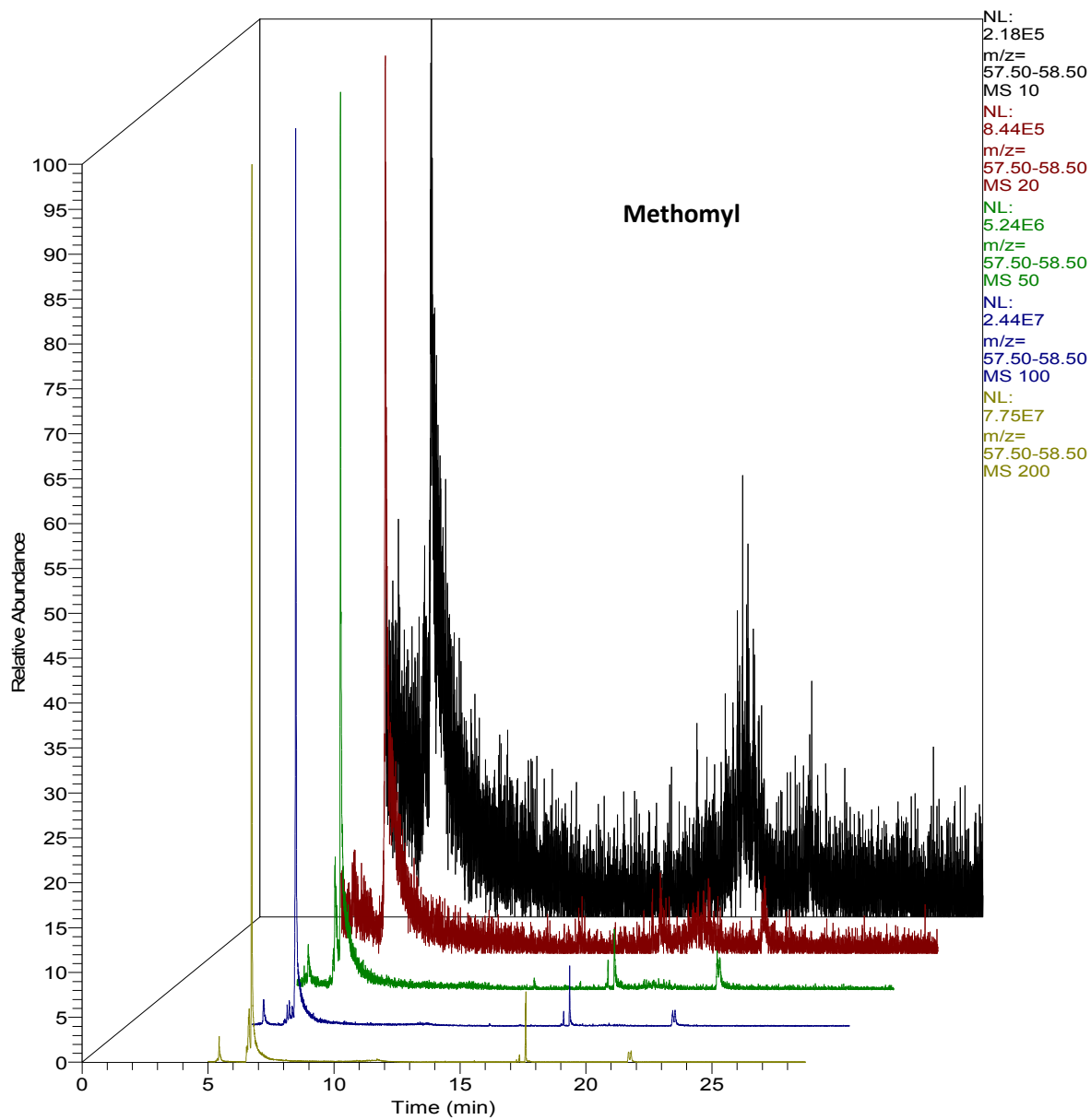


Figure 11 : chromatogramme des cinq concentrations du standard methomyl

Annexes

RT: 0.00 - 28.69

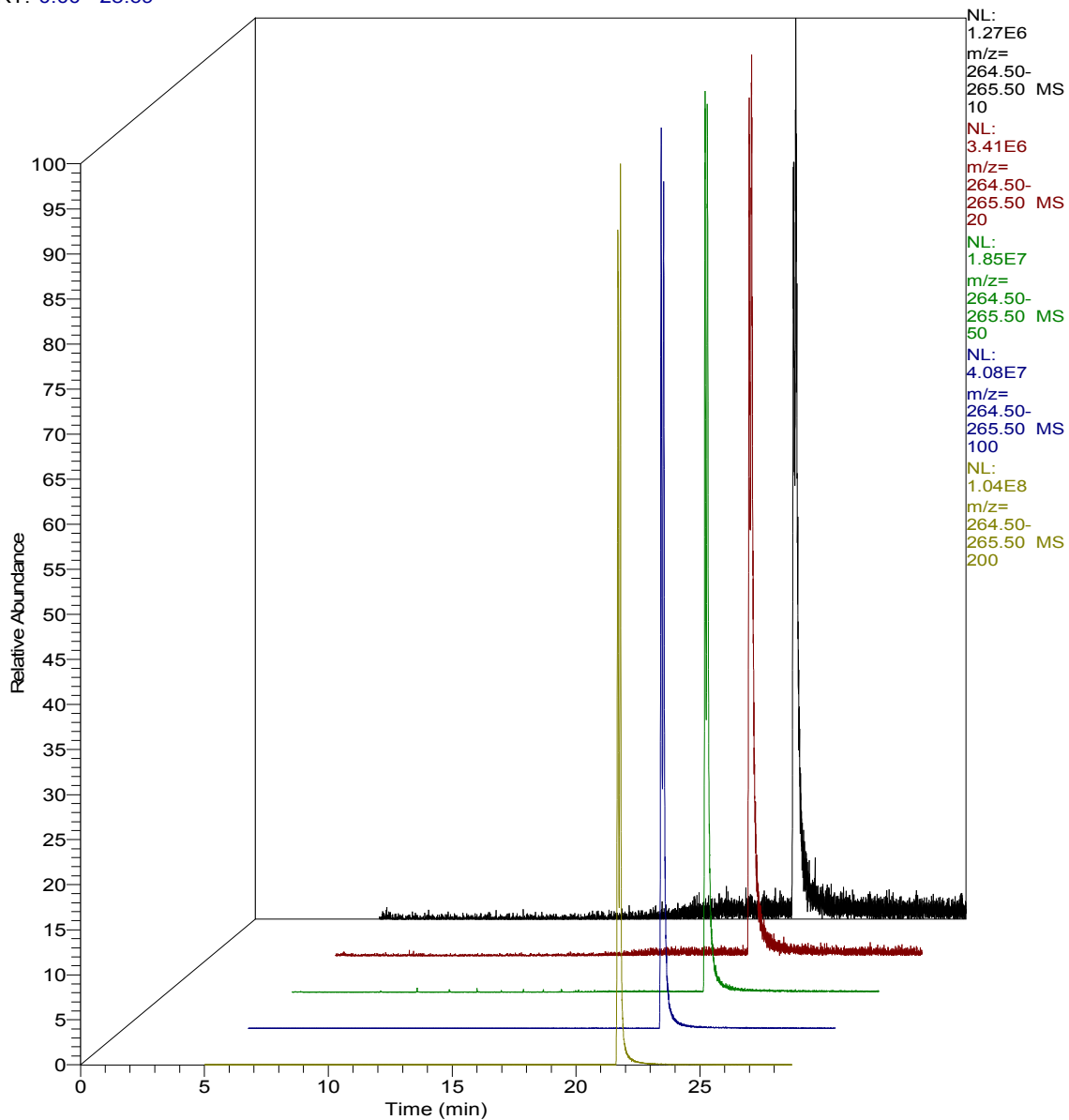


Figure 12: chromatogramme des cinq concentrations du standard Difenoconazole

Annexes

RT: 0.00 - 28.69

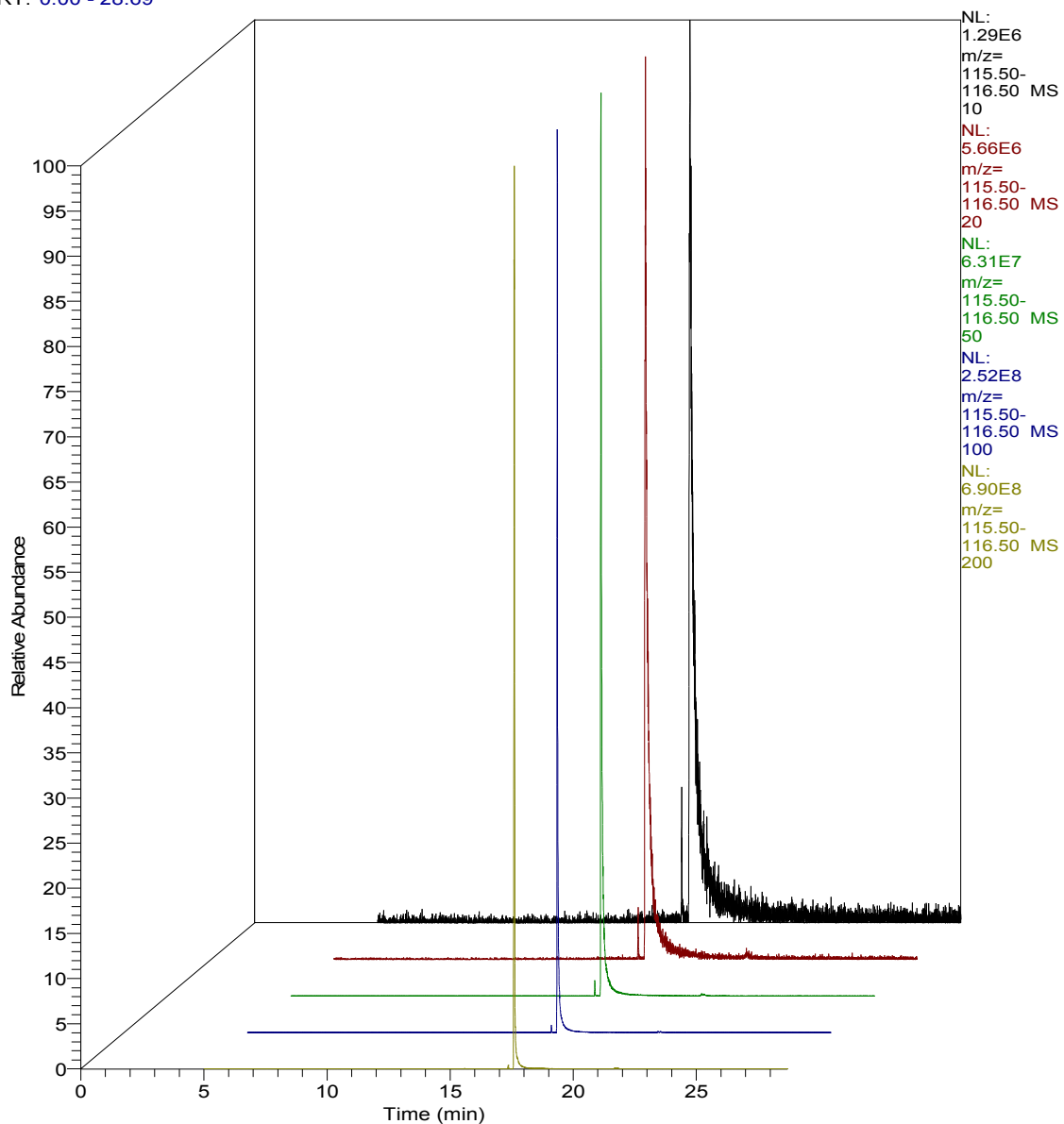


Figure 13: chromatogramme des cinq concentrations du standard Fenoxycarbe

Annexes

c:\xcalibur...\chrifa200

11/19/2013 12:36:11 PM

RT: 0.00 - 28.69

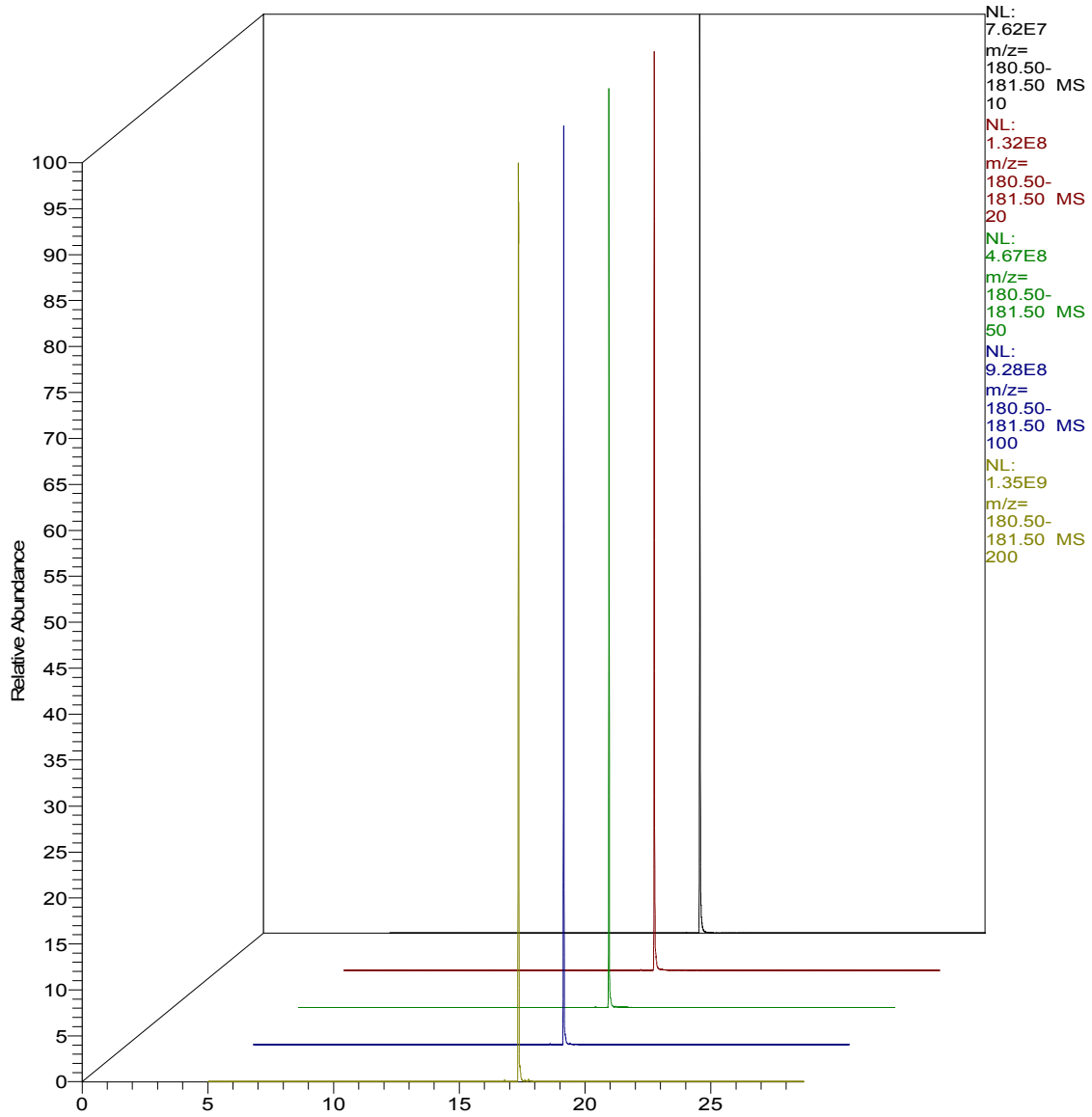


Figure 14 : chromatogramme des cinq concentrations du standard Bifenthrine

Annexes

ANNEXE 4 :

Verrerie :

- Bêchers de différents volumes
- Éprouvette de 10ml
- Flacons vials et réducteurs
- Fioles jaugées de 10 et 25 ml
- Tube en verre de 15ml a fond rond, obturés par bouchon en propylène
- Seringue 5ml
- Filtre en acétate de cellulose VWR, diamètre :47mm,porosité 45µm
- Tube conique de 15 ml et 50ml
- Gants en latex
- Masque anti poussière

Réactifs et solvants :

- Charbon actif VWR® prolabo®, analytical reagent
- MgSO₄ : panreac (96%)
- NaCl : VWR® prolabo ® ,AnalR NORMAPUR(99.9%)
- Acétonitrile de qualité HPLC

Appareillages :

- Système d'évaporation sous flux d'azote (liebisch)
- Micro balance (METTLER TOLEDO) dont la sensibilité est de 1mg
- Micropipettes automatiques eppendorf
- cuve à ultrasons (Fisher Scientific FB 15061)
- Centrifugeuse (SIGMA 3-16 pk)
- Agitateur rotatif type vortex (VWR VV3)
- Mixeur professionnelle type IKA
- Ensemble de chromatographie en phase gazeuse couplé a un spectromètre de masse comprenant :
 - Un chromatographe TRACE GC ULTRA THERMO
 - Un spectromètre de masse D.S.QII THERMO
 - Un ensemble informatique équipé d'un logiciel d'exploitation X-calibur
 - Un passeur automatique d'échantillon Triplus

Annexes

ANNEXE 5 :

Photos d'appareillage :



Figure 15: Système d'évaporation sous flux d'azote (liebisch)



Figure 16: cuve à ultrasons (Fisher Scientific FB 15061)

Annexes



Figure 17 : Agitateur rotatif type vortex (VWR VV3)



Figure 18: Micro balance (METTLER TOLEDO) dont la sensibilité est de 1mg

Annexes

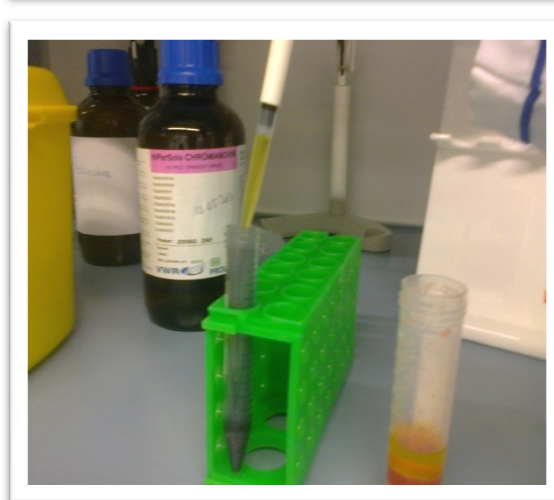
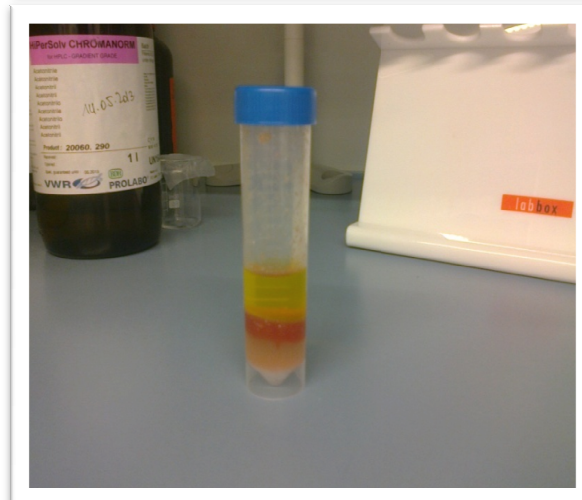
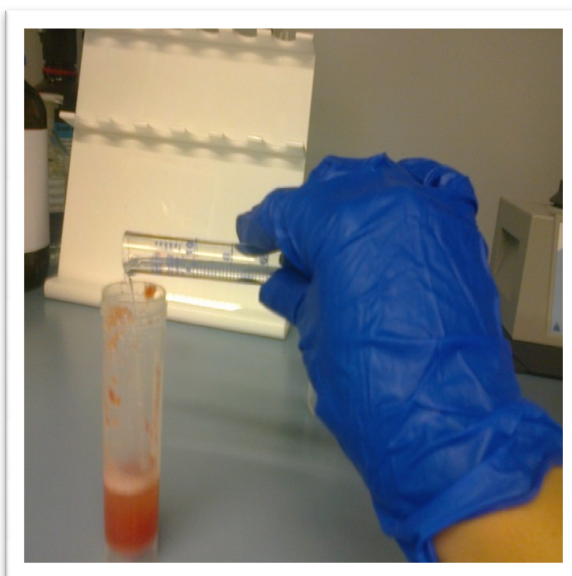
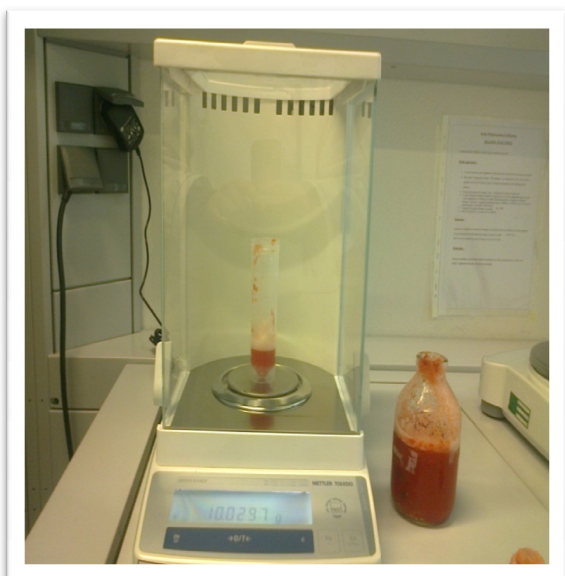


Figure 19: Centrifugeuse (SIGMA 3-16 pk)

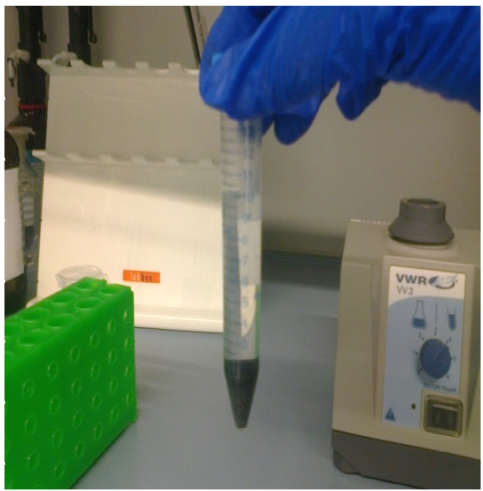
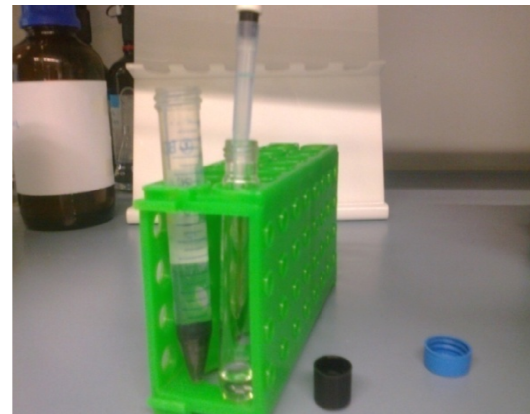
Annexes

Annexes 6 :

Photos de l'extraction QUECHERS du fruit de tomate .



Annexes



Résumé

L'agriculture moderne est dépendante des pesticides et autres intrants agricole. Ces produits chimiques bien qu'ils contribuent à assurer de meilleurs rendements agricoles, ont un impact négatif sur l'environnement, la biodiversité et la santé humaine.

Ce travail de recherche a pour objectif l'identification et la quantification de quatre pesticides, Methomyl, Bifenthrine, Fenoxycarbe, Difenoconazole, par chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse après une extraction QUECHERS, dans le but d'évaluer et d'apprécier leur teneur dans les tomates vendues dans nos marchés.

20 échantillons de fruit de tomates de la région d'Alger ont été analysés les quatre matières active on été détecté a savoir Methomyl(10%), Fenoxycarbe(25%), Bifenthrine(45%), Difenoconazole(15%).

Les concentrations des résidus pour les quatre matières active varie entre : 2.11mg /kg et 2.45mg/kg pour Methomyl, et entre 1.45mg/kg et 1.47mg/kg pour Fenoxycarbe, et entre 1.03mg/kg et 1.54mg/kg pour Difenoconazole, et entre 0.09mg/kg et 14.09 mg/kg pour Bifenthrine.

Les résultats obtenus montrent que les bonnes pratiques agricoles dans l'utilisation des pesticides ne sont pas respectées, les maraichers, des régions étudiées, utilisent les pesticides de façons abusive et incontrôlée, cette mauvaise pratique est favorisé par le manque de formation et d'encadrement des maraichers. Le développement d'une agriculture durable impose donc une gestion intégrée de leur utilisation en tenant compte du risque encouru par les consommateurs.

Mots clés : Tomate, Résidus, Methomyl, Bifenthrine, Fenoxycarbe, Difenoconazole, GC /MS.

SUMMARY

Modern agriculture is dependent on pesticides and other agricultural inputs. These chemicals contribute well to ensure better crop yields, have a negative impact on the environment, biodiversity and human health.

This work aims to Search and measure four pesticides, Methomyl, Bifenthrin, fenoxycarb, Difenoconazole by GC / MS after QuEChERS extraction, in order to evaluate the sanitary quality of tomatoes sold in our markets

20 samples of tomato fruit of the Algiers region were analyzed four active substances have been detected namely Methomyl (10%), fenoxycarb (25%), Bifenthrin (45%), Difenoconazole (15%).

Residue levels for the four active substances varies between: 2.11mg / kg and 2.45mg/kg for Methomyl and between 1.45mg/kg and 1.47mg/kg for fenoxycarb and between 1.03mg/kg and 1.54mg/kg for Difenoconazole and between 0.09mg/kg and 14.09 mg / kg for Bifenthrin.

The results show that good agricultural practices in pesticide use are not met, fermier, to the regions studied, using pesticides abusive and uncontrolled ways, this bad practice is encouraged by the lack of training and supervision of market gardeners. The development of sustainable agriculture therefore requires an integrated management of their use taking into account the risk to consumers.

Key words: tomato, Residue, pesticide, Methomyl, Bifenthrine, Difenoconazole, Fenoxycarbe, GC/MS

ملخص:

الزراعة الحديثة تعتمد على المبيدات و غيرها من المداخلات الزراعية، هذه المواد الكيميائية التي تساهم بشكل جيد لضمان أفضل المحاصيل الزراعية و لكن لها تأثير سلبي على البيئة والتنوع البيولوجي و صحة الإنسان - يهدف هذا العمل إلى البحث النوعي و الكمي للمبيدات الأربعة: بيفنترين، ديفينوكونازول، ميتوميل، فينوكسيكارب بجهاز الكروماتوغرافيا الغازية الموصولة بالطيف الكتلي المزدوج بعد استخلاص كويتشرز من اجل التقييم النوعي لصحة الطماطم التي تباع في أسواقنا، نتائجنا تبين إن في 20 عينة من ثمرة الطماطم المحللة تبين وجود المبيدات المدروسة في 18 عينة التي تتطابق مع 90% من العينات ، نظرا للحدود القصوى لسعة المبيدات في الطماطم نلاحظ إن هناك عدم تطابق ، تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى إن الممارسات الزراعية الجيدة في استخدام المبيدات لم تحترم من قبل المزارعين فان هناك استخدام سيئ بطرق غير منضبطة بسبب عدم وجود التدريب و الإشراف من المزارعين.

كلمة سر: طماطم ، مبيدات ، بيفنترين، ديفينوكونازول، ميتوميل، فينوكسيكارب