



**Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir**  
**Université de Reims Champagne-Ardenne**



N° d'ordre : DR 09/2010

## **Thèse en Co-tutelle**

Présentée à l'ENSA d'Agadir pour obtenir le grade de :

**Docteur en Sciences**

UFR : **Energie et Environnement**

Spécialité : **Environnement**

**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.**

Financée par le projet OTAN N°CBP.MD.CLG 983108

Par :

**ID EL MOUDEN OMAR**

Titulaire d'un DESA,

Spécialité : Analyse Physico-Chimique

Soutenue le, Mercredi 22 décembre 2010 à 16 h devant la commission d'examen :

<b>T. MEDIOUNI</b>	<i>Pr. Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir</i>	<i>(Président)</i>
<b>B. CHEBLI</b>	<i>Pr. Habilité, Faculté des Sciences d'Agadir</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<b>A. MELOUKI</b>	<i>Directeur de recherche à l'ICARE, CNRS Orléans</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<b>M. ZAAFRANI</b>	<i>Pr. Habilité. Faculté des Sciences d'Agadir</i>	<i>(Examineur)</i>
<b>L. BAZZI</b>	<i>Pr. Faculté des Sciences d'Agadir</i>	<i>(Examineur)</i>
<b>R. SALGHI</b>	<i>Pr. Habilité, Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir</i>	<i>(Directeur de thèse)</i>
<b>A. CHAKIR</b>	<i>Maître de Conférence HDR HC à la Faculté des Sciences de Reims France</i>	<i>(Directeur de thèse)</i>
<b>E. ROTH</b>	<i>Maître de Conférence HDR à la Faculté des Sciences de Reims France</i>	<i>(Co-Directeur de thèse)</i>

**Année universitaire 2009-2010**

## RÉSUMÉ

Le présent travail a pour objectif la quantification de pesticides sur les résidus de tomate et de poivron et étude de la dégradation de difenoconazole sous l'effet de photo-oxydants atmosphériques à l'interface solide /gaz.

La première partie de ce travail est consacrée à la réalisation des enquêtes auprès des agriculteurs de 20 exploitations de tomate et 25 fermes de poivrons de la région de Souss-Massa. Pour mieux gérer les problèmes phytosanitaires de la culture de tomate et de poivron, les producteurs de la région du Souss-Massa intègrent un ensemble de méthodes de lutte concernant les pratiques culturales, la résistance génétique, l'hors-sol... Cependant seuls 40 % de ces domaines font la lutte biologique.

La deuxième partie traite la réalisation d'un programme de surveillance d'analyse des résidus de pesticides présents dans les tomates et les poivrons cultivés sous serre dans la région de Souss Massa. Les résultats obtenus sur 96 échantillons de fruits de tomate analysés, les non conformités concernent la présence de cyperméthrine, de dicofol et de difenoconazole. En comparant ces résultats aux LMR fixées par l'U.E, nous constatons que 80% des échantillons présentent des teneurs en résidus inférieures aux LMR dans la tomate et que le fenazaquin pourtant interdit est détecté dans la tomate. Sur 86 échantillons de fruits de poivron analysés, les valeurs de résidus des pesticides décelées restent inférieures aux limites maximales de résidus des pesticides autorisées par l'UE dans le poivron. Seuls deux dépassements concernant l'azoxystrobine et le chlorothalonil sont détectés.

L'étude de la persistance de dicofol et de difenoconazole sur tomate, de chlorothalonil et d'azoxystrobine sur poivron cultivé en sous serre dans la région de souss Massa qui a fait l'objet de la troisième partie, nous permis de conclure que le DAR pour le dicofol est de 12 jours alors que pour celui de difenoconazole est de 15 jours sur tomate. Ces résultats sont en contradiction avec celui indiqué par le fabricant. En ce qui concerne l'étude de la cinétique de dégradation de chlorothalonil et d'azoxystrobine sur poivron cultivé, on remarque qu'il n'y a pas une différence statistiquement considérable entre les échantillons non lavés, lavés, les parties mangeable et non-mangeable du poivron pour l'azoxystrobine et le chlorothalonil. Par conséquent, nous pouvons conclure que les traitements culinaires habituellement appliqués aux poivrons avant la consommation et le lavage intensif ne réduisent pas les résidus des pesticides.

L'objectif de cette dernière partie est l'évaluation de la réactivité de difenoconazole, déposé sur une plaque de quartz, vis-à-vis des oxydants atmosphériques, les radicaux hydroxyles et l'ozone. A partir de nos résultats cinétiques, et qui sont de l'ordre de quelques mois. Ceci montre que le pesticide étudié est très persistant dans la troposphère et peut être transporté sous forme d'aérosol sur de longues distances. La comparaison de nos résultats avec d'autres études similaires montre que la réactivité des contaminants en phase hétérogène est très complexe, elle dépend de plusieurs facteurs : la nature du support solide, la nature chimique du composé étudié, nature des phases ...

**Mots clés** : Résidu de pesticides, tomate, Poivron, persistance, photo dégradation, atmosphère, photooxydant.

# DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma mère*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon immense amour, mon estime, ma profonde affection et ma reconnaissance pour tous les sacrifices consentis pour mon bonheur et ma réussite. Merci pour votre soutien et votre amour. Que Dieu tous puissant te protège et t'accorde longue vie et nous garde toujours réunis pour le bonheur et la prospérité.*

*A mes très chères sœurs et à mon frère*

*Que ce travail soit le témoignage de mon amour fraternel et de toute l'affection que je vous porte. Je vous souhaite tout le succès et le bonheur du monde.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

# REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé en cotutelle aux seins de Laboratoire Mécanique, Procédés de l'Energie et de l'Environnement (LMPEE) de l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir du Maroc et du Laboratoire du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) de l'Université de REIMS Champagne Ardenne.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance aux trois personnes qui m'ont encadré durant ces années de thèse.*

*Monsieur **Rachid SALGHI**, Directeur de thèse au Maroc, Responsable de l'Equipe Génie de l'Environnement et de Biotechnologie de l'ENSA d'Agadir, pour la confiance qu'il m'a apportée tout au long de ce travail, pour son disponibilité, son soutien et son aide inestimable, et ses qualités humaines.*

*Monsieur **Abdelkhaleque CHAKIR**, Directeur de thèse en France, Responsable de l'Equipe Réactivité des Processus Atmosphérique de l'Université de Reims, pour m'avoir fait partagé ses nombreuses connaissances et qui m'a souvent donné le courage d'avancer dans mes recherches, notamment en me remotivant lorsque j'en éprouvais le besoin et sans qui cette thèse n'aurait jamais pu être menée à bien.*

*Madame **Estelle ROTH**, Co-directeur de thèse en France, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Reims en France qui m'a aidé tout au long de cette étude, avec ses conseils et ses encouragements, mais aussi en participant activement aux expérimentations.*

*Un grand remerciement à Monsieur **Ahmed MIR**, Directeur, Fondateur de l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir et Responsable de l'UFR Energie et l'Environnement pour son aide efficace à la réalisation de ce travail.*

*Qu'il trouve ici toutes les expressions de mes respects.*

*J'aimerais à remercier Madame **Touria MADIOUNI**, Professeur à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir, qui m'a fait un grand honneur de bien vouloir présider le jury de ma soutenance.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Madame **Bouchra CHEBLI**, Professeur Habilité à l'Ecole Nationale des sciences Appliquées d'Agadir et à Monsieur **Abdelwahid MELLOUKI**, Directeur de Recherche à l'ICARE, CNRS Orléans de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de cette thèse, me permettant ainsi de bénéficier de leur expertise. Je les remercie pour le temps qu'ils ont consacré à juger ce travail et je tiens à leur exprimer ma respectueuse considération.*

*Je remercie également Monsieur **Lahcen BAZZI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences d'Agadir et Madame **Mina ZAAFRANI**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences d'Agadir pour avoir bien voulu faire partie du jury.*

*Je remercie vivement **Abderrahim HORMATALLAH**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Complexe Horticole d'Ait Melloul pour les informations précieuses qu'il m'a apportées durant les enquêtes.*

*J'exprime toutes mes reconnaissances au personnel du Laboratoire d'Etablissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations d'Agadir, en particulier Monsieur le Docteur **Lhoucine BAZZI** et **Abdelillah LEMERHYRATTE** pour leur aide inconditionnelle qu'ils m'ont toujours témoignée ainsi que leur sympathie et leur soutien.*

*Mes vives et sincères reconnaissances à tous mes amis :*

***Mariam EL RACHIDI et Mohamed ERRAMI, qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail.***

*Je remercie les membres du Laboratoire (LMPEE) pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée tout au long de ces années de thèse. Mes remerciements s'adressent également aux membres du laboratoire (GSMA) pour leur accueil et leur soutien.*

*Enfin, je ne saurais terminer cette liste sans adresser un remerciement particulier à ceux qui m'ont soutenu dans l'ombre, ma mère, mon frère et mes sœurs, sans qui ce travail n'aurait jamais pu voir le jour. Je leur dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection pour toute la patience et les sacrifices qu'ils ont convertis pour moi et dont je serai à jamais redevable, et d'avoir porté ce travail à terme représente pour moi aujourd'hui la plus belle des récompenses.*

*Que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.*

# LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU II.1: Répartition des exploitations enquêtées de tomate et poivron dans la région Souss-Massa .....	36
TABLEAU II.2: Moyens utilisés dans la région de Souss-Massa pour le traitement du sol .....	44
TABLEAU II.3: Matières actives utilisées sur la culture de poivron dans la région du Souss-Massa .....	50
TABLEAU III.1: Etalonnage des solutions des pesticides étudiés .....	60
TABLEAU III.2: Limites de détection (LD) et limites de quantification (LQ) des pesticides étudiés .....	62
TABLEAU III.3: Limite de quantification et pourcentage de récupération des pesticides répertoriés dans les échantillons de tomate et de poivron. ....	63
TABLEAU III.4 : Limites maximales des résidus des pesticides dans les fruits de tomate selon l'U.E .....	65
TABLEAU III.5: Limites maximales des résidus des pesticides dans les fruits de poivron selon et fourchette de détection 2006-2007 .....	67
TABLEAU IV.1: Résumé des études portant sur les effets de la transformation des aliments contenant les résidus de pesticides .....	69
TABLEAU IV.2: Données phytotechniques de l'essai .....	75
TABLEAU IV.3: Dose des pesticides, DAR et LMR utilisés pour le traitement de tomate .....	76
TABLEAU IV.4: Jours de traitement de Kelthan et Score et l'échantillonnage des fruits de tomate .....	78
TABLEAU IV.5: Résidus de Dicofol et de Difénoconazole dans les échantillons de tomates .....	79
TABLEAU IV.6: Dose des pesticides, DAR et LMR utilisés pour le traitement de poivron.....	83
TABLEAU IV.7: Jours de traitement de tomate par l'azoxystrobine et d'échantillonnage .....	83
TABLEAU IV.8: Jours de traitement de tomate par le chlorothalonil et d'échantillonnage .....	84
TABLEAU IV.9: Résidus d'azoxystrobine dans les échantillons de poivron pendant l'étude .....	86
TABLEAU IV.10: Résidus de chlorothalonil dans les échantillons de poivron pendant l'étude .....	86
TABLEAU V.1: Conditions expérimentales de la réaction entre le difénoconazole et l'ozone .....	115
TABLEAU V.2: Constantes apparentes de réaction entre le pesticide solide et l'ozone gazeux .....	116
TABLEAU V.3: Condition expérimentales de la réaction entre le difénoconazole et les radicaux OH.....	120
TABLEAU V.4: cinétiques et les temps de vie du difénoconazole comparés à d'autres pesticides .....	124

# LISTE DES FIGURES

<b>Figure II.1</b> : Importance des techniques d'application préconisées pour la pulvérisation .....	39
<b>Figure II.2</b> : Taille des exploitations de la culture de tomate sous serre dans la région de Souss-Massa .....	41
<b>Figure II.3</b> : Type de serre adopté à la culture de tomate dans la région de Souss-Massa .....	42
<b>Figure II.4</b> : Variétés de tomate utilisées dans la région de Souss-Massa .....	43
<b>Figure II.5</b> : Groupes des pesticides dans les traitements de la culture de tomate sous serre.....	45
<b>Figure II.6</b> : Classification chimique des pesticides utilisés sur la culture de tomate sous serre dans la région Souss-Massa .....	46
<b>Figure II.7</b> : Importance de familles chimiques utilisées sur la culture de poivron dans la région Souss-Massa .....	51
<b>Figure II.8</b> : Fréquence de formulation des pesticides utilisés sur la culture de poivron sous serre dans la région Souss-Massa.....	51
<b>Figure II.9</b> : Importance des groupes des pesticides utilisés sur la culture de poivron sous serre dans la région Souss-Massa .....	52
<b>Figure III.1</b> : Courbe d'étalonnage de la Deltaméthrine .....	61
<b>Figure III.2</b> : Fréquence des pesticides détectés dans la tomate durant la campagne 2006-2007 .....	64
<b>Figure III.3</b> : Fréquence des pesticides utilisés sur la culture de poivron sous serre dans la région du Souss-Massa en 2006-2007.....	66
<b>Figure IV.1</b> : Structure chimique de Chlorothalonil.....	72
<b>Figure IV.2</b> : Structure chimique de Difénoconazole .....	72
<b>Figure IV.3</b> : Structure chimique de l'Azoxytrobine .....	73
<b>Figure IV.4</b> : Structure chimique de Dicofol .....	73
<b>Figure IV.5</b> : Lieu de l'essai des traitements des pesticides .....	75
<b>Figure IV.6</b> : Dispositif expérimental de l'étude .....	76
<b>Figure IV.7</b> : Application des pesticides par pulvérisateur à dos et son étalonnage .....	77
<b>Figure IV.8</b> : Courbe de dissipation de Dicofol et de Difénoconazole dans les fruits de tomates .....	80
<b>Figure IV.9</b> : Site lieu de l'expérimentation .....	82
<b>Figure IV.10</b> : Préparation des échantillons des fruits de poivron .....	85
<b>Figure IV.11</b> : les parties mangeable et non-mangeable de poivron .....	85
<b>Figure IV.12</b> : Niveaux de résidus d'Azoxytrobine et Chlorothalonil dans les poivrons non lavés .....	87
<b>Figure IV.13</b> : Chromatogramme du témoin de poivron (a), standard d'Azoxytrobine (b), de Chlorothalonil (c), échantillon non lavé II +2 (d) et échantillon non lavé II '+1 (e).....	87

<b>Figure IV.14:</b> Effet des traitements sur les résidus d’Azoxystrobine dans le poivron .....	89
<b>Figure IV.15:</b> Effet des traitements sur les résidus de chlorothalonil dans le poivron .....	90
<b>Figure V.1:</b> Schéma du réacteur .....	109
<b>Figure V.2:</b> Schéma diagramme de génération d’OH.....	110
<b>Figure V.3:</b> Courbe d’étalonnage du difénoconazole dans les conditions décrites précédemment.....	112
<b>Figure V.4:</b> Evolution de la quantité de pesticide résiduelle dans les conditions de photolyse .....	113
<b>Figure V.5:</b> Spectre UV-visible de difénoconazole en phase aqueuse à 298 .....	114
<b>Figure V.6:</b> Evolution de la quantité de pesticide résiduelle pour différentes concentrations d’ozone .....	116
<b>Figure V.7:</b> Représentation de la constante de vitesse apparente observée de réaction entre le difénoconazole solide et l’ozone et exploitation selon les modèle de Langmuir Rideal.....	118
<b>Figure V.8:</b> Représentation linéaire du modèle de Langmuir Hinshelwood .....	119
<b>Figure V.9:</b> Evolution de la quantité de pesticide résiduelle dans les conditions de l’expérience1 .....	121
<b>Figure V.10:</b> Représentation de $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[D]_0}{[D]_t}\right)$ en fonction de $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[T]_0}{[T]_t}\right)$ pour les trois expériences ..	121

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

- ACIA** : Agence Canadienne d'Inspection des Aliments
- APEFEL** : Association des Producteurs des Fruits et Légumes
- ASE** : Extraction accélérée par solvant
- CCM** : Chromatographie sur couche mince
- CG/MS** : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la Spectrométrie de masse
- CLHP** : Chromatographie Liquide à Haute Performance
- CPG** : Chromatographie en phase gazeuse
- DAR** : Délai Avant Récolte
- DGCCRF** : Direction Général de la concurrence de la consommation et de la répression  
des fraudes.
- DJA** : Dose Journalière Admissible
- DPVCTRF** : Direction de Protection des Végétaux du Contrôle Technique et de la  
Répression des Fraudes
- DSF** : Dose Sans Effet
- EACCE** : Etablissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations
- EC** : Concentré émulsionnable
- ECD** : Détecteur à Capture d'Electrons
- EW**: Emulsion aqueuse
- FAO**: Food and Agriculture Organization
- FDA** : Food and Drug Administration
- GR**: Granulé
- JMPR**: Joint Meeting of Pesticide Residues
- L.O.A.R.C** : Laboratoire Officiel d'Analyse et de Recherches Chimiques
- LAD** : Loi sur les Aliments et Drogues
- LD** : Limite de Détection
- LMR** : Limites Maximales des Résidus
- LMRE** : Limites Maximales des Résidus d'Origine Etrangère

**LPA** : Loi sur les Produits Antiparasitaires

**LQ** : Limite de Quantification

**MAE** : Extraction assistée par micro-ondes

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

**O.N.E.P** : Office Nationale d'Eau Potable

**ORMVA/SM** : Office Régional de Mise en Valeur Agricole du Souss-Massa.

**PLE** : Extraction au moyen d'un solvant sous pression

**POPs** : Polluants Organiques Persistants

**SC** : Suspension concentré

**SDR** : Standard de déviation relative

**SFE** : Extraction au moyen d'un fluide à l'état supercritique

**SPE** : Extraction en phase solide

**SPME** : Micro-extraction en phase solide

**TR** : Temps de Rétention

**UE**: Union Européenne

**VR** : Volume de rétention.

**WG** : Granulé à disperser dans l'eau

**WP** : Poudre mouillable

# SOMMAIRE

<b>N° D'ORDRE : DR 09/2010</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PESTICIDES DANS LES ALIMENTS.</b>	<b>4</b>
<b>I. Généralités sur les pesticides</b>	<b>4</b>
I.1. Historique	4
I.2. Caractérisation des pesticides	5
I.2.1. Classement des pesticides selon leur utilisation	5
I.2.2. Formulation des pesticides	6
I.2.3. Application des produits phytosanitaires	7
I.3. Classification des pesticides	8
I.3.1. Classification chimique	8
I.3.2. Classification biologique	9
I.3.3. Classification selon l'usage	9
I.4. Notion des résidus des pesticides	9
I.4.1. Définition	9
I.4.2. Elaboration des limites maximales des résidus	10
<b>II. Résidus des pesticides dans l'environnement</b>	<b>11</b>
II.1. Contamination des différents compartiments de l'environnement	11
II.2. Toxicité des pesticides	12
<b>III. Revue bibliographique relative aux analyses des résidus des pesticides dans les fruits et légumes.</b>	<b>13</b>
III.1. Introduction	13
III.2. Analyses des résidus des pesticides dans les fruits et légumes	14
III.3. Dégradation des pesticides sur fruits et légumes.	15
<b>IV. Problèmes de santé liés aux pesticides</b>	<b>16</b>
<b>V. Programme de contrôle et de surveillance des résidus des pesticides dans les produits</b>	

<b>frais.</b>	<b>17</b>
V.1. Programme de contrôle en Europe	17
V.2. Programme de contrôle aux USA	19
V.3. Programme de contrôle au Canada	20
V.4. Programme de contrôle au Maroc	21
V.4.1. Produits importés	21
V.4.2. Produits exportés	21
<b>VI. Réglementation concernant les résidus de pesticides</b>	<b>22</b>
VI.1. Niveau international	22
VI.2. Niveau européen	23
VI.3. Législation dans le secteur des pesticides au Maroc	24
<b>VII. Principes d'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes.</b>	<b>24</b>
VII.1. Méthodes individuelles et de groupe	25
VII.2. Etapes d'analyse des résidus de pesticides	26
VII.2.1. Echantillonnage	26
VII.2.2. Préparation de l'échantillon	26
VII.2.3. Extraction	26
VII.2.4. Purification	27
VII.2.5. Détermination expérimentale	29
<b>VIII. Conclusion</b>	<b>30</b>
<b>POTENTIALITES D'UTILISATION DES PESTICIDES EN CULTURE DE TOMATE ET DE POIVRON SOUS SERRE DANS LA REGION DU SOUSS-MASSA.</b>	<b>34</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>34</b>
<b>II. Matériels et méthodes</b>	<b>34</b>
II.1. Description de la région de Souss Massa	34
II.2. Déroulement d'enquête	35
<b>III. Résultats et discussion</b>	<b>37</b>
III.1. Traçabilité des pesticides	37
III.2. Choix des pesticides	37

III.3. Stockage des pesticides	38
III.4. Organisation du chantier de travail	38
III.5. Protection des ouvriers	39
III.6. Résidus de pesticides.	40
III.7. Gestion des pesticides en culture sous serre de tomate	41
III.7.1. Taille des exploitations de tomate sous serre	41
III.7.2. Type de serre adopté à la culture de tomate sous serre	41
III.7.3. Variété de tomate	42
III.7.4. Traitement du sol	43
III.7.5. Traitement en pleine végétation	44
III.8. Gestion des pesticides en culture de poivron	49
<b>IV. Conclusion</b>	<b>52</b>
<b>PROGRAMME DE SURVEILLANCE D'ANALYSE DES RESIDUS DES PESTICIDES SUR TOMATE ET POIVRON CULTIVES EN SOUS SERRE DANS LA REGION DE SOUSS-MASSA AU SUD DU MAROC</b>	<b>56</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>56</b>
<b>II. Matériel et méthodes</b>	<b>57</b>
II.1. Choix de la matrice	57
II.2. Standards analytiques, réactifs et solvants	57
II.3. Echantillonnage et prélèvement des échantillons de tomates et de poivron.	57
II.4. Méthode d'extraction et de purification des pesticides présents dans les tomates et les poivrons.	58
II.4.1. Extraction liquide-liquide	58
II.4.2. Purification	58
II.5. Conditions chromatographiques	59
<b>III. Résultats et discussions</b>	<b>60</b>
III.1. Zone de linéarité	60
III.2. Limite de détection, limite de quantification et rendement de la méthode d'analyse	61
III.3. Programme de surveillance d'analyse des résidus de pesticides dans les tomates durant la campagne 2006-2007.	64

III.4. Campagne d'analyse de résidus des pesticides dans le poivron durant la campagne 2006-2007	66
<b>IV. Conclusion</b>	<b>67</b>
<b>ETUDE DE LA PERSISTANCE DE DICOFOL ET DE DIFENOCONAZOLE SUR TOMATE, DE CHLOROTHALONIL ET D'AZOXYSTROBINE SUR POIVRON CULTIVE EN SOUS SERRE DANS LA REGION DE SOUSS MASSA AU SUD DU MAROC</b>	<b>69</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>69</b>
<b>II. Propriétés physicochimiques des pesticides étudiés</b>	<b>72</b>
<b>III. Méthode d'échantillonnage et d'analyse des résidus de pesticides sur le poivron et la tomate.</b>	<b>74</b>
<b>IV. Etude de la persistance de dicofol et de difénoconazole sur tomate</b>	<b>74</b>
IV.1. Choix du site.	74
IV.2. <i>Choix des pesticides</i>	75
IV.3. Dispositif expérimental	76
IV.4. Application des pesticides	76
IV.5. Echantillonnage	78
IV.6. Résultats et discussions	79
Figure IV.8: Courbe de dissipation de dicofol et de difénoconazole dans les fruits de tomates.	80
<b>V. Etude de la persistance du chlorothalonil et de l'azoxystrobine sur poivron</b>	<b>81</b>
V.1. Méthodologie	81
V.2. Résultat et discussion	86
<b>VI. Conclusion</b>	<b>90</b>
<b>ETUDE DE LA DEGRADATION DE DIFENOCONAZOLE SOUS L'EFFET DE PHOTO-OXYDANTS ATMOSPHERIQUES A L'INTERFACE SOLIDE/GAZ</b>	<b>93</b>
<b>I. Etude bibliographique sur les produits phytosanitaires dans l'atmosphère.</b>	<b>93</b>

I.1. Atmosphère	93
I.2. Pesticides dans l'atmosphère	93
I.3. Les principaux processus de transferts de pesticides dans l'atmosphère.	94
I.3.1. Dérive lors de l'épandage	95
I.3.2. Volatilisation	96
I.3.3. Erosion éolienne	96
I.4. Répartition de pesticides entre les différentes phases de l'atmosphère	97
I.4.1. Distribution gaz/particules	97
I.4.2. Distribution gaz/liquide	98
I.4.3. Transport	99
I.5. Les processus d'élimination des pesticides de l'atmosphère	99
I.5.1. Processus de dépôts	99
I.5.2. Les processus de dégradation atmosphériques des pesticides	101
I.6. Notions de cinétique chimique	105
I.6.1. Cinétique relative	105
I.6.2. Temps de vie atmosphérique	106
I.6.3. Modèle de réactivité hétérogène	106
<b>II. Procédure expérimentale</b>	<b>109</b>
I.7. Dispositif expérimental	109
II.1.1 Photolyse	109
II.1.2 Oxydation par les radicaux OH	110
I.7.1. II.1.3 Ozonolyse	111
I.8. Méthode analytique	111
II.2.1. Procédure d'extraction	111
II.2.2. Conditions d'analyse	112
<b>II. Résultats et discussions</b>	<b>113</b>
II.1. Photolyse	113
II.2. Réactivité hétérogène avec l'ozone	115
II.2.1. Conditions expérimentales	115
II.2.2. Résultats	115
II.3. Réactivité hétérogène avec les radicaux OH	120
II.3.1. Conditions expérimentales	120
II.3.2. Résultats	120

II.4. Implications atmosphériques	123
<b>III. Conclusion</b>	<b>125</b>
<b>CONCLUSION GENERALE &amp; PERSPECTIVES</b>	<b>128</b>
<b>ANNEXE 1 : FICHE D'ENQUETE SUR LA GESTION DES PESTICIDES EN CULTURE DE TOMATE ET POIVRON SOUS SERRE DANS LA REGION DU SOUSS-MASSA (CAMPAGNE 2005/2006)</b>	<b>132</b>
<b>ANNEXE 2 : FICHE DE STOCK DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES</b>	<b>139</b>
<b>ANNEXE 3 : MODELE D'UNE FICHE D'ETALONNAGE DES BUSES DE PULVERISATION</b>	<b>140</b>
<b>ANNEXE 4 : MODELE D'UNE FICHE D'ETALONNAGE DES POIDS</b>	<b>141</b>

## Introduction générale

Le développement de l'agriculture est accompagné par l'utilisation des produits phytosanitaires ou pesticides partout dans le monde. Cette utilisation de pesticides 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. Sur ce dernier point, l'OMS estime à plus d'un million de personnes victimes annuellement d'intoxication dont vingt mille en sont morts. L'utilisation des pesticides nécessite certaines connaissances pour garantir une production de qualité, compétitive au niveau des marchés de consommation.

Au Maroc, la culture de la tomate et de poivron occupe une place très importante dans le secteur maraîcher. La production est essentiellement orientée vers l'export et contribue de façon notable à l'équilibre de la balance commerciale du royaume.

En effet, lors de la campagne 2005-2006, la production de poivron avec 32.703 tonnes exportées a augmenté de 24% par rapport à 2004-2005, ainsi l'expansion du poivron au Maroc est bel et bien réelle depuis 4 ans. Cependant, les producteurs face à la difficulté de rentabiliser leurs cultures, surtout pour les poivrons de type carré court, se découragent peu à peu.

La production de la tomate réalisée au cours de la campagne 2007-2008 s'élève à 693 000 tonnes soit 47% du total de la production des primeurs. La tomate sous serre a constitué 92% de la production. En matière de superficie, la culture de tomate sous serre occupe 4588 ha soit 19% de la superficie totale des primeurs. La production exportée pendant la campagne 2008-2009 est de l'ordre de 410 204 tonnes soit 57% du total des exportations des primeurs. Par destination, les pays de l'Union Européenne demeurent le principal débouché avec 91% des exportations. La France est le principal marché qui absorbe 86% du volume total des exportations destinées à l'Union Européenne.

La région de Souss-Massa constitue une zone pilote de la production et de l'exportation de la culture de tomate sous abris. En effet les tomates destinées à l'exportation proviennent désormais presque exclusivement des cultures sous serres et sont originaires à raison de 97% de cette région.

Vu son rôle important sur le plan économique, la culture de tomate a connu une intensification importante durant ces dernières années par l'utilisation de nouveaux abris serre, des variétés hybride 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 (mouche blanche, pucerons, thrips, nématodes...) et maladies (mildiou, oïdium, pourriture grise...) causant ainsi des pertes remarquables en rendement.

Face à cette situation, les producteurs marocains de tomate et de poivron font recours à une panoplie de méthodes de lutte. Cependant la lutte chimique demeure le pilier de toute protection vue sa rapidité et sa facilité.

Néanmoins, l'utilisation irrationnelle des produits phytosanitaires et le non respect des délais de carences pourraient à l'origine de l'accumulation des résidus dans les produits végétaux et la contamination de 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, alors que l'ensemble des pays importateurs de notre production adopte des législations très strictes dans ce domaine.

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse en co-tutelle entre l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir de l'Université Ibn Zohr et l'Université de Reims Champagne Ardenne. Cette étude est financée par le projet OTAN N° CBP.MD.CLG 983108.

Le présent mémoire comprend cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les pesticides dans les aliments.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons les potentialités d'utilisation des pesticides en culture de tomate et de poivron sous serre dans la région du Souss-Massa.

Le programme de surveillance d'analyse des résidus de pesticides sur tomate et poivron cultivés sous serre dans la région de Souss-Massa au Sud du Maroc sera examiné dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la persistance de dicofol et de difénoconazole sur tomate, de chlorothalonil et d'azoxystrobine sur poivron cultivés sous serre dans la région de Souss-Massa au sud du Maroc.

Enfin, le dernier chapitre est réservé à l'étude de la dégradation de difénoconazole sous l'effet de photo-oxydants atmosphériques à l'interface solide /gaz

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale et les perspectives.

# Chapitre I

## Revue bibliographique sur les pesticides dans les aliments.

### I. Généralités sur les pesticides

Avant toute chose, on peut se demander ce qui se cache derrière le mot pesticide. Voici quelques éléments de réponse : le nom officiel est produit agrochimique, le nom scientifique est produit antiparasitaire à usage agricole, le nom employé par les professionnels est produit phytosanitaire et le mot utilisé par le grand public est pesticide [1]. Tous ces termes désignent des substances dont le but est la protection des cultures, l'assainissement de locaux, de matériels et véhicules utilisés pour l'élevage des animaux domestiques, la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale, ou bien des substances qui ont une action physiologique sur la croissance des végétaux.

#### I.1. Historique

De tout temps, la lutte contre les espèces nuisibles aux cultures et à l'homme a été une grande préoccupation. C'est surtout aux XIX<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècles que les propriétés biocides de divers produits chimiques ont été mis en évidence. Au XIX<sup>e</sup> siècle, les pesticides prennent une importance considérable en raison de diverses épidémies en Europe. Au cours du XX<sup>e</sup> siècle on peut distinguer deux périodes pour décrire le développement des pesticides : avant et après la seconde guerre mondiale. Avant 1950, on utilise beaucoup les composés à base d'arsenic. Néanmoins, l'utilisation des insecticides organiques (naturels ou synthétiques) est en plein développement. Parmi les premiers insecticides organiques, on peut citer la pyréthrine (issue des fleurs séchées) et la roténone (extraite de racines de diverses plantes). Après 1950, beaucoup de molécules telles que le malathion, le parathion, le carbaryl (insecticides) et la resméthrine, premier insecticide de la famille des pyréthrénoïdes, ont été synthétisées. Durant cette période, les fongicides organiques sont en pleine expansion et appartiennent à diverses familles chimiques comme les composés hétérocycliques par exemple. Néanmoins, le soufre et le cuivre sont encore utilisés comme fongicide [2]. De 1950 à 2000, on note l'apparition de plusieurs herbicides de la famille des triazines, des urées substituées, des sulfonilurées et bien d'autres encore. Aujourd'hui, il existe une multitude de produits phytosanitaires très efficaces et dont les substances sont de plus en plus actives. Ceci se traduit par des quantités appliquées nettement plus faibles. Cette abondance de produits et

les faibles quantités appliquées ont deux conséquences : la nécessité d'étudier ces molécules, afin de connaître leur devenir dans les sols et les eaux (souterraines et de surface) et la difficulté de détecter et doser les substances actives qui se retrouvent à de faibles concentrations dans les sols et les eaux [1].

## **I.2. Caractérisation des pesticides**

### **I.2.1. Classement des pesticides selon leur utilisation**

On distingue trois principales classes : herbicides, insecticides, fongicides.

- Les herbicides : Ces pesticides sont destinés à éliminer les mauvaises herbes et à combattre les adventices des cultures. Ils sont classés, en deux grandes catégories, en fonction de leur mode d'action sur les plantes: (i) les herbicides systémiques, ces substances agissent à l'intérieur de la plante, ils pénètrent soit par les organes souterrains, graines, racines...(pénétration racinaire), soit par les organes aériens de la plantes, feuilles, tiges....(pénétration foliaire). Les matières actives absorbées sont véhiculées par le flux de sève et de diffusent alors dans toute la plante. Cette systémie qui s'exerce vers le bas ou vers le haut de la plante est dite « descendante » ou « ascendante ». Les produits absorbés sont amenés jusqu'aux sites d'action, aux points de multiplication végétative (bourgeons, . . .) [3]. (ii) Les herbicides de contact, ces produits agissent après pénétration plus ou moins profonde dans les tissus, sans aucune migration d'un organe à un autre de la plante traitée. Par ailleurs ces produits peuvent être soit sélectifs, s'ils peuvent respecter certaines cultures et permettent de lutter contre certaines mauvaises herbes de ces cultures, soit non sélectifs (totaux), ils sont susceptibles de détruire ou d'empêcher le développement de toute la végétation.
- Les insecticides : ils sont destinés à protéger les plantes contre les insectes nuisibles. Leur mécanisme d'action se fait soit directement sur les parasites cibles par simple contact digestion ou inhalation, soit indirectement dans ce cas le pesticide pénètre et diffuse dans la plante (effet systémique). Ces différents modes de pénétration sont souvent à l'origine de l'intoxication du parasite, même si chaque insecticide possède des voies d'entrée préférentielles [4].
- Les fongicides : ils servent à combattre la croissance des champignons parasites sur les végétaux. En se basant sur leur mode d'action à vis de la plante, deux groupes principaux peuvent être distingués : les fongicides systémiques qui pénètrent et se

déplacent dans la plantes par les vaisseaux et les fongicides de contact que une fois sont appliqués ils forment à la surface de la plante une barrière protectrice. Leur effet peut être préventif lorsque leur action se situe avant la pénétration du parasite dans les tissus de la plante ou curatif.

Pour une application, les pesticides sont très variés. En plus de leur classement selon la cible qu'ils visent, il existe, des sous-classes en fonction de leurs groupes chimiques. A titre d'exemples les insecticides organophosphorés ou organochlorés, chacun étant caractérisé par un mode d'action propre à sa famille chimique. Les organophosphorés, par exemple, agissent sur le système nerveux des ravageurs [5].

### **1.2.2. 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 souvent utilisée pour traiter les cultures. Une bouillie liquide de pesticide est obtenue en additionnant de l'eau, la substance active et l'adjuvant. Afin de faciliter ultérieurement la compréhension, il est préférable, au préalable, de bien définir chacun de ces termes.

- **Les matières actives** sont des substances hautement toxiques ou micro-organismes, mais aussi les virus qui confèrent au produit l'effet d'empoisonnement désiré. Le rôle de ces produits est d'assurer la destruction et/ou de prévenir l'action des animaux, végétaux, microorganismes ou virus nuisibles. Ces substances sont classées suivant leur structure chimique et forment des familles. L'appartenance à une même famille se traduit généralement par un mode d'action similaire. La mise sur le marché de ces substances actives est systématiquement subordonnée à une autorisation officielle qui impose un certains nombre de conditions répondant à de multiples critères de sécurité à savoir : le respect des conditions d'utilisation conformes aux principes des bonnes pratiques agricoles et de la lutte intégrée contre les ennemis des végétaux, vérifier que ces produits sont composés de substances autorisées pour l'usage et que, dans les conditions normales d'utilisation, ils sont efficaces et n'exercent aucun effet inacceptable sur l'environnement, la santé humaine ou animale, imposer des exigences concernant leur emballage et leur étiquetage. Selon leur formulation, les produits peuvent être élaborés à partir d'une ou plusieurs matières actives [6].
- **L'adjuvant** : toute substance qu'on additionne à la bouillie pour assurer la stabilité

des matières actives durant le stockage et/ou l'utilisation. Ces matières additives sont souvent appelées des adjuvants, des solvants, ou des excipients. Leur absence peut compromettre l'efficacité d'un traitement. En principe, ces composés sont inactifs sur les organismes cibles. Ces adjuvants peuvent être de plusieurs types :

- anti-mousses, diminuent et préviennent la formation de mousse dans la cuve du pulvérisateur,
- dispersants, empêchent l'agglomération de particules de matières actives ou des charges inertes,
- solvants, rendent la matière active soluble
- tensio-actifs, parmi lesquels figurent les émulsifiants, les surfactants et les mouillants visent à augmenter la surface de contact de la goutte sur la plante ou l'insecte et à limiter le lessivage ; ils favorisent l'étalement du mélange et son adhésivité sur la cible.

### **1.2.3. Application des produits phytosanitaires**

Afin de stopper la progression des mauvaises herbes ou de prévenir l'attaque de parasites, ces produits doivent être appliqués. Cependant, pour être efficaces, ces traitements phytosanitaires doivent être effectués aux stades de développement de la plante conseillés et dans des conditions climatiques favorables. 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. 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 [7].

En conclusion, un bon traitement doit satisfaire les quatre objectifs suivants : être efficace, ne pas endommager la culture, écarter tout danger pour le manipulateur et l'environnement (sol, eau, faune et flore, . . .), et être raisonné. 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 [8].

### **I.3. Classification des pesticides**

Il y a trois façons de classer les pesticides : selon leur usage, selon l'organisme vivant visé et selon leur nature chimique. Ces différentes classifications sont destinées à répondre aux différentes questions de chaque personne susceptible d'utiliser ou de travailler avec les pesticides. L'agronome utilise préférentiellement la classification selon l'usage tandis que pour connaître les différentes propriétés des pesticides vaut mieux se référer à la classification chimique.

#### **I.3.1. Classification chimique**

Dans cette classification chimique les pesticides ont été répartis en trois catégories : les pesticides inorganiques, les pesticides organo-métalliques et les pesticides organiques. Cette classification distingue les pesticides selon les groupements chimiques fonctionnels qui les composent et permet ainsi une meilleure compréhension des propriétés des pesticides et donc de leur devenir dans les milieux naturels. Les pesticides inorganiques sont peu nombreux mais utilisés en grande quantité. C'est notamment le cas du soufre et du cuivre qui ont une action fongicide. Ils sont principalement destinés au traitement des vignes, des arbres fruitiers, de la pomme de terre et des cultures maraîchères. Aujourd'hui, il n'existe plus d'insecticides inorganiques et le seul herbicide encore utilisé est le chlorate de sodium (désherbant total) [9]. Les pesticides organo-métalliques sont des fongicides constitués d'un cation métallique (zinc, manganèse) et d'un anion organique dithiocarbamate. Parmi ces pesticides on peut citer le mancozèbe (avec le zinc) et le manèbe (avec le manganèse). Les pesticides organiques représentent la catégorie la plus importante. Ils sont nombreux et appartiennent à diverses familles chimiques [10] : c'est l'ensemble des molécules qui dérivent d'un groupe d'atomes qui constituent une structure. Il est à noter que les propriétés d'un pesticide ne dépendent pas seulement d'un groupe fonctionnel particulier mais également de l'existence de motifs moléculaires particuliers. Le nombre de substances appartenant à une même famille est variable et parfois une famille n'est représentée que par un seul pesticide. Ainsi, parmi les 80 familles chimiques de pesticides, on peut citer les acides carboxyliques, les carbamates, les

dithiocarbamates, les hétérocycles azotés (triazines, pyrimidine et bipyrimidium), les dérivés organophosphorés, les azoles, les pyrétrinoïdes et les sulfonilurées. Cependant, l'appellation de ces familles est parfois arbitraires et peut donc varier selon les ouvrages [11].

### ***1.3.2. Classification biologique***

La classification biologique des pesticides est établie en fonction des organismes vivants qu'ils détruisent. Les principales catégories sont les insecticides-acaricides, les fongicides et les herbicides. Il n'y a pas de correspondance entre la nature chimique des pesticides et leur action biologique. Néanmoins on peut faire quelques remarques. En effet, les familles des acides, des chloracétanilides, des nitriles, des urées substituées, des uraciles et des ammoniums quaternaires ne renferment que des herbicides, tout comme les pyrétrinoïdes qui ne comprennent que des insecticides-acaricides. En revanche la famille des carbamates est une famille polyvalente dans laquelle on retrouve des herbicides, des fongicides et des insecticides. Des familles comme les 1,3,5-triazines et les thiocarbamates comprennent principalement des herbicides mais également quelques fongicides [12].

### ***1.3.3. Classification selon l'usage***

La classification selon l'usage comporte six 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. Trois catégories de pesticides sont destinées aux bâtiments ou locaux : l'une concerne les bâtiments d'élevage (insecticides et bactéricides), une autre les bâtiments d'habitation (insecticides, rodenticides, bactéricides), et enfin la dernière est destinée aux locaux de stockage des produits végétaux (insecticides et fongicides). La cinquième catégorie de pesticides concerne les zones non agricoles, principalement des herbicides destinés au désherbage des voies de circulation routières et ferrées, des aires d'aéroport et des aires industrielles. La dernière catégorie regroupe les pesticides destinés à l'homme et aux animaux et utilisés pour l'hygiène humaine et vétérinaire (Insecticides et fongicides) [13].

## **1.4. Notion des résidus des pesticides**

### ***1.4.1. Définition***

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 [14]. 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 [15]:

- L'espèce cultivée et l'organe récolte ;
- 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).

#### ***1.4.2. Elaboration des limites maximales des résidus***

- **Dose sans effet et dose journalière admissible**

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 [16].

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 [17]. Elle s'exprime en milligramme (ou microgramme) de résidus par kilogramme de poids corporel [18]. Elle est déterminée en divisant la dose sans effet (DSE) de l'animal le plus sensible par 100.

- **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 commercialisable [19].

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 exprimées en milligrammes (mg) de résidus par kilogramme (kg) de produit récolté, ou en part par million (ppm).

## **II. Résidus des pesticides dans l'environnement**

### **II.1. Contamination des différents compartiments de l'environnement**

Les pesticides appliqués en agriculture contaminent significativement l'environnement. Ces dernières années, de nombreux pesticides ont fait l'objet d'interdiction ou de réévaluation. Face à ce marché en continuelle évolution, les études scientifiques passées ne sont pas toujours représentatives de l'état actuel de la pollution par les produits phytosanitaires. Néanmoins, elles soulignent clairement la présence de pesticides et de leurs produits de dégradation dans tous les compartiments de l'environnement. Toutes ces molécules imprègnent les sols, contaminent les aliments, affectent la biodiversité et la santé de l'homme. Elles agissent aussi indirectement sur notre environnement à partir des vecteurs de dispersion que sont l'air et l'eau.

La contamination dans et à travers l'air, est très importante dans le cas des traitements aériens, qui sont caractérisés par leur grande extension et par la petite dimension de la particule d'aérosol. Des effets semblables ou plus atténués sont observés dans le cas des traitements par un ultra bas volume, bas volume et même dans la pulvérisation. En effet plus la dimension de la particule ou de la goutte est petit, plus elle persiste dans l'air et peut encore être transporté plus loin. La contamination de l'air par les traitements aériens peut affecter la santé humaine, la phytotoxicité des cultures par l'usage des herbicides et dans la faune ornithologique. En plus, la possibilité que les particules les plus légères se déplacent à des régions distantes du point du traitement explique la présence des pesticides dans des endroits qui n'ont jamais été traités [20-21]. La contamination des eaux a deux origines : la première

est directe et provient de l'usage des pesticides consacré à l'Hygiène publique (pour lutter contre les larves des moustiques dans les puits et lacs). L'autre, indirecte, est issue du transport des contaminants qui peuvent se retrouver à des concentrations très élevées dans les rivières et lacs, même loin du point d'application. Elle peut impacter la faune et les êtres humains qui consomment l'eau contaminée [22-24].

La contamination du sol est due à des traitements spécifiques (insecticides du sol désinfectant et spécialement les herbicides) et également à des contaminations qui viennent des traitements lorsqu'une partie de la matière active se dépose sur le sol ou par un lessivage des particules déposées sur les plantes par la pluie. Cette contamination présente des aspects importants [25]. La contamination du sol peut affecter les micro-organismes comme ceux qui agissent en faveur de la dégradation des substances organiques.

La persistance des pesticides dans le sol dépend de leur lipophilité, de la minéralogie du sol et de son contenu en matière organique. En général, les sols argileux qui contiennent des concentrations élevées en matière organique, favorisent l'interaction des pesticides avec le sol. Les plus grands risques se présentent dans l'application des dérivés chlorés qui sont difficiles à éliminer, raison pour laquelle ils sont toujours impliqués dans le problème de résidu, accumulation et contamination en général [26]. En fait, ces risques ont conduit à exclure et limiter l'usage de ces produits par plusieurs pays.

## **II.2. Toxicité des pesticides**

Les études des effets des pesticides sur la santé humaine se concentrent sur deux aspects :

- La toxicité aiguë se manifeste généralement immédiatement ou peu de temps (quelques minutes, heures ou jours) après une exposition unique ou de courte durée à un pesticide.
- La toxicité chronique survient normalement suite à l'absorption répétée pendant plusieurs jours, plusieurs mois et même plusieurs années, de faibles doses de pesticides qui peuvent s'accumuler dans l'organisme. Elle peut être aussi le résultat d'intoxications aiguës répétées.

Les intoxications de grande envergure par des aliments contaminés par des pesticides sont certes rares, mais pas inconnues ; par exemple, aux États-Unis, en 1985, presque 2 000 personnes sont tombées malades après avoir consommé des pastèques contaminées par de l'aldicarbe. De nombreuses intoxications alimentaires moins spectaculaires ne sont pas signalées [27]. L'influence des pesticides sur la santé humaine et l'environnement dépend en

grande partie de la quantité appliquée annuellement dans un pays ou dans une zone, de leurs propriétés toxicologiques et écotoxicologiques et de leur persistance dans le sol et dans l'eau.

### **III. Revue bibliographique relative aux analyses des résidus des pesticides dans les fruits et légumes.**

#### **III.1. Introduction**

La présence éventuelle de pesticides dans l'alimentation est l'un des sujets qui préoccupe de plus en plus le consommateur. En effet, un grand nombre d'études attestent de la présence de pesticides dans l'organisme humain. Par exemple, une étude réalisée en 1999 aux Etats Unis a permis de mettre en évidence la présence de résidus organophosphorés dans les urines. Toutes les personnes testées présentaient des traces dans leur organisme [28]. Une étude en 1998 en Australie a mis en évidence la transmission de résidus de pesticides (et d'autres polluants) de la mère à l'enfant pendant la grossesse. Cette étude a détecté la présence de 1 à 6 pesticides chez l'enfant avec une moyenne de 3 pesticides [29].

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. 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 Unies sur l'Alimentation et l'Agriculture et ses organismes auxiliaires chargés de cet objectif. Depuis leur création en 1963 par les deux organisations des Nations unies, la FAO et l'OMS, la Commission du Codex Alimentarius (Codex Alimentarius signifie « code alimentaire » en latin) et ses comités subsidiaires accordent la priorité absolue à la protection et aux intérêts des consommateurs dans la formulation des normes alimentaires. Un de ces comités du Codex travaille uniquement sur les résidus de pesticides dans les aliments [25]. Le Comité du Codex sur les résidus de pesticides se réunit une fois par an, en général à La Haye, pour fixer et réviser les LMR pour certains pesticides. Les décisions sont basées sur les travaux d'un comité d'experts techniques de la FAO et de l'OMS, le JMPR (Joint Meeting Pesticide Residue); Ce comité étudie les résultats des études toxicologiques, les données sur les résidus et les schémas d'utilisation. Les membres du JMPR sont des toxicologues et des chimistes spécialistes des résidus. Plus de 2500 de LMR couvrant 195 principes actifs sont actuellement agréées. Il n'existe pas de normes pour toutes les cultures, ou pour tous les pesticides, car

certains pesticides ne sont pas utilisés sur les aliments ou ne laissent pas de résidus. C'est le cas, par exemple, quand ils sont utilisés pour éliminer les adventices avant la plantation [25,26]. Les consommateurs auparavant se préoccupaient uniquement des aspects «visibles» (poids non conforme, étiquetage mensonger 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 et les additifs alimentaires. En France par exemple, troisième consommateur mondial de pesticides (en tonnages), une enquête, révèle que plus de 50% des fruits et légumes contenaient des résidus de pesticides dont 6,5% contaminés à un niveau supérieur aux LMR. En Europe ces chiffres sont en moyenne de 46 % et 5,6% respectivement [27].

En 1996, les laboratoires de la Direction Général de la Concurrence et de la Répression des Fraudes de la France (D. G. C. C. R. F) [30] ont effectué 3629 analyses pour la recherche des résidus des pesticides sur les fruits. Ils ont relevé 219 infractions, soit un taux de non conformité de 6,8%. 123 procès-verbaux dont 81 en 1995 ont été transmis à l'autorité judiciaire.

### **III.2. Analyses des résidus des pesticides dans les fruits et légumes**

Frank et al [31] 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 carbaryl et la permethrine. La teneur de ces matières actives est de l'ordre de 0,1 ppm.

En 2004, Zine [32] a rapporté que d'après les résultats d'analyse des résidus de pesticides dans les échantillons de fruits de tomate, l'Endosulfan, le Procymidone et le Deltaméthrine étaient les matières actives les plus détectables. Sur les 66 échantillons analysés, il y a présence d'Endosulfan (77%), de procymidone (70%), du Cyperméthrine (61%), du Deltaméthrine (53%), du Chlorothalonil (26%), du Dicofol (14%) et de l'Iprodione, du Bifenthrine et du Lambda-cyhalothrine (6%) à des doses détectables par la méthode analytique. Mais les valeurs des résidus décelées étaient inférieures aux LMR des pays de l'UE.

Au niveau du Maroc, pour faire face à l'invasion acridienne, différents pesticides ont été utilisés entre 1987 et 1988. Il s'agit notamment du Malathion, du Dichlorvos, du

Fénitrothion et du Fenthion. Des prélèvements sur la végétation ont été effectués par le Ministère de la Santé Publique et par les laboratoires de l'Office Nationale d'Eau Potable (O.N.E.P) [33]. Les analyses ont été effectuées sur dix échantillons de blé. Les résultats obtenus montrent que parmi ces dix prélèvements, trois présentent une teneur du Malathion comprise entre 0,14 et 0,28 ppm. Un seul prélèvement renferme 0,73 ppm en Fénitrothion. Notons, cependant, que ces valeurs restent inférieures à la limite maximale des résidus des pesticides selon UE [34].

Les analyses des résidus des pesticides effectuées sur 157 échantillons de fruits et légumes par le Laboratoire Cantonal de Genève en 2000 [35], révèlent la présence des teneurs en Chlorpyrifos ethyl et en Methidathion de l'ordre de 0,05 ppm et 0,20 ppm respectivement.

### **III.3. Dégradation des pesticides sur fruits et légumes.**

La vitesse de dégradation des résidus des pesticides sur les fruits d'agrumes a été largement étudiée par Dimetrios et al [36]. Ils ont montré que sur les fruits de clémentine traités par le Malathion à raison de 750 g/ha et le fenitrothion avec une dose de 350 g/ha, les délais de carence sont de l'ordre de 8 jours pour le malathion et de 15 jours pour le fenitrothion.

Sendra et al [37] ont consacré leurs travaux à l'étude de la cinétique de dégradation du carbophenothion et du phenthoate sur la variété de navel. Les résultats obtenus montrent que la dégradation est très importante durant la première semaine suivant l'application. Le taux de résidus devient plus persistant par la suite. Le même résultat a été obtenu par Decamargo et al [38].

Les travaux de Zwick et al [39] concernent la dégradation du diméthoate sur cerises après l'application des doses allant de 1,34 à 2,75 kg/ha. Ils ont montré que la totalité de résidus ne dépassent pas 2 ppm après 8 jours de l'application et qu'à la récolte du 28 à 35 jours du traitement, seules quelques traces du diméthoate persistent. Cependant, Neil [40] a montré que la dégradation du diméthoate sur cerises se fait de façon plus lente que celle des autres insecticides tels que le diazinon et le carbaryl.

Awasthi [41] a montré que la persistance de trois pyréthriinoïdes de synthèse (cyperméthrine, fenvalérate et déltaméthrine) sur le poivron doux est de 15 à 21 jours.

Jacob et Verma [42] ont trouvé que le taux de résidu du malathion sur choux fleur est

de 8,24 ppm.

Berbert [43], en travaillant sur le cacao, a montré qu'après application du malathion sur gousses de cacao à deux doses (300 et 600 g de matière active/ha), les taux de résidus obtenus 1 jour après l'application sont respectivement égales à 0,20 ppm et 0,55 ppm.

Djaneye-Boundjou et al. [44] ont détecté des résidus de pesticides organochlorés à des concentrations variables dans des échantillons de légumes cultivés dans le périmètre maraîcher de Lomé et dans des échantillons de céréales prélevés sur les différents marchés de Lomé.

La recherche des résidus de pesticides dans les céréales, les légumes et les légumineuses au Togo par le Service de Protection des Végétaux en collaboration avec la Coopération technique Allemande entre 1976 et 1978 [45] a révélé une contamination de ces produits vivriers par les composés organochlorés.

Des études réalisées au Nigeria [46], au Ghana [47], au Sénégal et en Gambie [48] ont révélé des contaminations de tubercules, fruits et légumes par divers résidus de pesticides.

#### **IV. 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/PNUE 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 [49-51]. La majorité des hommes exposés aux pesticides ont une concentration spermatique bien au-dessous de la limite considérée normale pour les hommes fertiles [52-53]. 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 [54].

Des études concluent que l'exposition à l'endrine et au DDT favoriserait le développement de tumeurs mammaires [55-57]. 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 [58]. Les pesticides organochlorés comme DDT, chlordane, dieldrine, endosulfan heptachlore, dicofol, hexachlorobenzène, lindane, methoxychlor ont des effets perturbants sur les fonctions reproductrices et le système endocrinien [59]. Les organochlorés possédant des propriétés oestrogéniques induisent la prolifération cellulaire et augmentent de ce fait le risque de cancer du sein [60]. Les pesticides chimiques comme le méthoxychlor et le DDT dont l'action est similaire à celle des hormones oestrogène et androgène peuvent conduire à des malformations urogénitales ou à un pseudohermaphrodisme morphologique [61]. Norström et al. [62] 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 [63].

## **V. Programme de contrôle et de surveillance des résidus des pesticides dans les produits frais.**

Dans le but de garder la salubrité et l'innocuité des aliments en restant à des niveaux de résidus de pesticides inférieurs aux LMR fixées par la législation, certains pays ont adopté un système de contrôle et de surveillance de résidus de pesticides répondant aux exigences du consommateur et en fonction du marché de destination [64].

### **V.1. Programme de contrôle en Europe**

En vue d'assurer la libre circulation des marchandises contenant des résidus de pesticides dans l'ensemble de ses états membres, la sécurité alimentaire en matière de résidus de pesticides et le respect de l'environnement, l'Union Européenne (UE) a mis en place des directives qui fixent les teneurs maximales admissibles en résidus de pesticides. Le respect de l'application de ces textes législatifs fait l'objet de contrôles qui s'exercent à la fois sur les fruits et légumes produits dans la communauté ou importés des pays tiers. [65]. L'approbation

et l'utilisation des pesticides sont contrôlées par la directive 91/414/EEC du Conseil de l'U.E, qui concerne la mise sur le marché des produits phytosanitaires. Les pesticides subissent des tests rigoureux avant que leur enregistrement ne soit accepté par les autorités européennes ou nationales. Les études portant sur les pesticides doivent prouver que le produit, aux doses utilisées :

- Montre une utilité réelle et agira dans cette intention ;
- N'exerce pas d'effet secondaire négatif chez l'homme, soit durant son utilisation à la ferme, soit via ses résidus dans l'aliment ;
- N'entraîne pas d'effets négatifs sur l'environnement ;

Des mesures complémentaires protègent les consommateurs des effets toxiques.

Elles prévoient des limites maximales de résidus (LMR) dans les produits alimentaires pour des pesticides particuliers. Trois Directives en définissent le cadre légal :

- La directive 86/362/EEC, qui fixe les LMR sur et dans les céréales ;
- La directive 86/363/EEC, qui fixe les LMR sur et dans les aliments d'origine animale (principalement la viande, le lait et leurs dérivés) ;
- La directive 90/642/EEC, qui fixe les LMR sur et dans les certains aliments d'origine végétale, incluant des fruits et légumes. Pour les fruits et légumes, la directive 79/700/ECC établit aussi des méthodes d'échantillonnage pour le contrôle des résidus de pesticides.

Ces règlements sont appliqués dans tous les Etats membre de l'U.E et des révisions régulières de la situation sont réalisées pour améliorer la coordination et la qualité des contrôles sur les résidus de pesticides dans l'alimentation [66].

Ainsi un ensemble des lois régit les teneurs maximales de résidus de pesticides dans les produits agricoles. Les dispositions contenues dans ces lois concernent :

- La fixation des teneurs maximales pour les résidus de pesticides sur et dans les céréales, les denrées alimentaires d'origine animale et certains produits d'origine végétale, y compris les fruits et légumes.
- Le principe de la circulation des produits phytopharmaceutiques.
- L'accréditation des laboratoires effectuant des analyses officielles pour les résidus de pesticides.
- L'établissement d'un programme communautaire de contrôle.

La Directive 89/397/CCE du 14 juin 1989 relative au contrôle officiel des denrées alimentaires prévoit le contrôle par sondage selon un programme de vérification fixant la fréquence des contrôles pour une période donnée [66]. Elle établit les principes généraux relatifs à l'exercice du contrôle officiel des denrées alimentaires, y compris les inspections qui

incombent aux autorités compétentes des Etats membres. Elle spécifie également que la Commission adresse chaque année aux Etats membres une recommandation relative à un programme coordonné de contrôles pour l'année suivante [67].

Le contrôle consiste en :

- Un prélèvement d'échantillon d'analyse.
- Un examen du matériel scriptural et documentaire
- Un examen des systèmes de vérification éventuellement mis en place par l'entreprise et des résultats qui en découlent.

Les prélèvements des échantillons sont réalisés selon les dispositions harmonisées 79/700 du 24 juillet 1979. Les analyses sont effectuées par des laboratoires officiels selon des méthodes harmonisées [66].

Les états membres communiquent à la commission, avant le premier Août de chaque année, un rapport sur les contrôles effectués pendant l'année écoulée (Directive 90/642) en précisant :

- Les critères qui ont présidé à l'élaboration de ces programmes
- Le nombre et la nature des contrôles effectués,
- Le nombre et la nature des infractions relevées.
- 

## **V.2. Programme de contrôle aux USA**

Le contrôle de la Food and Drug Administration (FDA) est effectué selon un programme préétabli et exécuté par ses agents. Pour les produits importés, les échantillons sont prélevés au point d'entrée. En cas d'information, les prélèvements programmés sont délaissés, et l'accent est mis sur le produit incriminé par l'infraction. Avant le débarquement d'un produit importé, un formulaire portant tout les renseignements relatifs à ce produit, arrive au bureau du responsable des opérations d'importation. Selon la nature du produit importé et le programme préétabli, on définit la taille de l'échantillon à prélever pour le contrôle de l'analyse au laboratoire. [68]. Les opérations de contrôle et les observations qui les accompagnent sont systématiquement saisies sur des états informatiques, tant au niveau du bureau central de FDA, chargé des programmes sur le terrain, qu'au niveau des points d'entrée du territoire national. La FDA utilise des méthodes d'analyse multi-résidus capables de déterminer en même temps près de 400 pesticides. Dans certains cas, la FDA utilisera des

méthodes d'analyse individuelles ou sélectives pour examiner spécifiquement un pesticide individuel ou un petit nombre de pesticides ayant des propriétés chimiques semblables et qui normalement ne sont pas détectées à l'aide de méthodes multi-résidus [69].

### **V.3. Programme de contrôle au Canada**

L'Agence Canadienne d'Inspection des Aliments (ACIA) a mis en place un programme de détection des résidus chimiques dans les produits agricoles. Des modifications viennent d'être apportées à ce programme afin d'éviter tout malentendu dans l'éventualité où les produits importés soient soumis à une enquête approfondie suite à l'analyse d'un échantillon non conforme.

Les dispositions du programme de détection des résidus chimiques sont les mêmes pour tous les pays et les produits. Des échantillons sont prélevés sur les marchandises provenant de tous les pays. Les contrevenants subissent le même traitement quelque soit le pays d'origine ou le produit.

La Loi sur les Produits Agricoles (LPA) et la Loi sur les Aliments et Drogues (LAD) contribuent ainsi à protéger les fruits et légumes produits au Canada ou importés au pays [70].

Le contrôle des résidus de pesticides dans les fruits et légumes frais se passe en 3 phases qui sont l'enquête, la surveillance et la conformité.

L'enquête a pour objectif de recueillir l'information générale sur la présence de résidus de pesticides sur un échantillon prédéfini. Ce programme sert à détecter les limites Maximales des Résidus conformément à la loi sur les aliments et ses règlements, à cerner les tendances concernant les résidus, à assurer le respect des engagements internationaux, et à déterminer les problèmes potentiels aux fins des activités de surveillance.

Les activités de surveillance permettent d'assurer le suivi des problèmes présentant un risque élevé potentiel pour la santé qui ont été décelés lors de la phase d'enquête.

Si les résultats d'analyse présentent un niveau de résidu supérieur à la norme canadienne, le produit est inscrit dans la liste de surveillance qui informe les inspecteurs de l'ACIA de procéder à un deuxième échantillonnage.

Si les résultats montrent encore une non-conformité, le produit doit être mis sur la liste de conformité et il n'est pas autorisé à entrer ni à être commercialisés au Canada à moins d'avoir été analysé par un laboratoire reconnu par l'ACIA. Dès qu'un produit est déclaré à la

phase de conformité, il est soumis à une surveillance particulière pendant une période variant de 3 à 5 ans [71].

#### **V.4. Programme de contrôle au Maroc**

Le contrôle des résidus de pesticides dans les denrées alimentaires s'effectue au niveau des produits importés et exportés.

##### ***V.4.1. Produits importés***

Systématiquement des échantillons sont prélevés dans les différents ports du Royaume, principalement à Casablanca et à Tanger pour le contrôle des résidus. Les résidus sont analysés par des méthodes analytiques officielles dans le Laboratoire Officiel d'Analyse et de Recherches Chimiques (L.O.A.R.C). Les produits qui présentent un excès par rapport aux limites de résidus ne sont pas autorisés d'être commercialisés.

Vu l'absence des L.M.R nationales, l'application d'un contrôle rigoureux dans les produits domestiques demeure difficile [72].

##### ***V.4.2. Produits exportés***

Il concerne essentiellement les tomates, agrumes et autres fruits et légumes. Les échantillons sont prélevés dans des stations de conditionnement par les inspecteurs de l'Etablissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations (EACCE). En 2005 - 2006, plus de 2085 échantillons de fruits et légumes ont été analysés dans ces laboratoires. Les résultats ont montré que les résidus de pesticides dans 1,39% des échantillons d'agrumes, 4,83% d'autres fruits et légumes et 11,5% des plants de menthe dépassaient les niveaux autorisés pour l'exportation [73]. L'expérience marocaine présente encore des lacunes en termes de surveillance car le programme de surveillance des fruits et légumes au champ, qui est du sort des agents de la direction de protection des végétaux du contrôle technique et de la répression des fraudes (D.P.V.C.T.R.F), n'est pas encore systématique. Le programme n'a pas les mêmes effets que les analyses effectuées sur les échantillons prélevés au niveau des stations de conditionnement et du dossier historique qui responsabilise les stations et les producteurs qui y sont affiliées mettant en jeu leur image marquent.

## VI. Réglementation concernant les résidus de pesticides

Dans le but d'assurer de bonnes pratiques dans le commerce des denrées alimentaires et protéger la santé des consommateurs, des normes de qualité et d'innocuité applicables aux aliments ont été définies au plan international par la FAO et l'OMS et au niveau national par plusieurs pays.

### VI.1. Niveau international

La législation internationale se préoccupe des substances chimiques incluant les pesticides dont l'utilisation est (ou était) très répandue et qui sont devenus préoccupants d'un point de vue sanitaire et environnemental. Ces composés sont à présent connus sous l'appellation de **Polluants Organiques Persistants** (POPs). Les POPs sont définis à partir du Protocole d'Aarhus [74] :

- de leur toxicité élevée,
- de leur longue persistance dans l'environnement,
- de leur possible bioaccumulation,
- de leur transport sur de longues distances pouvant entraîner un dépôt éloigné des lieux d'émission,
- de leur conséquence potentiellement néfaste sur la santé et l'environnement.

Compte tenu de leurs caractéristiques, la gestion des risques liés à ces substances appelle une réponse globale au niveau mondial. Par conséquent, deux textes internationaux concernent ces composés :

La **Convention de Stockholm**, signée en mai 2001 et entrée en vigueur le 17 mai 2004, dresse une liste de douze POPs dont neuf pesticides : huit insecticides (Aldrine, Chlordane, DDT, Dieldrine, Endrine, Heptachlore, Mirex, Toxaphène) et un fongicide (Hexachlorobenzène ou HCB). En 2005, deux insecticides (Chlordécone et Lindane) ont été proposés en vue d'une inscription à la convention [75]. D'après cette convention, pour être référé comme POP, une preuve doit être apportée de sa persistance dans l'environnement, traduite par une période de demi-vie supérieure à deux mois dans l'eau et à six mois dans le sol et les sédiments. De même, son potentiel de propagation longue distance est défini, entre autre, par un temps de demi-vie supérieur à deux jours dans l'atmosphère.

Le **Protocole d'Aarhus**, signé en juin 1998 et entré en vigueur le 23 octobre 2003, est relatif aux Pollutions Transfrontalières Longue Distance. Les seize polluants visés par ce

protocole sont les douze POPs de la Convention de Stockholm, ainsi que quatre autres molécules dont deux insecticides (Chlordécone et Lindane). L'inscription au protocole de l'insecticide Dicofol est en cours d'étude. L'objectif est de contrôler et réduire les émissions dans l'environnement de ces substances ainsi que celles de leurs sous-produits afin d'aboutir à une élimination définitive. A noter que tous les pesticides cités précédemment font l'objet d'une interdiction d'utilisation au niveau européen [76].

## VI.2. Niveau européen

L'utilisation des produits phytosanitaires et les conditions de leur utilisation sont soumises à des règles de plus en plus draconiennes. Selon la législation européenne, les substances actives ayant une action « pesticide » sont définies comme produits phytopharmaceutiques et/ou biocides. Ainsi une même molécule pouvant dépendre des deux textes.

- L'autorisation de mise sur le marché des **produits phytopharmaceutiques** est encadré par la Directive 91/414/CEE. Mise en application en 1993, cette directive est en cours de révision. Les objectifs de cette révision sont : renforcer la protection de la santé humaine et de l'environnement, harmoniser la disponibilité des produits phytopharmaceutiques au sein des différents états membres, mise à jour des procédures. Cette proposition de règlement, qui fait suite à 2 années de négociation entre la Commission et les Etats membres, a été examinée par le Parlement européen en janvier 2009. et devrait être mise en application début 2011.
- Les **biocides** sont régis par la directive communautaire 98/8/CE, l'entrée en vigueur de la directive est le 14 mai 2000. Elle vise à encadrer la mise sur le marché des produits biocides et d'harmoniser la réglementation des Etats membres de l'Union européenne, jusqu'alors très inégale sur l'utilisation de ces produits, et de garantir l'unicité du marché. L'objectif de la réglementation est de garantir un niveau de sécurité et de protection de la santé humaine, animale et de l'environnement, en autorisant la commercialisation des produits biocides efficaces présentant des risques acceptables sur les différents compartiments de l'environnement. La mise en œuvre de cette réglementation comprend un programme de révision (des anciennes molécules homologuées) ou d'évaluation (des nouvelles molécules soumises) de toutes les substances actives entrant dans la composition de ces pesticides au sein de l'Union européenne. Ces évaluation se feront sur la base de dossiers respectant les exigences

de la directive 98/8/CE, fournis par les demandeurs, qui contiennent les données requises des annexes IIA et IIIA (concernant les substances actives) ; IIB et IIIB (concernant les produits) de la directive, reprises dans les annexes de l'arrêté du 19 mai 2004. L'examen du dossier final d'un produit biocide permettra d'aboutir ou non à leur inscription sur une liste positive européenne, pour ensuite soumettre les produits qui les composent à des autorisations de mise sur le marché nationales avec des exigences communes au niveau européen. Une procédure de reconnaissance d'une autorisation délivrée par un autre État membre est également prévue. Récemment, le 15 septembre 2008, et dont le but de rationaliser et de simplifier l'homologation des produits phytopharmaceutiques, le Conseil de l'Union européenne a validé une position commune en vue de l'adoption d'un nouveau règlement sur la mise sur le marché des pesticides [77] qui viendra à terme abroger la Directive CEE n°91/414.

### **VI.3. Législation dans le secteur des pesticides au Maroc**

Le Maroc adhère aux accords internationaux sur les pesticides notamment le Code de conduite de la FAO. Ainsi, les recommandations de la FAO et de l'OMS en matière d'utilisation de produits phytosanitaires peuvent être considérées comme étant davantage observées au Maroc. Le Maroc ne dispose pas d'une réglementation nationale qui permet de connaître les LMR des pesticides autorisés dans les produits végétaux destinés à la consommation après traitement par des produits phytosanitaires même si les dossiers d'homologations contiennent, en principe, l'ensemble des données relatives à cet effet. Cet aspect est plus préoccupant pour les produits végétaux destinés au consommateur à l'intérieur du pays [78]. Par contre, les produits destinés à l'export sont soumis aux impératifs des réglementations des pays importateurs, en particulier les pays de l'UE. Ils ne sont acceptés sur ces marchés que s'ils répondent parfaitement aux exigences en matière de LMR [79].

## **VII. Principes d'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes.**

Les pesticides sont présents dans les différents milieux terrestres et aquatiques à des concentrations très faibles de l'ordre de quelques nano grammes ou micro grammes par kilogramme ( $\text{ng.kg}^{-1}$  ou  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) ou par litre ( $\text{ng.L}^{-1}$  ou  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) [47, 80]. Diverses méthodes permettent de les doser dans les sols, les eaux, les sédiments et les denrées alimentaires. Les

risques d'exposition aux résidus de pesticides par voie orale ont amené des organisations internationales comme l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ainsi que certains pays à définir des limites maximales de résidus (LMR) pour les pesticides homologués et des limites maximales de résidus d'origine étrangère (LMRE) pour les pesticides qui ne sont plus homologués en particulier les pesticides polluants organiques persistants, types organochlorés.

Récemment, l'analyse des résidus de pesticides dans les denrées alimentaires a connu un progrès énorme en raison de la découverte de méthodes analytiques plus sensibles et plus sélectives. Les méthodes analytiques rapportées sont instrumentales, chimiques, biologiques et immunologiques. Elles diffèrent entre elles par leur fiabilité, leur précision, leur aspect pratique et leur coût. Quelque soit la méthode d'analyse utilisée, elle doit être validée : elle doit s'avérer appropriée au problème de résidus considéré, puis être testée pour sa fiabilité et sa justesse.

### **VII.1. Méthodes individuelles et de groupe**

Les méthodes analytiques de dosage des résidus de pesticides peuvent se diviser en deux catégories, les méthodes individuelles et les méthodes multi-résidus.

La Méthode individuelle est consacrée à un pesticide déterminé dans un ou des substrats individualisés. L'analyse y a recours chaque fois que le pesticide est connu par exemple dans le cas de la détermination de la courbe de décroissance d'un produit.

La caractéristique fondamentale des méthodes de groupe est qu'ils devraient être capable de déterminer, d'une manière rapide, sûr, simple, automatisé, non polluant et économique, le plus grand nombre possible des pesticides dans un ample groupe de matrices, à des niveaux de parties par million ou partie par billion [81].

Les méthodes multi résidus les plus utilisées sont principalement celles qui ont été développées pour être appliquées à l'analyse des pesticides dans les aliments d'origine végétale, du fait que ces produits sont ceux qui reçoivent le plus fréquemment des applications directes de pesticides pendant leur production. Ils présentent habituellement des niveaux appréciables de résidus dans le moment de leur récolte et consommation.

## **VII.2. Etapes d'analyse des résidus de pesticides**

Que soit dans le cadre d'une méthode analytique individuelle ou de groupe, l'analyse systématique des résidus de pesticides dans les produits frais passe par une série d'étapes incluant l'échantillonnage, la préparation de l'échantillon, l'extraction du résidu et son analyse.

### ***VII.2.1. Echantillonnage***

La question de l'échantillonnage et de sa représentativité est critique. Prélever et analyser la totalité d'une récolte dans un essai se traduirait sans aucun doute par un résultat représentatif, mais à quel prix ? Il faut pouvoir tirer des conclusions globales avec assez de précision à partir d'une fraction de l'essai. Les modalités de l'échantillonnage en matière de résidus dans les fruits et légumes varient suivant les objectifs recherchés par exemple une conformité à une L.M.R ou établissement d'une L.M.R.

### ***VII.2.2. Préparation de l'échantillon***

Les processus de préparation de l'échantillon a comme objectif d'assurer que la quantité de l'échantillon sélectionné pour analyser est représentatif. Pour cela, plusieurs traitements sont appliqués en fonction de l'hétérogénéité de la matrice ; Ils consistent généralement à couper, peser et homogénéiser l'échantillon en utilisant des mortiers, des mixers, des moulins ou des agitateurs. Dans quelques cas l'homogénéisation est réalisée dans un bain ultrasonique avec l'aide d'un dissolvant ou d'un matériel adsorbant avec l'objectif de désagréger la matrice [82]. La quantité initiale de l'échantillon et la partie de celui-ci sélectionnée pour l'analyse, sont données dans les normatifs européens [83-84] et dans les recommandations de codex Alimentarius [85]. La réduction de la dimension de l'échantillon analytique présente plusieurs avantages, comme l'usage de petite quantité de co-extrait. Des études récentes, ont montré que 2 gramme d'échantillon peuvent être suffisamment représentatifs, si les coupeurs mécaniques utilisés hachent le végétal finement [86].

### ***VII.2.3. Extraction***

L'extraction nécessite l'usage d'un solvant approprié (polaire ou apolaire selon la molécule recherchée) et d'une technique d'extraction adaptée (extraction par solvants organiques, extraction liquide/liquide, extraction super critique, extraction au soxhlet, extraction "ASE : Accelerated Solvent Extraction", etc.). La technique d'extraction doit être aussi spécifique que possible pour permettre d'isoler le plus sélectivement possible les

pesticides sans altérer leur structure. Les solvants simples comme l'hexane, le dichlorométhane ou des mélanges binaires de solvants non polaires et polaires (par exemple hexane + acétone) sont utilisés pour extraire les pesticides des échantillons d'aliments végétaux [87]. Dans le cas de l'acétone et acétonitrile qui sont miscibles dans l'eau, l'agent extractant est vraiment un mélange du solvant organique avec l'eau procédant de l'échantillon, ce qui favorise l'extraction des pesticides les plus polaires [88-90]. L'extraction avec de l'acétate d'éthyle additionné de sulfate de sodium anhydre a été développée à l'origine comme une alternative pour l'extraction des pesticides organophosphorés dans les aliments d'origine végétale. Les méthodes basées sur l'utilisation de l'acétate d'éthyle présentent des avantages comme l'élimination des étapes de la partition, la réduction de l'usage de solvant et la possibilité d'appliquer directement une purification au moyen de la chromatographie [91-94].

Parmi les techniques d'extraction les plus performantes qui sont utilisées dans les analyses de routine on trouve l'extraction assistée par micro-ondes (MAE), l'extraction au moyen d'un fluide à l'état supercritique (SFE), la micro-extraction en phase solide (SPME), La technique d'extraction en phase solide (SPE) et l'extraction au moyen d'un solvant sous pression (PLE) ou extraction accélérée par solvant (ASE). Ces techniques sont efficaces, adaptées aussi pour les méthodes multirésidus, non consommatrices de solvants et moins chères [95-96].

#### ***VII.2.4. Purification***

Les extraits contiennent les pesticides recherchés et d'autres composés qui doivent être éliminés avant l'analyse. L'élimination des interférents, qui est une étape plus ou moins critique selon la nature de l'échantillon et le niveau de concentration recherché, est appelée purification ou simplification de la matrice, lavage de l'échantillon, "clean-up", etc. Les méthodes de purification des extraits les plus répandues sont basées sur l'extraction liquide-solide avec des adsorbants polaires (silice, alumine, silice greffée, florisol).

Les interférents sont éliminés par élution de la colonne avec des mélanges de solvants de force éluant croissante.

Les méthodes de purification couramment utilisées sont la purification par la chromatographie sur colonne, la chromatographie en couche mince et par partage liquide-liquide.

- **Chromatographie sur colonne**

C'est une méthode de séparation des substances en mélange résultant de leur cheminement le long d'une phase fixe par entraînement au moyen d'une phase mobile. Cette technique de séparation dynamique assure au pesticide la récupération d'un volume de rétention (VR) ou un temps de rétention (TR) différent de celui des substances co-extraites à éliminer [97].

- **Chromatographie en couche mince**

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption, du partage ou de l'échange [97]: la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant.

Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont:

- la cuve chromatographique : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- la phase stationnaire : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant est fixée sur une plaque de verre à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris) l'amidon ou un polymère organique.
- l'échantillon : environ un microlitre ( $\mu\text{l}$ ) de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- l'éluant : un solvant pur ou un mélange : il migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon.

On caractérise la migration d'un soluté par le rapport frontal ( $R_f$ ) :

$$R_f = \frac{\text{Distance parcourue par le soluté}}{\text{Distance parcourue par le front du solvant}}$$

- **Technique d'extraction liquide-liquide**

Elles se basent sur les différences de solubilité dans des paires de solvant non miscibles, de l'analyte et des substances co-extraites. Dans l'extraction liquide-liquide le système le plus utilisé est généralement l'eau et un solvant non miscible à l'eau (hexane, dichlorométhane, chloroforme et éther de pétrole).

### **VII.2.5. Détermination expérimentale**

Les extraits une fois purifiés sont le plus souvent analysés par chromatographie pour l'identification des pesticides et la quantification des teneurs.

- **Chromatographie en phase gazeuse**

La chromatographie en phase gazeuse est rapidement devenue l'une des meilleures méthodes analytiques dans le domaine scientifique, autant en recherche que dans le domaine industriel (industrie pharmaceutique, agriculture, environnement, etc.)

Le principe de la séparation par C.P.G. consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile ( $H_2$ ,  $N_2$ , He), qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire.

L'ensemble (solvant et solutés) est entraîné par le gaz vecteur à travers la colonne capillaire. A ce niveau, la résolution du mélange en ses diverses composantes est obtenue par la différence de leur coefficient de partage entre les deux phases.

A la sortie de la colonne, un détecteur met en évidence les produits séparés sous forme de pics caractérisés par leur temps de rétention ( $T_R$ ) et leur aire. Le  $T_R$  d'un composé (temps écoulé entre l'injection et son apparition au détecteur au maximum du pic) et le degré de sélectivité du détecteur constituent les bases d'une analyse qualitative.

La chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur à capture d'électrons était la technique principalement utilisée dans les années 1980 – 1990 pour doser les composés de types organochlorés dans les matrices environnementales. Actuellement, le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse (CPG-MS), spécialement dans le mode de suivi sélectif des ions (SIM), s'est révélé être le détecteur le plus sélectif et le plus sensible pour le dosage et la confirmation simultanés de ces composés organochlorés [98-99]. En définitive, la littérature révèle que les pesticides organochlorés sont des composés non

polaires et qu'il faudrait des solvants simples comme l'hexane, le dichlorométhane ou des mélanges binaires de solvants non polaires et polaires (par exemple hexane + acétone) pour les extraire des échantillons de sol, d'eau, de sédiment, d'aliments végétaux etc. Aussi, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-MS) en mode SIM paraît le détecteur le plus sélectif et le plus sensible pour le dosage et la confirmation simultanés de ces derniers.

- **Chromatographie en phase liquide à haute performance**

Le développement et usage de nouveaux pesticides s'étendent à abandonner les composés persistants comme les pesticides organochlorés, pour se concentrer sur les composés les plus polaires comme le N-méthyl-carbamates. La plupart de ces pesticides sont très polaires, non volatiles et thermolabiles qui ne sont pas faciles à déterminer par CPG. La détection se fait en utilisant des détecteurs tels que l'UV, DAD et FLD

## **VIII. Conclusion**

Ce chapitre indique que les pesticides sont présents dans l'environnement et les denrées alimentaires à des concentrations très faibles que l'analyse instrumentale par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée aux détecteurs spécifiques et sensibles permettent de les doser. Leurs incidences sur la santé humaine vont des atteintes aux systèmes nerveux et immunitaires à l'infertilité. Dans le but de protéger la santé des consommateurs, des normes de qualité et d'innocuité applicables aux aliments ont été définies. Les résidus de pesticides peuvent poser des problèmes de sécurité alimentaire et ainsi de commercialisation de produits agricoles aussi bien au niveau des marchés locaux que pour les exportations où l'absence totale de résidus de substances toxiques peut être exigée. Les normes de contrôle de qualité disponibles pour la plupart des denrées alimentaires au Maroc relèvent de la commission mixte FAO/OMS.

## Référence bibliographique

- [1] Fournier J. **1988**, Chimie des pesticides, Cultures et Techniques, Nantes,.
- [2] FAO/WHO; Codex Alimentarius, Residuos de Plaguicidas en Alimentos, Limites Máximos de Residuos”, Roma, **1998**.
- [3] Woods A. **1984**. Pest Control”, Mc Graw Hill, London,
- [4] Recueil des normes d'agropharmacie, AFNOR, Division; “chimie, eau, techniques agricoles, forêts” Tour Europe, 92080 Paris la défense CEDEX 07, **1983**.
- [5] Cramer H.H. **1967**, Pflanzenschutz-Nachr, 20, 1.
- [6] Kremlin R. **1982**, Plaguicidas modernos y su acción bioquímica”, Ed. Limusa, México,
- [7] Barberá C. **1989**, Pesticidas Agrícolas, Ed. Omega, Barcelona.
- [8] Cheng H.H. **1990**, Pesticides in soil environment. An overview” en “Pesticides in the soil environment: Process, impacts and modelling”, Cheng Ed SSA Inc, Madison, Wisconsin,
- [9] Klassen, **1995**, W. World Food security up to 2010 and the global pesticide situation”, in Ragsdale, N. N. Keorney, P.C. and Plimmer, J.R. (Eds) “Options 2000 Eight International Congress of Pesticide Chemistry”, American Chemical Society, Washington D.C.,
- [10] Pesticide Manual, Pesticide manual, 10th. Ed. London: Crop Protection Publication, British Crop Protection Council, the Royal Society of Chemistry, Londres, **1995**.
- [11] Welling K., Mulder R.; Van Daalen J.J. **1973**, J. Agric. Food Chem, 21, 348.
- [12] Durá Navarro E., Tarazona L., Lacer A. **1989**, Plaguicidas químicos” en “Manual para la utilización de productos fitosanitarios” Consejería de Agricultura y Pesca Generalitat Valenciana, Valencia,.
- [13] Primo Yufera E., Carrasco Dorrien J.M. **1990**, Química Agrícola II “Plaguicidas y Fitorreguladores”, Ed. Alambra, Madrid.
- [14] Willis Geoffrey A. **1993**, Résidus de produits phytosanitaires dans les denrées alimentaires. Phytoma. La défense de culture. N° 446. Janvier.
- [15] Cluzeau S., Paternelle C. **1999**, Index phytosanitaire, Ed. Acta Association de Coordination Technique Agricole, France
- [16] Armand R. **1999**, Guide pour le calcul prévisionnel des quantités des résidus des pesticides apportées par l'alimentation , dépôt légal, D/253715.
- [17] Cluzeau S., Patunelle M. C., Lhoutellier C. **2000**, Index phytosanitaire, Association de coordination Technique Agricole, ACTA, Paris, 644 p.
- [18] Derache R., **1986**, Toxicologie et sécurité des aliments. Techniques et documentation – Lavoisier, Aparia, Paris, 105-126, 299-321
- [19] Kok C. **1998**, Codex Alimentaires .Vol XIII 2ème Ed.FAO/OMS.
- [20] Edwards C. A. **1973**, (Ed.); “Environmental pollution by pesticides”, London.
- [21] Ewen Mc. A. and Stephenson G.R. **1979**, The use and significance of pesticides in the environment, John Wiley and Sons, Chichester.
- [22] Kenedy, M.V. **1978**, Disposal and decontamination of pesticides”, ACS Symposium Series 73.
- [23] Cohen S.Z., 1990, Pesticides in ground water: an overview”, in Huston, D.H. and Roberts, T.R. (Eds.), John Wiley and sons, Chichester.
- [24] Chiron S., Valverde A., Fernandez-Alba A.R., Barceló D. 1995, Journal. Assoc. Off. Anal. Chem, 78, 1346.
- [25] Widianarko K.V. and Van Straalen N.M. 1994 (Eds.) Environmental toxicology in South East Asia, VU University Press, Amsterdam,.
- [26] Bidleman F.F. and Muir D.G.C. 1993, Chemosphere, 27, 1825.
- [27] PAN UK. **1998** . Les résidus de pesticides dans les aliments. Pesticides Action Network UK Note N°8.
- [28] FAO. **2006**, Comprendre le Codex Alimentarius. Programme mixte FAO/OMS sur les normes alimentaires, Rome.
- [29] La Direction Générale de L'Union Européenne, **2005**, Santé et Protection des Consommateurs”. Heath and consumer Voice Bulletin d'information sur la sécurité alimentaire , la santé et la politique consomériste
- [30] Valade L. **1996**, Direction Général de la Concurrence de la Consommation et de la Répression des Fraudes (DGCCRF), Note d'information N°1684 du 21/10/96 Paris France.
- [31] Frank R.J., Braun H.E., Pitblado R. **1991**, J. Food. Prot. 54, 41.
- [32] 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.

- [33] Rapport interne de l'Office Nationale d'Eau Potable et de l'OMS, **2000**
- [34] Centre Français du Commerce Extérieur, Mise à jour Janvier **2001**, Paris France.
- [35] Henry G. Laboratoire de contrôle cantonal de Genève, Bilan des résultats (2000/2001)
- [36] Demitrios G., Iwata A. F., Gunther A. F. **1985**, Pestic. Sci. 16,302
- [37] Sendra J., Escamilla C. J., Santaballa E., Cumat. **1985**, Pestic. Sci. 16, 152.
- [38] Decamargo J. L. G., Bastista G. C., Pompeau J. J. **1984**, Proc. Int.Soc. Citri 1, 467.
- [39] Zwick R. W. **1977**, J. Agric. Food. Chem, 25, 937.
- [40] Neil M. J.D., **1975**, J. Agric. Food. Chem, 23, 780.
- [41] Awasthi M. D. **1990**, Indian Journal of plant Protection, 18, 277.
- [42] Jacob S., Verma S.1990, Indian Journal of Entomology, 51, 377.
- [43] Berbert P. R. F. **1988**, Revista Theobroma, 18, 115.
- [44] Djaneye-Boundjou G., Bawa LM., Boukari Y. **2000**, Microbiologie et Hygiène Alimentaire 12, 42-46.
- [45] Essobiyou T. **1990**. Contribution à l'étude des atteintes à l'environnement liées au développement industriel au Togo. Mémoire du diplôme de Technicien Supérieur de Génie Sanitaire, Ecole des Assistants Médicaux – Université de Lomé. 92 p.
- [46] Adeyeye A., Osibanjo O. **1999**. The Science of the Total Environment, 231, 227-233.
- [47] Ntow WJ. **2001**. Environmental Contamination and Toxicology 40, 557-563.
- [48] Manirakiza P., Akinbamijo O., Covaci A., Pitonzo R., Schepens P. **2003**, Environmental Contamination and Toxicology 44, 171-179.
- [49] Dewailly E., Ayotte P., Bruneau S., Gingras S., Belles-Isles M., Roy R. **2000**. Environmental Health Perspectives 108, 205-211.
- [50] Greenlee A.R., Arbuckle T.E., Chyou P.H. **2003**. Epidemiology. 14(4), 429-436.
- [51] Menegaux F., Baruchel A., Bertrand Y., Lescoeur B., Leverger G., Nelken B., Sommelet D., Hemon D., Clavel J. **2006**, Occupational and Environmental Medicine 63 (2), 131-134.
- [52] Oliva A., Spira A., Multigner L. **2001**, Human Reproduction 16(8), 1768-1776.
- [53] Velez de la Calle J. F., Rachou E., le Martelot M.T., Ducot B., Multigner L., Thonneau P.F. **2001**, Human Reproduction. 16(3), 481-486.
- [54] Baldi I., Lebailly P., Mohammed-Brahim B., Letenneur L., Dartigues J.F., Brochard P. **2003**, American Journal of Epidemiology. 157(5), 409-414.
- [55] Reuber M. D. **1978**, Experimental Cell Biology 46(3), 129-145.
- [56] Scribner J. D., Mottet N. K. **1981**.Carcinogenesis 2(12),1235-1239.
- [57] Robison AK, Sirbasku DA, Stancel GM. **1985**.Toxicology Letters. 27 (1-3),109-113.
- [58] Rupa D.S., Reddy P.P., Reddi O.S. **1991**.Environmental Research, 55,123-128.
- [59] Colborn T., Vom Saal F.S., Soto A.M. **1993**. Environmental Health Perspectives, 101(5),378-384.
- [60] Pike M. C., Spicer D.V., Dahmouh L. **1993**. Epidemiologic Reviews 15:17-35.
- [61] Hodgson E., Levi P. E. **1996**, Environmental Health Perspectives 104 (1), 97-106.
- [62] Nordström M., Hardell L., Lindström G., Wingfors H., Hardell K., Linde A. **2000**, Environmental Health Perspectives ,108, 441-445.
- [63] Vine M. F., Stein L., Weigle K., Schroeder. J., Degnan D., Backer L. **2001**. American Journal of Epidemiology, 153(1),53-63.
- [64]Hormatallah A., et Nasym L. **2000**. Potentiel d'utilisation des pesticides en culture de tomate sous serre. 4ème congres de l'Association Marocaine de Protection des Plantes 18-20 Mai 2000.
- [65] Hormatallah A. **2000**. Problématique des résidus de pesticides dans les produits frais et méthodes d'analyse. Session de formation sur la qualité. IAV Hassan II. Agadir.
- [66] Codex Alimentarius Règlement CE N° 2076/2002 de la Commission du 20 novembre **2002**.
- [67] Recommandation de la Commission du 1er mars 2005 relative à un programme coordonné pour le contrôle officiel des denrées alimentaires. **2005**, Journal officiel de l'Union Européen
- [68] Secrétariat Américain aux produits alimentaires et pharmaceutiques, Centre pour la sécurité alimentaire et la nutrition appliquée **1998**.
- [69]Winter C. K. **2005**. Improving the safety of fresh fruit and vegetables. Edited by Wim Jongen. CRC Press. Washington DC.
- [70] Agence canadienne d'inspection des aliments (ACIA).**2008**. Programme d'échantillonnage pour la détection des résidus chimiques dans les fruits et légumes frais..
- [71] Martin D. **1999**. Pollution, cancer et alimentation, neuf idées reçues passées au crible de la science, la revue de la recherche.
- [72]Dahchour A., Elamrani M.K. **1999**. Monotoring residues of pesticides in crops and environnement: Case of Morocco. International Symposuim. Pesticides in Food in Mediterranean Countries. Cagliari, Italy. April 29-30 Page 99.
- [73] Etablissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations, Document interne **2010**.

- [74] Protocole d'Aarhus sur la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière a longue distance, de 1979, relatif aux polluants organiques persistants, **1998**.
- [75] PNUE, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, **2005**. Proposition concernant le chlordécone et le lindane.
- [76] Règlement européen n°850/2004 du 29 avril **2004**
- [77] Proposition de règlement européen COM/2006/0388
- [78] Rapport d'une mission de l'Office Alimentaire et Vétérinaire (OAV) effectuée au Maroc concernant les contrôles de la présence de pesticides dans les denrées alimentaires d'origine végétale destinées à l'exportation vers l'UE. 21 Novembre 2006. OAV **2006**.
- [79] El Alami Z. **2007**, 5<sup>th</sup> MGPR International Symposium of Pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries. Agadir, Morocco. 21-24 November 2007 Page 21.
- [80] Kishimba M.A., Henry L., Mwevura H., Mmochi A.J., Mihale M., Hellar H. **2004**. Talanta, 64:48-53.
- [81] Lehotay S.J. **2001**, Phytoma-España, 129, 8.
- [82] Ahmed F.E. 2001, Trends in Analytical Chemistry. 20 (11), 649.
- [83] CEE "Directiva 79/700/CEE Relativa a Métodos Comunitarios de Toma de Muestras para el Control de Residuos de Plaguicidas", **1979**.
- [84] CEE "Directiva 85/591/CEE Relativa a la introducción de Métodos de toma de muestras y de Métodos de Análisis Comunitarios para el control de Productos destinados a la Alimentación humana", **1985**.
- [85] FAO/WHO; "Codex Alimentarius Commission CAC/PRG, Guide to Codex Recommendations Concerning Pesticides Residues", Part. 6, Roma, **1984**.
- [86] Egli H.; Bohm, K.H. 7 th Int. Congr. Of Pesticide Chemistry, Hamburg, **1990**.
- [87] Hollan P.T. ; Malcolm, C.P.; "Multiresidue Analysis of Fruits and Vegetables in Emerging Strategies for Pesticide Analysis" in T. Cairns, J. Sherma (Eds.) CRC Press, Boca Raton, Florida, **1992**.
- [88] Walters S.M.; en Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. 15, Zweig G y Sherma J. (Eds.), Academic Press, San Diego, **1986**.
- [89] Steinwandter H., en Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. 17 , Sherma J. (Ed.), Academic Press, San Diego, **1989**.
- [90] Food and Drugs Administration (FDA); Pesticide Analytical Manual, Volume I: Multiresidue Methods, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, USA, **1994**.
- [91] Andersson, A and Palshedden, H., **1991**, Fresenius J. Anal. Chem, 339, 365.
- [92] Valverde A.; Aguilera, A.; Rodríguez, M. y Boulaid, M. **2001**, Phytoma, 129, 36.
- [93] Valverde A., Aguilera A., Rodríguez, M. and Boulaid M. **2002**, J. Chromatogr. A, 943, 101.
- [94] Valverde A., Aguilera A., Rodríguez M., Boulaid M and Soussi-El Begrani, M. **2002**, J. Agric. Food Chem, 50 (25), 7303.
- [95] Montury M. **1999**. SPME for pesticide residues : the recovery. Internatinal Symposium. Pesticides in food in Mediterranean Countries. Cagliari, Italy. April 29-30 Page 57.
- [96] Valverde A., Aguilera A. et Rodriguez M. **1999**. Supercritical fluid extraction in multiresidue analysis of pesticides in foodstuffs. International Symposium. Pesticides in food in Mediterranean Countries. Grand Cagliari, Italy. April 29-30 Page 58
- [97] Rosset R., Caude M., et Jardi A. **1982**. Manuel pratique de chromatographie en phase liquide. Eds MASSON Paris. New York. Barcelone. Milan. Rio de Janiero. 574 pages.
- [98] Mukherjee I., Gopal M. **1996**. Journal of Chromatography A. 754 (1-2), 33-42.
- [99] Singh A. K., Spassova D., White T. **1998**. Journal of Chromatography B, 706(2), 231-44.

## Chapitre II

### Potentialités d'utilisation des pesticides en culture de tomate et de poivron sous serre dans la région du Souss-Massa.

#### I. Introduction

Au sud du Maroc, dans la région de Souss-Massa, la culture de la tomate et du poivron occupe une place très importante dans le contexte socio-économique national.

En effet, la superficie nationale plantée de tomates cultivées sous abris a atteint 4588 ha durant la campagne 2007/2008, produisant près de 693000 tonnes dont 331300 sont exportées principalement vers les pays de l'union Européenne [1]. Les exportations de la région du Souss-Massa dépassent 90% de l'exportation nationale. Sur le plan national, les activités engendrées par ce secteur permettent de satisfaire les besoins alimentaires de la population en matière de la tomate. Sur le plan social, ces activités permettent également de générer l'emploi.

Toutefois, ces cultures sont sujettes à de nombreuses attaques parasitaires par une gamme assez large de ravageurs et de maladies occasionnant des pertes remarquables de rendement. Face à cette situation les producteurs ont recours à une panoplie de méthodes de lutte. La lutte chimique demeure le pilier de toute protection vu sa rapidité d'action et sa facilité de mise en oeuvre.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude. Elle consiste à faire des enquêtes auprès des agriculteurs de la région du Souss-Massa pour diagnostiquer et discuter la gestion des pesticides utilisés en culture de tomate et de poivron sous serre.

#### II. Matériels et méthodes

##### II.1. Description de la région de Souss Massa

La région du Souss Massa se situe au centre géographique du Maroc. Elle comprend la préfecture d'Agadir Ida Outanane, la préfecture Inzegane Ait Melloul, une partie de la province de Chtouka Ait Baha avec une superficie de 4.600 km<sup>2</sup> et une partie de province de Taroudant avec une superficie 7.400 km<sup>2</sup>. Elle est protégée par des barrières naturelles, au Nord par le Haut Atlas, au Sud par l'Anti-Atlas et à l'Est par jonction de ces deux chaînes .A

l'Ouest, elle est limitée par l'océan Atlantique qui influence très favorablement son climat.

La superficie de la zone est répartie comme suit [2] :

Superficie agricole utile	: 230000 ha
Parcours	:390000 ha
Forets	:580000 ha

La région est caractérisée par son climat semi-aride à subdésertique avec un hiver relativement doux et un été chaud et sec. Elle enregistre une pluviométrie irrégulière dans le temps et dans l'espace. La pluviométrie moyenne annuelle est de l'ordre 250 mm, les températures sont modérées avec une moyenne de 19°C.

Concernant la pédologie de la région, les caractéristiques du sol montrent :

- Un sol de texture sableux à sablo-limoneux avec un taux en calcaire de 5 à 10 % et très pauvre en matière organique pour Massa,
- Un sol profond parfois salin et alcalin, de texture limoneuse et argileuse, de bonne capacité de rétention d'eau, un faible taux de calcaire actif moins de 10%, avec un taux moyen de matière organique à Souss.

Le pH de l'eau dans les deux plaines varie de 8 à 8,5. Les ressources en eau d'irrigation sont constituées, en plus de la nappe phréatique de Souss-Massa des :

- Eaux de surface d'Oued Souss et de Massa qui constituent les sources principales d'alimentation en eau superficielle.
- Eaux souterraines qui sont estimées à 38 milliards de m<sup>3</sup> dont 8 milliards de m<sup>3</sup> est économiquement exploitables.

## II.2. Déroulement d'enquête

L'échantillonnage est fait en collaboration avec l'Office Régional de Mise en Valeur Agricole de Souss-Massa (ORMVA/SM) et l'Association des Producteurs des Fruits et Légumes (APEFEL). Le choix des exploitations à enquêter est basé sur la liste des agriculteurs établie et fournie par l'ORMVA/SM. En raison du manque de disponibilité des producteurs, il n'était pas possible de procéder à une méthode d'échantillonnage la plus statistiquement représentative. En effet, le choix des exploitations dans notre enquête a été basé essentiellement sur la réceptivité et la disponibilité des agriculteurs. L'enquête a porté sur 20 exploitations de tomates et 25 fermes de poivrons durant la campagne 2005-2006. Elle est faite sur site en collaboration avec les responsables des stations de conditionnement ou

indirectement par l'intermédiaire des étudiants ingénieurs ou techniciens spécialisés ayant effectués leurs stages dans certains domaines. Le tableau II.1 représente la répartition des exploitations enquêtées sur la tomate et le poivron dans la région de Souss-Massa.

**Tableau II.1** : Répartition des exploitations enquêtées de tomate et poivron dans la région Souss-Massa.

Localisation	khmiss Ait Aamira	Belfaa	Sidi bibi	Inchaden	Biougra	Larbaa Ait Boutayeb	Massa
Nombre d'exploitations de tomate	7	2	3	1	2	2	3
Nombre d'exploitations de poivron	8	4	4	2	3	2	2

Un questionnaire d'enquête a été élaboré et soumis aux agriculteurs choisis (Annexe 1). Il a été conçu de façon à obtenir le maximum d'informations portant sur la protection chimique de la culture de tomate sous serre et sur l'opinion des producteurs concernant la problématique des résidus de pesticides. Le questionnaire fait appel à différents paramètres dans le but de recueillir les informations portant essentiellement sur :

#### **Identification de l'exploitation**

- \* Superficie totale et celle réservée à la culture de tomate ou poivron sous serre,
- \* Nombre de techniciens.

#### **Production de la tomate et du poivron sous serre**

- \* Les différentes variétés utilisées et la destination de la production,
- \* Equipement et installation des traitements phytosanitaires.

#### **Protection de la culture**

- \* Sources d'information sur la protection des cultures,
- \* Types de traitements effectués,
- \* Produits utilisés pour la désinfection du sol,
- \* Traitements adoptés au sein de la pépinière,
- \* Produits utilisés en pleine végétation,
- \* Inventaire des pesticides pourrait engendrer un risque potentiel des résidus.

## **Opinion de l'agriculteur concernant**

- \* La lutte chimique,
- \* La problématique des résidus.

### **III. Résultats et discussion**

#### **III.1. Traçabilité des pesticides**

L'enquête a révélé que toutes les exploitations possèdent des enregistrements et des ordres de traitements phytosanitaires effectués pendant les préparations à la culture et durant le cycle cultural. Tous les traitements phytosanitaires sont bien mentionnés sur un cahier registre qui comprend le nom du produit commercial utilisé, sa matière active, la dose employée, le volume de bouillie par unité de surface, le numéro de la serre à traiter, les maladies et/ou ravageurs ciblés par le traitement, le type de traitement préventif ou curatif, le mode d'application (pulvérisation foliaire, poudrage, badigeonnage ou injection), le matériel utilisé ainsi que la date d'application (Annexe 1).

Pour chaque produit phytosanitaire utilisé, l'exploitation possède une fiche de stock mise à jour et les pièces justificatives à savoir le bon de réception, le bon de retour, le bon de sortie. La vérification de ces stocks se fait d'une manière périodique (Annexe 1).

#### **III.2. Choix des pesticides**

L'incidence économique de la majorité des ravageurs et des maladies est maîtrisée par l'emploi de produits phytosanitaires utilisés en pulvérisation, par poudrage ou par injection. Les clients Européens imposent à leurs producteurs marocains une limitation drastique de l'usage de ces produits.

L'enquête a révélé que le choix des pesticides se fait en fonction des marchés de destination, des standards et référentiels de qualité (Global GAB, Nature's choice...), de la liste des pesticides fourni par la Direction de Protection des Végétaux, de l'expérience acquise au niveau efficacité ainsi que du prix des pesticides. Les quantités achetées des pesticides se font en fonction de la superficie cultivée, du stade de la culture, du degré d'attaque, de la matière active et de son mode d'action systémique ou de contact. La liste des pesticides utilisés, dans les exploitations enquêtées, tient en compte de toute modification de la législation européenne et nationale relative aux produits phytosanitaires.

### **III.3. Stockage des pesticides**

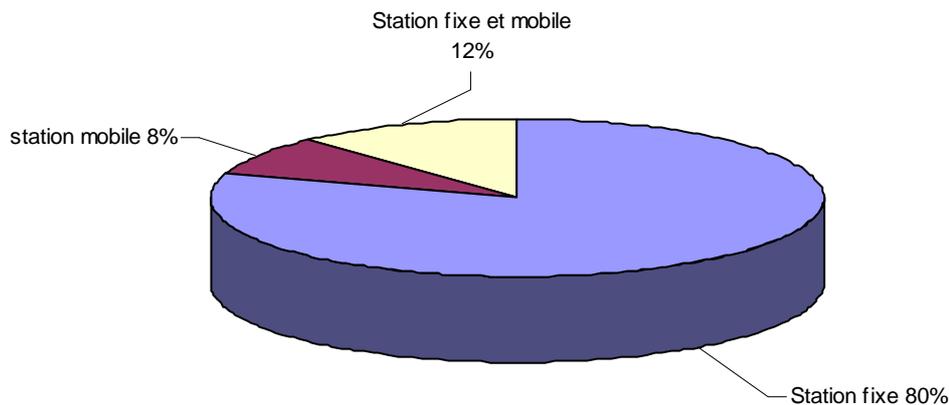
Le stockage des pesticides se fait dans des conditions adéquates dans toutes les exploitations enquêtées. Construit de matériaux résistants au feu (fer, béton armé,..), le local de stockage est un endroit spécialement signalé, suffisamment ventilé pour assurer le dégagement de toute vapeur potentielle. Ce local est bien éclairé pour que les emballages des pesticides soient lisibles, bien protégés et fermés à clé. Pour gérer tout renversement accidentel des pesticides, ce local contient des dispositifs (sable, brosse, pelle, sacs plastiques) pour absorber les quantités renversées des produits.

Les pesticides sont stockés dans leur emballage d'origine, et arrangés de façon à ce que les produits poudreux et granulés soient stockés sur les étagères au dessus des produits liquides, pour éviter les chocs en cas de chute accidentelle des produits phytosanitaires.

### **III.4. Organisation du chantier de travail**

Deux modes d'organisation existent : en poste fixe ou mobile. Le poste fixe est une installation composée d'un ou 2 bacs de 1000 litres, d'une pompe à membranes, d'un réseau de canalisation en circuit fermé et de 2 vannes par serre. Cet équipement permet l'installation de lance de traitement équipée de 100 m de tuyau au niveau de chaque serre. Le poste fixe est muni d'un manomètre pour le contrôle de la pression.

La station mobile est composée d'une citerne tractée de 1000 à 2000 litres de volume, un manomètre et un système de tuyauteries terminé par une lance de pulvérisation. La figure II.1 représente l'importance des techniques d'application préconisées pour la pulvérisation des fruits de tomate et de poivron dans la région de Souss Massa.



**Figure II.1 :** Importance des techniques d'application préconisées pour la pulvérisation

L'analyse de la figure II.1 montre que 80% des exploitations ont un poste fixe de traitement, 8% possèdent un pulvérisateur tracté et 12% optent pour les deux.

Par ailleurs, pour lancer un traitement chimique contre un ennemi donné, 60 % des agriculteurs prennent la décision dès l'apparition de l'ennemi en question, alors que 40 % se base sur le seuil de tolérance.

### III.5. Protection des ouvriers

Dans le but de limiter les risques pour l'applicateur et d'éviter de le soumettre à une exposition contaminatrice aux pesticides, les responsables au niveau des exploitations enquêtées organisent des formations pour les ouvriers surtout ceux manipulant les produits phytosanitaires. Le taux très élevé d'analphabétisme constitue un obstacle énorme devant toute tentative de formation des ouvriers. L'âge élevé et l'instabilité de ces derniers aggravent la situation. Les cadres techniques prennent en considération tous ces problèmes et communiquent verbalement en utilisant la langue parlée par les ouvriers (l'arabe dialectale et le berbère). Des instructions sont écrites en arabe et traduites par des symboles expliquant les mesures à prendre en cas d'accident, d'urgence ou lors de la manipulation des pesticides. Les panneaux décrivant ces instructions sont disponibles dans le magasin de stockage des produits

phytosanitaires et à l'intérieur du secteur d'habitat des ouvriers.

Les ouvriers manipulant ou appliquant les pesticides, au niveau de toutes les exploitations enquêtées, sont équipés de vêtements de protection (lunettes, masque de protection, vêtements imperméables, gants en plastique et bottes en plastique). Cependant, dans 25% de ces exploitations, les ouvriers ne portent pas ces vêtements de protection à chaque traitement. Ceci est dû d'une part au manque de conscience des ouvriers au véritable danger des pesticides et d'autre part à l'inadaptation des vêtements de protection (combinaison trop chaude, bottes lourdes, masque posant un problème de respiration).

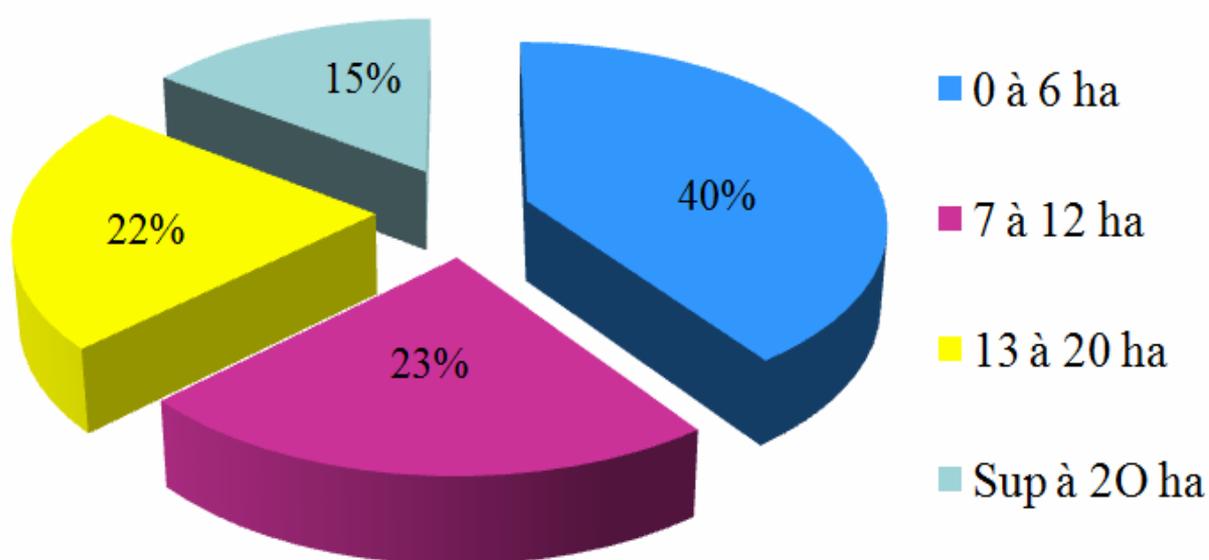
### **III.6. Résidus de pesticides.**

Dans le but d'assurer la sécurité des consommateurs et pour ne pas dépasser les LMR des pays importateurs, 95% des exploitations enquêtées font des analyses de résidus de pesticides. La fréquence de ces analyses est très différente d'une exploitation à une autre. Les analyses sont réalisées au début de chaque récolte à raison de 30%. Ces analyses sont faites au niveau des laboratoires privés ou étatiques de préférence certifiés selon la norme ISO 17025. 90 % de ces analyses se font au Maroc et 10 % se font dans des laboratoires à l'étranger.

### III.7. Gestion des pesticides en culture sous serre de tomate

#### III.7.1. Taille des exploitations de tomate sous serre

La figure II.2 représente la taille des exploitations de la culture de tomate sous serre dans la région Souss-Massa.

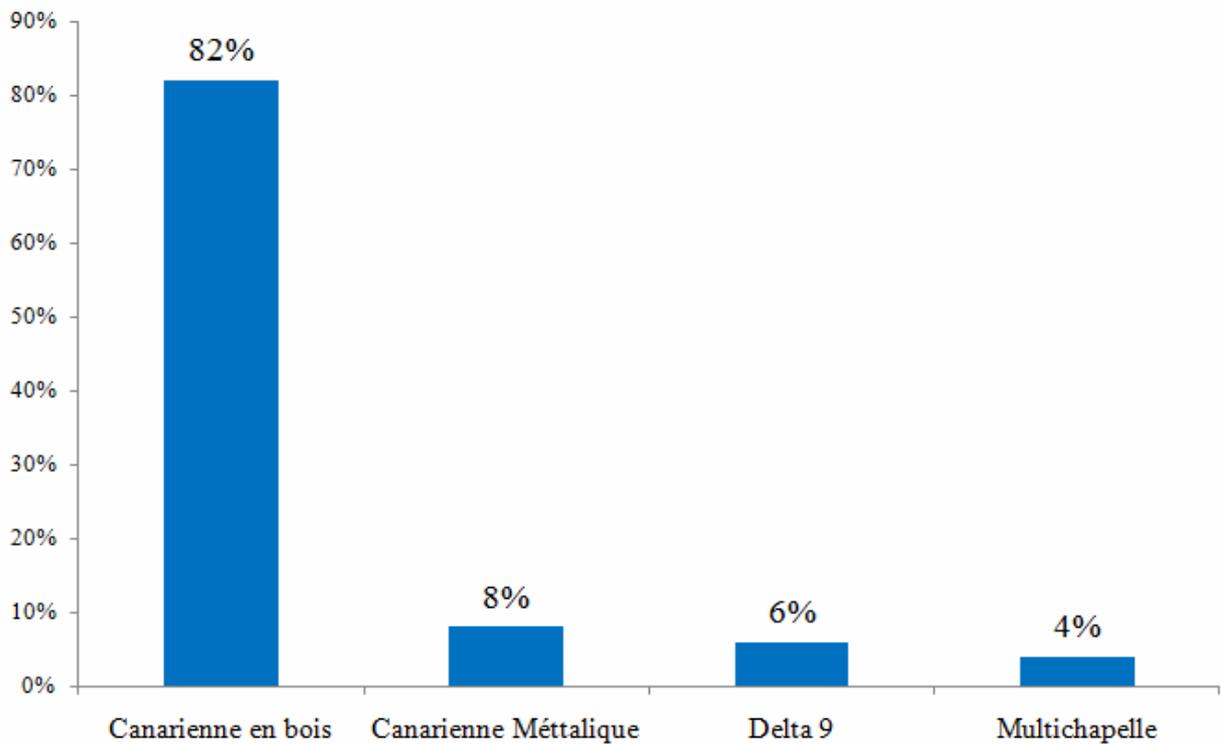


**Figure II.2 :** Taille des exploitations de la culture de tomate sous serre dans la région de Souss-Massa.

On constate que les superficies réservées à la culture de tomate sont dominées par les petites exploitations. En effet, 40% des exploitations ont une superficie qui varie entre 0 à 5 ha, tandis que les superficies qui dépassent 20 ha ne représentent que 15%. Ceci pourrait être expliqué par les lourds investissements que nécessitent les infrastructures et l'équipement des fermes à grandes superficies.

#### III.7.2. Type de serre adopté à la culture de tomate sous serre

La figure II.3 présente les types de serre adoptée à la culture de tomate sous serre dans la région de Souss-Massa.



**Figure II.3:** Type de serre adopté à la culture de tomate dans la région de Souss-Massa.

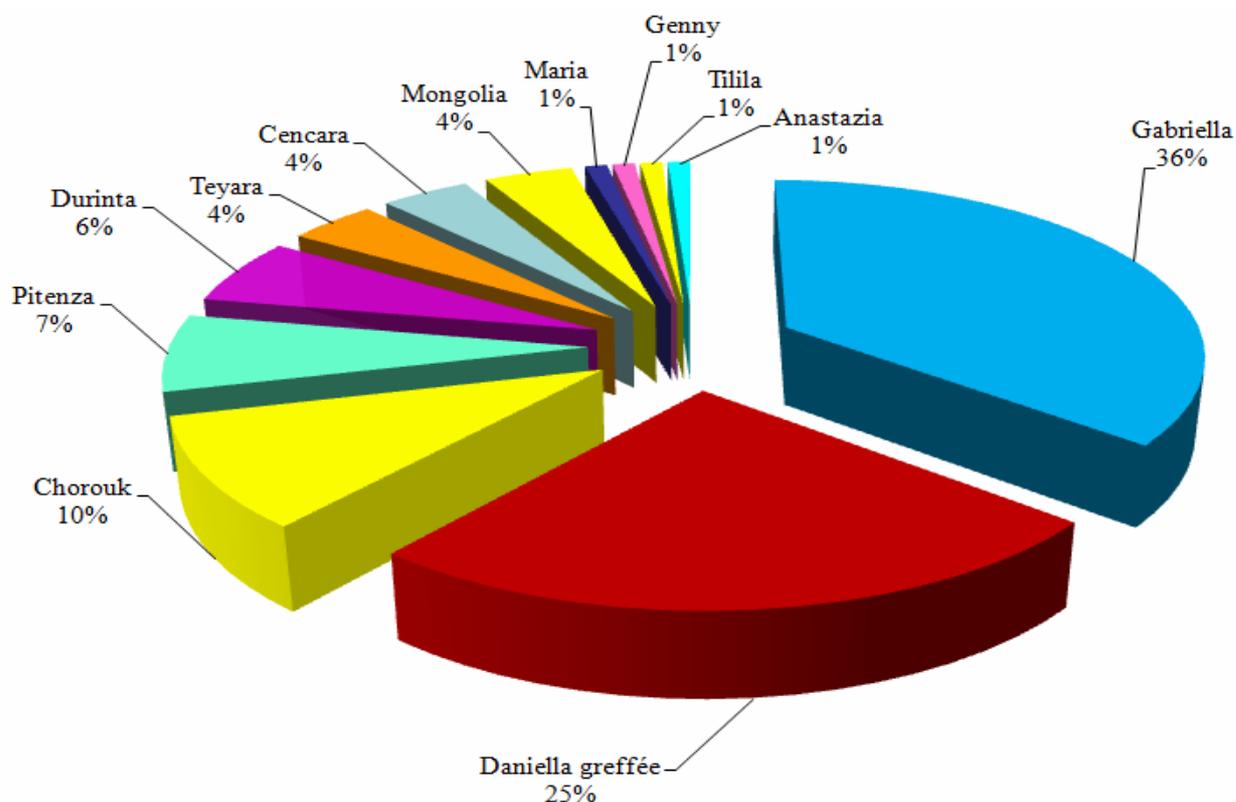
On remarque que 82% des exploitations visitées adoptent le type de serre canarienne en bois, tandis que les autres types de serre ne représentent que 8% pour canarienne métallique, 6% pour la serre type Delta 9 et juste 4% pour la serre de type multichapelle. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la serre canarienne en bois demande moins d'investissement que la serre de type métallique.

### **III.7.3. Variété de tomate**

Etant donné que la région du Souss-Massa est la première région productrice de tomates, plusieurs types de variétés y sont plantés tels que rondes, grappe, cocktail et cerise. Cette large gamme de choix permet au producteur d'exporter la meilleure tomate du point de vue qualité et quantité selon les exigences des marchés destinataires.

La figure II.4 donne les variétés de tomate sous serre utilisées dans la région de Souss-Massa. On remarque que les variétés les plus utilisées restent la Gabriella avec 36%, suivi par Daniella greffée avec 25%. Cette dernière est greffée soit sur le porte greffe beaufort soit sur Heman. Ce sont en effet les deux variétés Gabriella et Daniella qui donnent le plus satisfaction aux producteurs de tomates puisqu'elles assurent un tonnage, un calibre et une

qualité meilleurs. Cependant, on remarque une tendance des agriculteurs à essayer d'autres variétés qui existent sur le marché telle que Chorouk 10%, Pitenza 7% et Durinta 6%.



**Figure II.4:** Variétés de tomate utilisées dans la région de Souss-Massa.

#### **III.7.4. Traitement du sol**

Le traitement du sol s'est avéré une mesure d'une utilité incontestable dans la réussite de la culture de tomate. En effet, 90% des exploitations enquêtées préconisent une désinfection du sol avant la mise en place de la culture, contre 83% rapportée par Benabdi [3].

Le tableau II.2 donne les produits utilisés dans la région de Souss-Massa pour le traitement du sol.

On remarque que 50% des exploitations enquêtées choisissent le Bromure de Méthyle comme moyen de désinfection du sol, contre 25% pour le Métam Sodium. Ce fumigant est utilisé surtout en traitement localisé et s'effectue en soufflant le gaz à chaud dans une gaine perforée qui est disposée entre le sol préalablement humecté et le paillage plastique.

L'application du Métam Sodium est localisée sur la ligne de plantation. Le produit est libéré dans le sol par les goutteurs au dessus du paillage. La durée entre la plantation et le traitement par le Bromure de Méthyle ou le Métam Sodium varie de 10 à 15 jours.

**Tableau II.2 :** Moyens utilisés dans la région de Souss-Massa pour le traitement du sol.

<b>Nom commercial</b>	<b>Matière active</b>	<b><sup>(1)</sup>Taux d'utilisation %</b>
<b>Nemaprore</b>	Métam Sodium	25
<b>Nemasol</b>		
<b>Bromo-o-gaz</b>	Bromure de methyle	50
<b>Shell DD</b>	Dichloropropene	3
<b>Tamaron 400 SL</b>	Methamidophos	3
<b>Vydate</b>	Oxamyl	3
<b>Furadan</b>	Carbofuran	4
<b>Trichoderma</b>	Trichodermine	4
<b>Tagete</b>	/	4
<b>Solarisation</b>	/	4

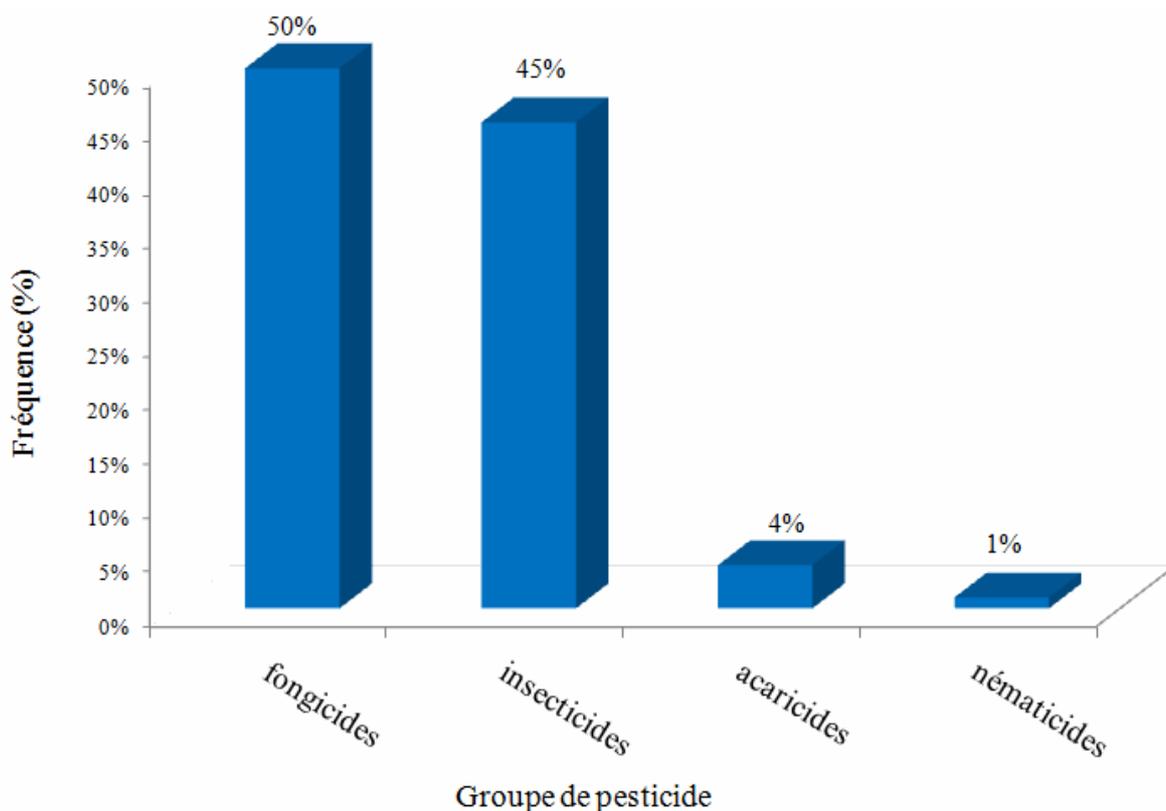
<sup>(1)</sup>Taux d'utilisation % = Nombre d'exploitations utilisant la matière active/ Nombre total des exploitations enquêtées\*100

### ***III.7.5. Traitement en pleine végétation***

La figure II.5 représente les groupes de pesticides dans les traitements de la culture de tomate sous serre.

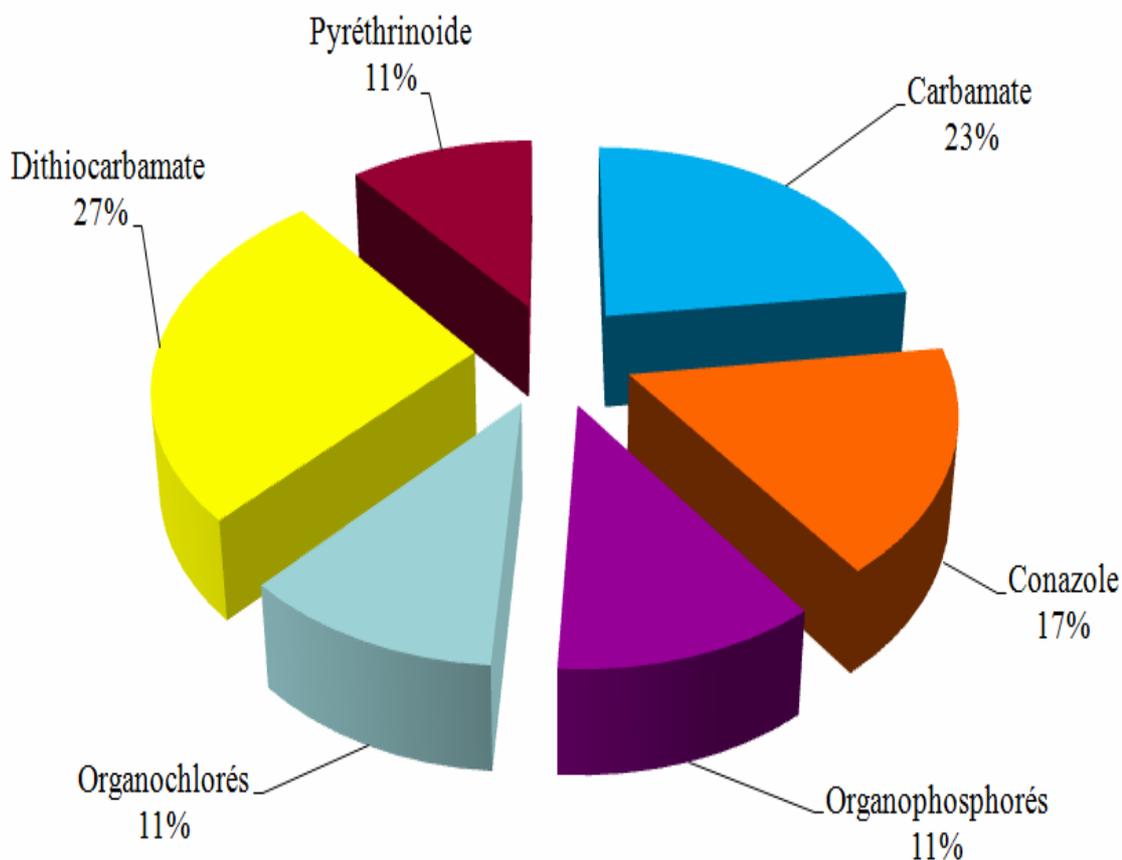
On constate que les traitements fongicides concernent 50% des pesticides employés, suivis des insecticides avec 45%. Les acaricides (4%) et les nématicides (1%) ont une position plus marginale dans ce palmarès.

L'absence d'emploi des herbicides s'explique par l'usage des paillages plastiques qui entrave le développement des adventices. Par contre, les producteurs ont recours au désherbage manuel faisant appel à la main d'œuvre.



**Figure II.5 :** Groupes des pesticides dans les traitements de la culture de tomate sous serre.

La figure II.6 représente la classification chimique des pesticides utilisés sur la culture de tomate sous serre dans la région Souss-Massa. Dans le cadre de cette étude, on dénombre 22 noms commerciaux de pesticides avec 22 matières actives distinctes. Les dithiocarbamates correspondent à la famille chimique de pesticides les plus utilisés avec une proportion de 27%. Viennent ensuite les carbamates avec 23%, les conazoles avec 17% puis les organophosphorés, les organochlorés, les pyrèthrinoides à 11 % pour chaque famille de pesticides.



**Figure II.6:** Classification chimique des pesticides utilisés sur la culture de tomate sous serre dans la région Souss-Massa

- **Traitements fongicides**

La famille chimique des carbamates occupe la première place pour environ 28% des fongicides utilisés. Elle est représentée par 10 substances actives : Benomyl, Carbendazine, le Mancozebe, Manebe, Methylene-thiophanate, Methiram zinc, Propinèbe, Propamocarbe, Thirame et Zineb, ils sont appliqués 2 fois en moyenne par cycle. Ces carbamates fongicides sont utilisés essentiellement pour lutter contre les attaques d'Oidium, de Mildiou, d'Alternaria et de Botrytis.

Sept associations sont employées pour renforcer la lutte chimique contre une ou plusieurs maladies à la fois. En effet, l'association folpel + thiophanate de methyl (44%) est employée pour protéger la culture contre les attaques de Mildiou et d'Oidium. L'association methalaxyl + chlorothalonil (22%) est utilisée par les producteurs pour protéger leur culture des attaques de mildiou. Enfin, le mélange fludioxanil + cyprodinil (34%) est utilisée comme un fongicide anti-botrytis.

Les dérivés de cuivre et les triazoles représentent 13 % chacun des familles chimiques employées. Les dérivés de cuivre sont à base de cuivre, d'oxychlorure de cuivre et d'hydroxyde de cuivre. Ils sont utilisés dans 70% des exploitations enquêtées. D'autre part, les triazoles sont représentés par 7 matières actives qui sont le difenconazole, le diniconazole, l'hexconazole, le michlobuthanil, le penconazole, le tetraconazole et le triadimenol.

- **Traitements acaricides**

Selon les résultats de l'enquête, sept familles chimiques acaricides regroupant 10 spécialités commerciales et 8 matières actives, sont employées pour faire face aux attaques des acariens.

Ces produits incluant des acaricides classiques de type carbinols (dicofol, bromopropylate), et de nouveaux acaricides de la famille des quinazolines (fenazaquin), des thiazolinolés (hexythiazox), des dérivés stanniques (cyhexatin), groupe des associations (dicofol+ tetradifan), des quinoxalines (chinomethionate) et des pyridazinones (pyridabene). Le pyridaben, le dicofol et le fenazaquin sont les substances actives les plus sollicitées par les producteurs puisqu'elles sont utilisées à respectivement 34%, 15% et 10%. Le taux d'utilisation des autres matières actives ne dépassent pas 6% en moyenne dans les exploitations enquêtées.

- **Traitements insecticides**

Le traitement insecticide est représenté par cinq familles chimiques qui occupent les deux tiers du total des insecticides utilisés. Ce sont les organophosphorés, les carbamates, les pyréthrinoïdes de synthèse, les organohallogénés et les chloronicotiniles.

Les organophosphorés sont les produits les plus employés par les producteurs de la région étudiée et concernent 19% du total des insecticides utilisés. En second lieu, on trouve les Pyréthrinoïdes de synthèses et les carbamates avec un pourcentage de 14% chacun. Les organohallogénés occupent 11% des produits insecticides, suivis par les chloronicotiniles et les IGRs (8% chacun). Les produits biologiques commencent à prendre de l'élan parmi les insecticides mais leur utilisation reste relativement faible avec un pourcentage de 6%. La part des autres familles (les Azomecthines, les Carbamyltriazoles, les Thiadiazines et les Triazines) est faible dans la liste des produits utilisés, ne dépassant pas 3% chacune.

La famille chimique des organophosphorés est représentée par 8 spécialités commerciales avec 5 matières actives différentes. Le Tamaron 200SL à base du

methamidophos, est le produit le plus utilisé dans les exploitations enquêtées (51%) avec un nombre d'application moyen de 2 par cycle. Bien qu'il soit commercialisé sous différentes appellations, on a remarqué que le methomyl est la substance active la plus répandue des carbamates. Elle est utilisée contre la mineuse, les pucerons, la noctuelle et la mouche blanche, avec une moyenne d'applications d'environ 3 traitements par cycle.

Les Pyretrinoïdes de synthèse sont représentés par 4 insecticides tel que le bifenthrine (Talstar), le cyperméthrine (Arrivo), le deltaméthrine (Decis), le lambda-cyhalothrine (Karate). On note un taux élevé d'exploitations qui utilisent le Décis (65%). Quatre appellations commerciales appartenant à la famille des organohalogénés à base d'endosulfan sont les plus utilisées en pleine végétation dans la région d'étude. Quant à la famille chimique des chloronicotiniles, elle est représentée par trois matières actives différentes qui sont le thiaméthoxan (Actara 25WP) retrouvée dans 75% des exploitations, Acetamipride (Mospilan) avec un taux d'utilisation de 70% et l'Imidaclopride (Confidor 200L) utilisé dans plus de 60% des domaines choisis. On s'aperçoit que les taux d'utilisation de ces produits représentant cette famille fraîchement introduite dans le marché, sont les plus élevés comparés aux reste des produits. Trois insecticides appartenant à la famille des inhibiteurs de croissance (IGR) sont utilisés en pleine végétation à savoir le Rimon (Novaluron), l'Admiral (Pyriproxifene) et le Neemix (Azadiracthin).

- **Lutte intégrée**

Pour mieux gérer les problèmes phytosanitaires de la culture de tomate, les producteurs de la région du Souss-Massa intègrent un ensemble de méthodes de lutte concernant les pratiques culturales (élimination appropriée des déchets de la culture précédente, utilisation du paillage plastique, utilisation de la serre et du filet insect-proof, fertilisation et irrigation adéquates), la résistance génétique (utilisation des porte-greffes et variétés résistantes), l'hors-sol... Cependant seuls 40 % de ces domaines font la lutte biologique. Les auxiliaires utilisés en culture de tomate sous serre sont des prédateurs et des parasitoïdes. Deux auxiliaires (*Nesidiocoris tenuis* et *Eretmocerus eremicus*) sont utilisés contre la mouche blanche (*Bemisia tabaci*), un autre (*Diglyphus isae*) contre la mineuse et enfin le *Phytoseilus persimilis* contre les acariens rouges.

Le suivi des lâchers des auxiliaires est supervisé soit par Biobest (40%), par Koppert (20%) ou par le producteur lui-même (40%).

### **III.8. Gestion des pesticides en culture de poivron**

Durant la campagne agricole 2005-2006, nous avons réalisé une enquête préliminaire sur l'utilisation des pesticides sur la culture de poivron dans la région de Souss-Massa. Le tableau II.3 résume les matières actives utilisées sur la culture du poivron dans la région du Souss-Massa.

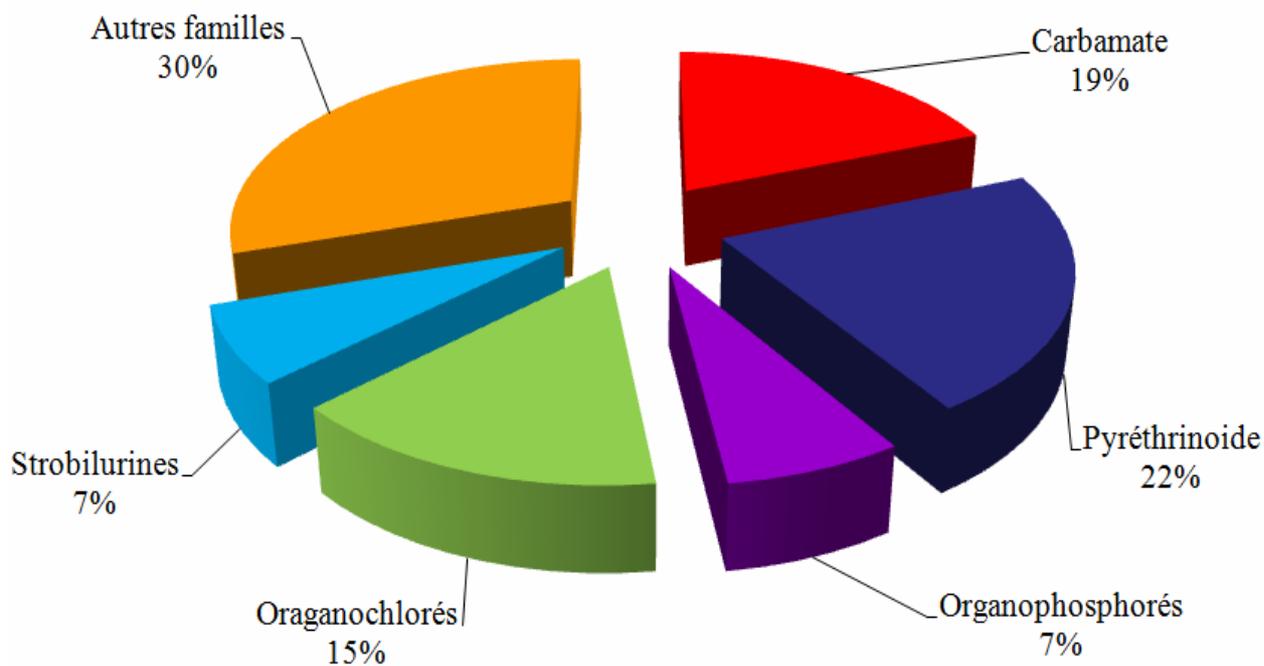
Cette enquête nous a permis de répertorier les pesticides utilisés en fonction de leurs familles chimiques.

Nous avons constaté l'utilisation de 27 matières actives (tableau II.3). Les familles chimiques les plus populaires sur cette culture sont les pyréthrinoides 22%, les carbamates 19%, les organochlorés 15%, les organophosphorés 7%, les strobilurines 7% et les autres familles représentent en total 30% chacune ne dépassant pas 4% (figure II.7).

<b>Famille Chimique</b>	<b>Matière active</b>	<b>Formulation</b>
Pyréthroïde	L.Cyhalothrine	EC
	Cypermethrine	EC
	Bifenthrine	EC
	Deltamethrine	EC
	Acrinathrine	EW
	Tau-Fluvalinate	EC
Carbamate	Manébe	WP
	Pyrimicarbe	WG
	Benomyl	WP
	Oxamyl	EC, GR
	Méthomyl	WP
Organochloré	Iprodione	WP, SC
	Endosulfan	EC
	Tetradifon	EC, WP
	Dicofol	EC, WP
Organophosphoré	Malathion	EC
	Pyrimiphos Methyl	EC, WP
Strobilurines	Azoxystrobine	SC
	Trifloxystrobine	WG
Phtalimide	Chlorothalonil	WP
Oxyazolidine	Procymidone	WP
Avermectines	Abamactin	EC
Spinozines	Spinosade	SC
Acide tétronique	Spiromesifen	SC
Chloronicotiniles	Thiaclopride	SC
Dérivés des pyridines	Pyriproxifène	EC
Isoxazoles	Hyméxazol	EC

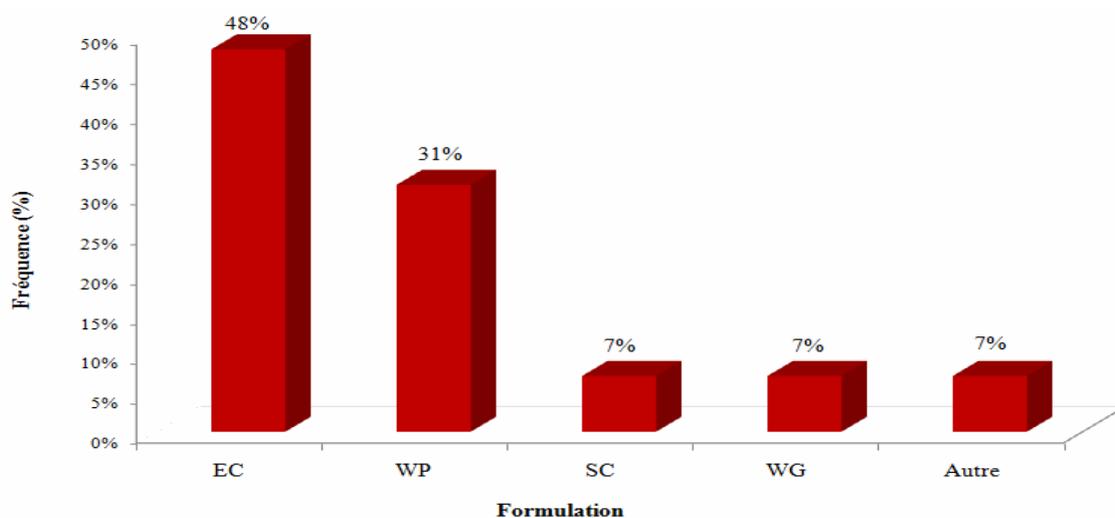
**Tableau II.3:** Matières actives utilisées dans la culture de poivron dans la région du Sous-Massa.

**EC** : Concentré émulsionnable      **WG** : Granulé à disperser dans l'eau      **EW** : Emulsion aqueuse  
**SC** : Suspension concentré      **WP** : Poudre mouillable      **GR** : Granulé



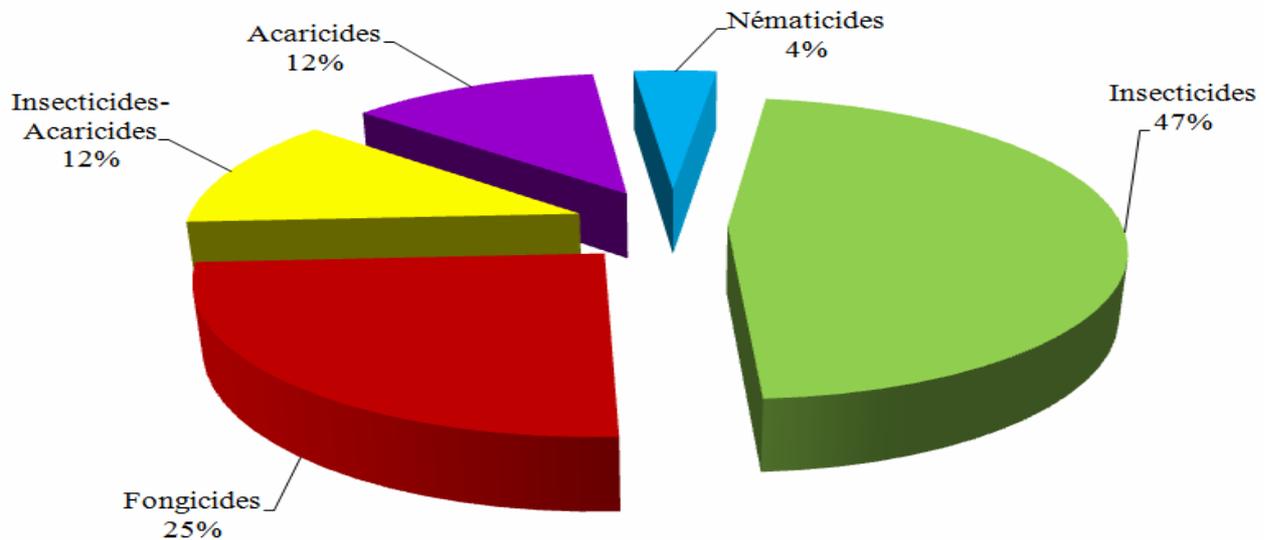
**Figure II.7 :** Importance des familles chimiques utilisés sur la culture de poivron dans la région Souss-Massa.

Les formulations les plus utilisées sont les concentrés émulsifiables (EC) 48 %, les poudres mouillables (WP) 31 %, les suspensions concentrés (SC) 7%, les granulés à disperser dans l'eau (WG) 7% et les autres formulations 7% (figure II.8). Là encore, les problèmes de toxicité surgissent et mettent en exergue le danger que constituent les formulations liquides, à cause de leur facilité d'emploi et leur action rapide.



**Figure II.8:** Fréquence de formulation des pesticides utilisés sur la culture de poivron sous serre dans la région Souss-Massa

Les groupes chimiques les plus utilisés sur la culture de poivron sont les insecticides 47%, les fongicides 25%, les acaricides 12%, les insecticides-acaricides 12% et les nématicides 4% (figure II.9). L'usage des paillages plastiques entrave le développement des adventices, ceci explique là aussi l'absence d'emploi des herbicides. Par contre, les producteurs ont recours au désherbage manuel.



**Figure II.9** : Importance des groupes des pesticides utilisés sur la culture de poivron sous serre dans la région Souss-Massa.

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une enquête auprès des agriculteurs de la région du Souss-Massa durant la campagne 2005-2006, pour diagnostiquer la gestion des pesticides utilisés dans la culture des tomates et des poivrons sous serre.

**L'enquête qui a porté sur 20 exploitations de tomates et 25 fermes de poivrons montre que :**

- Toutes les exploitations possèdent des enregistrements et des ordres des traitements phytosanitaires effectués pendant les préparations à la culture et durant le cycle cultural.
- Le choix des pesticides se fait en fonction des marchés de destination, des standards et référentiels de qualité (Global GAB, Nature's choice...), de la liste des pesticides fournie par la Direction de Protection des Végétaux, de l'expérience acquise au niveau

de l'efficacité ainsi que du prix des pesticides

- Les pesticides sont stockés dans leur emballage d'origine, et arrangés de façon à ce que les produits poudreux et granulés soient stockés sur les étagères au dessus des produits liquides, pour éviter les chocs en cas de chute accidentelle des produits phytosanitaires.
- Les techniques d'application répertoriées pour la pulvérisation montrent que 80% des exploitations ont un poste fixe de traitement, 8% possèdent un pulvérisateur tracté et 12% optent pour les deux. Par ailleurs, pour lancer un traitement chimique contre un ennemi donné, 60 % des agriculteurs prennent la décision dès l'apparition de l'ennemi en question, alors que 40 % se basent sur le seuil de tolérance.
- Les ouvriers manipulant ou appliquant les pesticides, au niveau de toutes les exploitations enquêtées, sont équipés de vêtements de protection (lunettes, masque de protection, vêtements imperméables, gants en plastique et bottes en plastique). Cependant, dans 25% de ces exploitations, les ouvriers ne portent pas ces vêtements de protection à chaque traitement.
- 95% des exploitations enquêtées font des analyses de résidus de pesticides. La fréquence de ces analyses est très différente d'une exploitation à une autre. Les analyses sont réalisées au début de chaque récolte à raison de 30%.

#### **La gestion des pesticides en culture sous serre de tomate montre que :**

- Les superficies réservées à la culture de tomates sont dominées par les petites exploitations.
- 82% des exploitations visitées adoptent le type de serre canarienne en bois, tandis que les autres types de serre ne représentent que 8% pour canarienne métallique, 6% pour la serre type Delta 9 et juste 4% pour la serre de type multichapelle.
- Les variétés les plus utilisées restent la Gabriella pour 36%, suivi par la Daniella greffée pour 25%.
- 90% des exploitations enquêtées préconisent une désinfection du sol avant la mise en place de la culture. 50% des exploitations enquêtées choisissent le Bromure de Méthyle comme moyen de désinfection du sol, contre 25% pour le Métam Sodium.
- Les traitements fongicides concernent 50% des pesticides employés, suivis des insecticides à 45%. Les acaricides (4%) et les nématicides (1%) ont une position plus marginale dans ce palmarès.

- Les dithiocarbamates correspondent à la famille chimique de pesticides les plus utilisés avec une proportion de 27%. Viennent ensuite les carbamates avec 23%, les conazoles avec 17% puis les organophosphorés, les organochlorés, les pyrèthrinoides à 11 % pour chaque famille de pesticides.
- Le traitement fongicide est représentée par 10 substances actives : Benomyl, Carbendazine, le Mancozebe, Manebe, Methyle-thiophanate, Methiram zinc, Propinèbe, Propamocarbe, Thirame et Zineb, ils sont appliqués 2 fois en moyenne par cycle. Ces carbamates fongicides sont utilisés essentiellement pour lutter contre les attaques d'Oidium, de Mildiou, d'Alternaria et de Botrytis.
- Sept familles chimiques acaricides regroupant 10 spécialités commerciales et 8 matières actives, sont employées pour faire face aux attaques des acariens. Le pyridaben, le dicofol et le fenazaquin sont les substances actives les plus sollicitées par les producteurs puisqu'elles sont utilisées à respectivement 34%, 15% et 10%. Le taux d'utilisation des autres matières actives ne dépassent pas 6% en moyenne dans les exploitations enquêtées.
- Le traitement insecticide est représenté par cinq familles chimiques qui occupent les deux tiers du total des insecticides utilisés. Ce sont les organophosphorés, les carbamates, les pyrèthrinoides de synthèse, les organohallogénés et les chloronicotiniles.
- Pour mieux gérer les problèmes phytosanitaires de la culture de tomate, les producteurs de la région du Souss-Massa intègrent un ensemble de méthodes de lutte concernant les pratiques culturales, la résistance génétique et l'hors-sol... Cependant seuls 40 % de ces domaines font la lutte biologique.

**La potentialité d'utilisation des pesticides pour la culture du poivron sous serre dans la région du Souss-Massa montre que :**

- Les familles chimiques les plus populaires sur cette culture sont les pyrèthrinoides 22%, les carbamates 19%, les organochlorés 15%, les organophosphorés 7%, les strobilurines 7% et les autre familles représentent en total 30% chacune ne dépassant pas 4%.
- Les formulations les plus utilisées sont les concentrés émulsifiants (EC) 48 %, les poudres mouillables (WP) 31 %, les suspensions concentrées (SC) 7%, les granulés à disperser dans l'eau (WG) 7% et les autres formulations 7%.

- Les groupes chimiques les plus utilisées sur la culture de poivrons sont les insecticides 47%, les fongicides 25%, les acaricides 12%, les insecticides-acaricides 12% et les nématicides 4%. L'usage des paillages plastiques entrave le développement des adventices, ceci explique là aussi l'absence d'emploi des herbicides. Par contre, les producteurs ont recours au désherbage manuel.

### **Références bibliographiques**

- [1] Etablissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations, Document interne **2010**.
- [2] Office Régionale de la Mise en Valeur Agricole de Souss-Massa (ORMVA/SM), Bilan de la campagne **2006/2007**.
- [3] A. BENABDI, **2001**, Mémoire de troisième cycle en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Agronomie, «Utilisation des pesticides en culture de tomate sous serre et étude de la persistance du methomyl dans les fruits de tomate dans la région de Souss-Massa » Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Complexe Horticole d'Agadir,.

## **Chapitre III:**

# **Programme de surveillance d'analyse des résidus des pesticides sur tomate et poivron cultivés en sous serre dans la région de Souss-Massa au Sud du Maroc**

## **I. Introduction**

L'utilisation des techniques de croisements sélectifs, de fertilisants et de pesticides dans l'agriculture a radicalement augmenté l'efficacité de la production. Ces méthodes de production modernes ont réduit le coût et ont augmenté la variété des produits alimentaires disponibles. Comme la production alimentaire est complexe, une approche systématique est nécessaire pour identifier les dangers potentiels à chaque point de la chaîne alimentaire afin d'éviter les contaminations et les intoxications dues aux aliments.

L'exposition des aliments aux produits chimiques agricoles et environnementaux constitue un grand souci pour le grand public. Mais, suite au développement de méthodes analytiques sensibles, les traces des produits chimiques potentiellement dangereux peuvent être détectées dans beaucoup de denrées alimentaires. Heureusement, l'exposition humaine à ces produits chimiques est généralement bien en dessous des doses journalières admissibles et des limites légales émises par les comités internationaux. Néanmoins, il y a toujours des cas d'utilisation frauduleuse des substances chimiques et les analyses des produits alimentaires mettent parfois en lumière des résidus de pesticides de composés illégaux.

L'utilisation potentielle des pesticides dans la protection de la culture de tomates et poivrons a été étudiée à travers une enquête auprès de agriculteurs de la région de Souss Massa au sud du Maroc et restituée dans le chapitre précédent. Dans ce présent chapitre, sont présentés les résultats d'une campagne d'analyse des résidus de pesticides présents dans les tomates et les poivrons cultivés dans la région de Souss-Massa. Les résultats obtenus sont comparés avec les LMR des pays importateurs.

## **II. Matériel et méthodes**

### **II.1. Choix de la matrice**

La région de Souss-Massa au sud du Maroc est une zone de prédominance rurale où l'agriculture joue un rôle primordial dans le tissu économique. Elle constitue la première zone primeuriste intense du Maroc.

Le choix de la tomate et du poivron est justifié par leur importance dans la région du Souss-Massa tant par les surfaces cultivées que par le volume des exportations. La région est aussi la principale zone approvisionnant le marché local. En effet, presque la quasi-totalité des stations de conditionnement des primeurs se localise dans cette région.

### **II.2. Standards analytiques, réactifs et solvants**

Les standards analytiques utilisés sont de marque Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Allemagne). Les produits testés (procymidone, lambda-cyhalothrine, endosulfan, bifenthrine, deltaméthrine, chlorothalonil, cyperméthrine, dicofol, difénoconazole, pirimicarb, fenazaquin, azoxystrobine, cyprodinil, acrinathrine) présentent une pureté variant entre 98 et 99,8%.

Les réactifs et solvants utilisés sont de qualité pesticide pour analyse de marque Panreac (Barcelone, Espagne). Le sulfate de sodium anhydre, l'acétone, l'hexane, le dichlorométhane et le diéthyl éther et la cartouche d'absorption de Florisil (16-30 mesh) sont fournis par Sigma Aldrich.

Les solutions mères des standards analytiques sont préparées dans l'acétone et les solutions filles injectées dans CPG sont mises dans l'hexane par dilution des solutions mères.

### **II.3. Échantillonnage et prélèvement des échantillons de tomates et de poivron.**

Le prélèvement des échantillons de fruits de tomates et de poivrons se fait en collaboration avec le Laboratoire d'Analyses Physico-Chimiques de l'Établissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations d'Agadir. Les échantillons sont prélevés dans 20 stations de conditionnement des primeurs selon le protocole préconisé par la Direction Générale de la Concurrence de la Consommation et des Répressions des Fraudes de la France (D. G. C. C. R. F) pour le contrôle des résidus de pesticides [1]. Il consiste à prélever aléatoirement 120 fruits en différents points de 10 caisses puis à mélanger ces échantillons élémentaires. Ils sont ensuite partagés en quatre parties et deux quarts opposés,

soit 60 fruits, sont sélectionnés puis remélangés et repartagé en quatre. On sélectionne à nouveau deux quarts opposés, soit 30 fruits. Enfin, on prépare l'échantillon du laboratoire tout en divisant ces 30 fruits en trois.

## **II.4. Méthode d'extraction et de purification des pesticides présents dans les tomates et les poivrons.**

### ***II.4.1. Extraction liquide-liquide***

L'extraction des pesticides à partir des fruits de tomate et de poivron a été faite selon la méthode de Charles et al [2]. Elle consiste à peser 50 g d'échantillon du fruit étudié et de le broyer dans un bocal à l'aide d'un broyeur de type blender. 100 ml d'acétone sont ajoutés avant homogénéisation pendant 2 minutes. Le bocal bien fermé est porté sur une table d'agitation horizontale GFL pendant deux heures. Le mélange obtenu est filtré sur un entonnoir garni d'un tampon de la laine de verre en évitant d'entraîner les parties solides. 50 ml d'acétone sont à nouveau ajoutés dans le bocal avant une agitation de deux minutes. Ce nouvel extrait est versé sur l'entonnoir. Le filtrat est versé dans une ampoule à décanter de capacité 1000 ml avec 300 ml d'eau distillée et 30 ml d'une solution saturée en chlorure de sodium. L'extraction est réalisée par 70 mL de dichlorométhane. La phase inférieure constituée par le dichlorométhane est recueillie dans un ballon muni d'un entonnoir garni d'un tampon de laine de verre surmonté de 2 cm d'épaisseur de sulfate de sodium. La phase aqueuse est extraite une seconde fois par 70 ml de dichlorométhane. L'entonnoir est lavé par 20 ml d'hexane qui favorise l'évaporation du dichlorométhane. Les filtrats sont évaporés à sec au moyen d'un évaporateur rotatif sous vide Buchi R-114 à une température inférieure à 50°C enfin. Le résidu est repris par 10 ml d'une solution acétone/Hexane (10%/90%) pour être analysé par la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

### ***II.4.2. Purification***

La purification est réalisée dans un vac élué de type SPS 24. Les cartouches en florasil sont lavées par 5 ml d'une solution acétone/hexane (60%/40%) puis par 5 ml d'hexane. 1 ml de la solution à purifier est déposé et élué par 4 ml de la solution éther/hexane (60%/40%). La vitesse d'éluion ne doit pas dépasser 10 ml/min. 1µl de la solution extraite est analysé par chromatographie en phase gazeuse (modèle 6890N Agilent).

## II.5. Conditions chromatographiques

Les analyses chromatographiques ont été réalisées dans un chromatographe en phase gazeuse équipé de deux colonnes capillaires : l'une de type HP-5 (5% de copolymère de diphenyle- 95% diméthylpolysiloxane, longueur 25 m, diamètre intérieur 0,32 mm et épaisseur du film 0,52  $\mu\text{m}$ ) et l'autre de type HP-1701 (14% copolymère decyanopropylphényle, 86% diméthylsiloxane; longueur 30 m, diamètre intérieur 0,32 mm et épaisseur de film 0,25  $\mu\text{m}$ ).

Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit de 2,6 mL/min et le gaz d'appoint est de l'azote à un débit de 60 mL/min. L'injecteur automatique split/splitless est porté à une température de 250°C. Le programme de température démarre à 80°C pour atteindre 250°C à une vitesse de 15°C/min. La détection se fait par un détecteur à capture d'électron ( $\mu\text{ECD}$ ) porté à 300°C. Les données ont été acquises par un équipement contrôlé à l'aide du logiciel HP Chem-Station, piloté par ordinateur.

### III. Résultats et discussions

#### III.1. Zone de linéarité

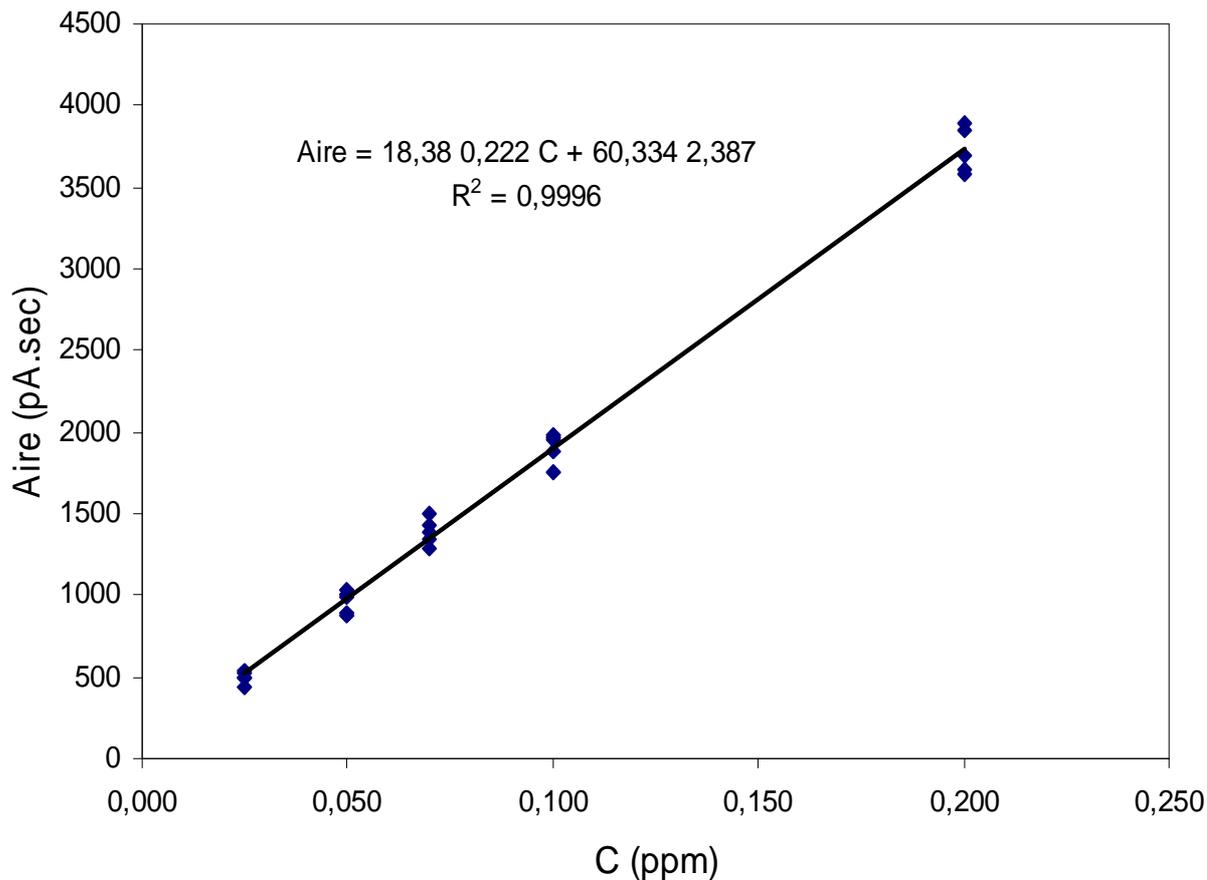
Les tests de linéarité des pesticides étudiés allant de 10 à 200 ng.mL<sup>-1</sup> sont indiqués dans le tableau III. 1. Chaque solution a été injectée cinq fois.

**Tableau III.1** : Etalonnage des solutions des pesticides étudiés.

Standard	Gamme de concentration (ng, mL <sup>-1</sup> )	Equation de la droite de régression Y = a X + b	Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> )
Dicofol	25–200	Aire= (15,498±0,194) C- (4,272±2,088)	0,9995
Difénoconazole	25–200	Aire= (9,368±0,165) C- (4,413±1,781)	0,9991
Pirimicarb	20–200	Aire= (27,797±0,511) C- (84,826±5,527)	0,9990
L.Cyhalothrine	10–100	Aire= (20,421±0,220) C- (70,490±1,340)	0,9997
Fenzaquin	50–500	Aire= (9,878±0,137) C- (68,827±4,271)	0,9994
Deltamethrine	25–200	Aire= (18,38±0,222) C+ (60,334±2,387)	0,9996
Azoxystrobine	20–200	Aire= (27,798±0,511) C- (84,826±5,527)	0,9990
Bifenthrine	25–200	Aire= (9,374±0,167) C+ (0,875±1,796)	0,9991
Cypermethrine	25–200	Aire= (15,498±0,194) C- (40,272±2,088)	0,9995
Endosulfan	10–100	Aire= (42,174±1,047) C+ (61,320±6,512)	0,9982
Cyprodinil	10–100	Aire= (52,120±0,517) C- (292,263±3,146)	0,9997
Chlorothalonil	10-100	Aire= (43,133±1,219) C+ (42,320±3,210)	0,9992
Acrinathrine	10-100	Aire= (53,133±0,219) C+(6,420±3,210)	0,9998
Procymidone	10-200	Aire= (17,453±1,123) C+ (11,108±1,056)	0,9981

On constate que dans nos conditions analytiques, tous les pesticides présentent une bonne linéarité dans la gamme de concentration étudiée allant de 10 à 200 ng.mL<sup>-1</sup>, avec des coefficients de corrélation hautement significatifs (R<sup>2</sup> ≈ 0,999).

A titre d'illustration nous avons représenté sur la figure III.1 la courbe d'étalonnage de la deltamethrine.



**Figure III.1:** Courbe d'étalonnage de la deltaméthrine

### III.2. Limite de détection, limite de quantification et rendement de la méthode d'analyse

La limite théorique de détection est définie comme étant la concentration de l'analyte qui donne un signal équivalent à trois fois l'écart type du bruit de fond [3]. Dans ce travail, la limite de quantification (LQ) correspond à la quantité d'analyte qui fournit un signal qui se distingue clairement de bruit de fond de l'instrument. La LD ainsi calculée varie en fonction du pesticide étudié entre 0,181 et 1,297 ng mL<sup>-1</sup> et la LQ entre 0,604 et 4,324 ng.mL<sup>-1</sup> (tableau III. 2).

**Tableau III. 2 :** Limites de détection (LD) et limites de quantification (LQ) des pesticides étudiés.

Matière active	Tomate			Poivron	
	LD (ng.mL <sup>-1</sup> )	LQ (ng.mL <sup>-1</sup> )	SDR (n = 5)	LQ (ng.mL <sup>-1</sup> )	SDR (%) (n = 5)
Dicofol	0,404	1,348	4,4	1,448	5,4
Difénoconazole	0,570	1,901	5,1	1,701	5,8
Pirimicarb	0,597	1,989	6,5	1,892	6,5
L.cyhalothrine	0,197	0,656	5,3	1,756	4,7
Fenzaquin	1,297	4,324	9,3	3,425	8,4
Deltamethrine	0,390	1,299	5,0	1,457	6,0
Azoxystrobine	0,597	1,989	7,2	1,876	8,2
Bifenthrine	0,575	1,915	4,7	1,510	5,7
ypermethrine	0,404	1,348	2,6	1,657	3,6
Endosulfan	0,464	1,546	3,9	1,558	2,9
Cyprodinil	0,181	0,604	4,8	0,708	3,9
Chlorothalonil	0,850	1,550	2,0	1,876	3,0
Acrinathrine	0,750	1,670	3,6	1,900	4,5
Procymidone	0,798	1,225	4,2	1,305	4,2

SDR : Standard de déviation relative, LD : Limite de détection, LQ : Limite de quantification.

La précision ou reproductibilité de la méthode exprimée en écart-type relatif, pour la détermination de 100 ng mL<sup>-1</sup> de chaque pesticide étudié, se situe dans une fourchette entre 2 et 9,3% pour la tomate et entre 2,9 et 8,4% pour le poivron (n = 5).

Pour tous les pesticides analysés, le rendement (R%) de la méthode d'extraction et de purification a été déterminé en réalisant une fortification avec une concentration connue de pesticide sur un échantillon de tomate sans résidu. Il est obtenu en comparant la réponse analytique obtenue après extraction et purification à celle d'un standard de même concentration initiale moyennant la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{\text{Aire du pic du produit extrait}}{\text{Aire du pic du standard analytique}} \times 100$$

Ces taux de récupération des pesticides sont satisfaisants étant donné qu'ils se trouvent dans la fourchette des rendements de récupération des méthodes validées en matière de résidus de pesticides dans les végétaux et qui oscille entre 80 et 120% [4] (Tableau III.3).

Durant l'étude, plusieurs essais de contrôle de qualité ont été réalisés en fortifiant des échantillons de tomate et de poivron par les standards mentionnés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3:** Limite de quantification et pourcentage de récupération des pesticides répertoriés dans les échantillons de tomate et de poivron.

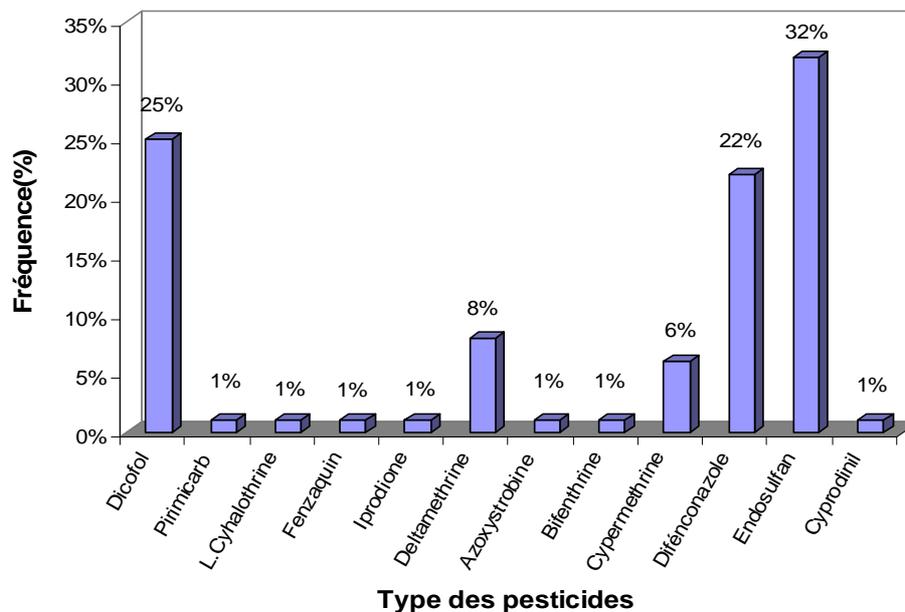
Matière active	répétition	Tomate			Poivron		
		LQ* (mg/kg)	R (%)	SDR	LQ* (mg/kg)	R (%)	SDR
Dicofol	20	0,007	81	4,7	0,005	82	5,7
Difénoconazole	15	0,003	85	6,1	0,004	81	5,1
Pirimicarb	16	0,003	89	4,5	0,004	86	7,5
L.cyhalothrine	13	0,008	87	6,3	0,009	88	7,3
Fenzaquin	11	0,005	85	7,3	0,005	87	7,8
Deltaméthrine	21	0,002	84	5,0	0,004	87	6,3
Azoxystrobine	12	0,003	89	6,2	0,003	87	6,7
Bifenthrine	10	0,003	95	3,2	0,004	87	3,7
Cyperméthrine	15	0,003	88	2,8	0,004	84	3,8
Endosulfan	17	0,002	98	4,9	0,003	87	5,8
Cyprodinil	23	0,008	89	5,8	0,008	87	4,9
Chlorothalonil	20	0,004	89	3,8	0,005	85	4,6
Acrinathrine	20	0,003	86	5,6	0,004	82	5,8
Procymidone	20	0,002	89	1,8	0,004	81	5,9

\* LQ : niveau minimum de concentration de pesticide quantifié avec un taux de recouvrement supérieur à 80% et une précision inférieure à 10%.

La détermination des limites de quantification des pesticides recherchés dans la tomate et le poivron a été faite pour un nombre de répétition variant entre 11 et 23. Pour tous les pesticides les limites de quantification de tomate et de poivron sont entre 0,002 et 0,009 ppm et la précision varie entre 1,8 et 7,8 %. Ces valeurs obtenues sont considérées acceptables selon les critères de validation proposés internationalement pour ce type d'analyse [4].

### III.3. Programme de surveillance d'analyse des résidus de pesticides dans les tomates durant la campagne 2006-2007.

Les résultats des analyses de résidus des pesticides dans les fruits de tomate cultivés sous serre dans la région de Souss-Massa au sud du Maroc durant la campagne 2006-2007 sont représentés dans la figure III.3.



**Figure III.2 :** Fréquence des pesticides détectés dans la tomate durant la campagne 2006-2007.

Nous constatons que sur 96 échantillons de fruit de tomate analysés, il y a présence de l'endosulfan avec un pourcentage de 32%, du dicofol à 25%, du difénoconazole à 22%, de la deltaméthrine à 8%, de la cyperméthrine à 6% et quelques autres matières actives détectées aux alentours de 1%. (Figure III.2).

La concentration des différents résidus de pesticides dans les tomates varie entre 0,01 et 1,06 ppm pour le dicofol, 0,08 et 0,80 ppm pour le difénoconazole, 0,01 et 0,40 ppm pour l'endosulfan, 0,01 à 0,05 ppm pour la deltaméthrine, 0,04 à 0,79 ppm de cyperméthrine, 0,05 à 0,10 ppm de pirimicarb et 0,06 à 0,30 ppm de cyprodinil.

Considérant les LMR relatives aux pesticides détectés dans les tomates (Tableau III.4), des non conformités sont observées pour la cyperméthrine, le dicofol et le difénoconazole et le fenzaquin [5]. En comparant nos résultats aux LMR fixées par l'U.E (Tableau III.4), nous constatons que 80% des échantillons de tomate présentent des résidus de pesticides inférieurs

aux LMR de l'UE. En conséquence, 20 % des échantillons dépassent ces LMR. Notons que le fenzaquin qui est interdit a toutefois été détecté.

Vu les fréquences de détection élevées de l'endosulfan (32%), du dicofol (25%) et du difénoconazole (22%) par rapport à celles des autres matières actives, il nous apparaît intéressant de suivre la persistance du dicofol et du difénoconazole dans des échantillons de tomate. La persistance de l'endosulfan dans la tomate a déjà été étudiée par notre équipe de recherche [6].

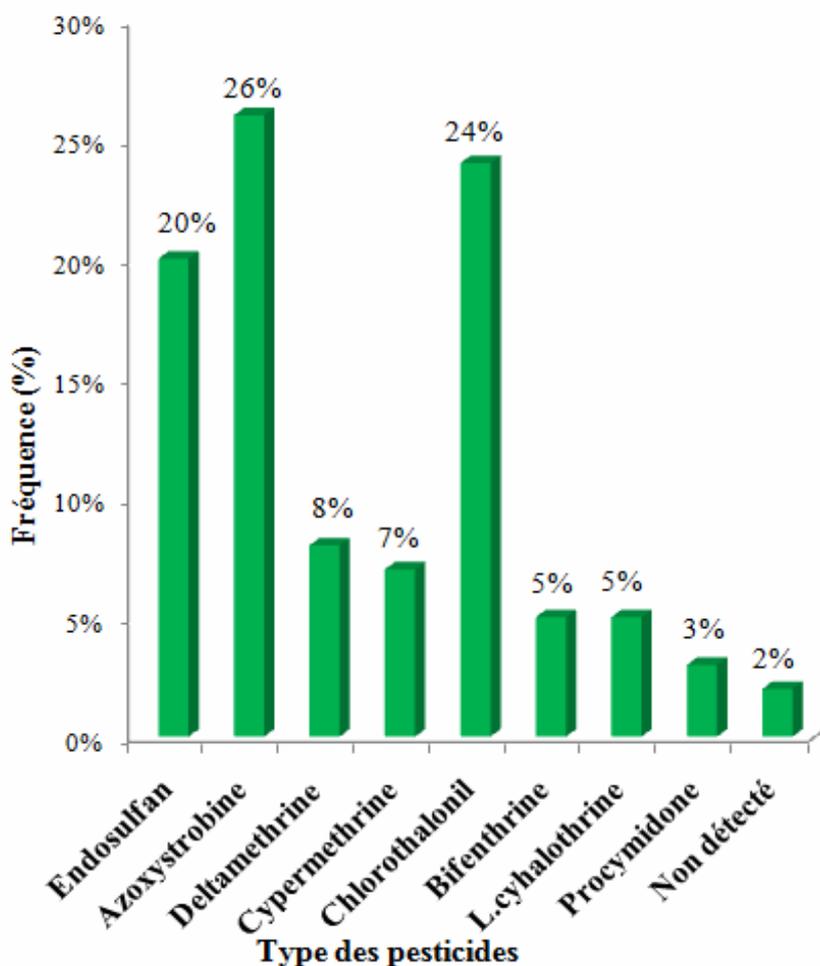
**Tableau III. 4:** Limites maximales des résidus des pesticides dans les fruits de tomate selon l'U.E [5]

<b>Pesticides</b>	<b>LMR de l'U.E en ppm</b>
Dicofol	1,0
Difénoconazole	0,5
Pirimicarb	0,5*
L.cyhalothrine	0,1
Fenzaquin	NH
Deltamethrine	0,2
Azoxystrobine	2,0
Bifenthrine	0,2
Cypermethrine	0,5
Endosulfan	0,5
Cyprodinil	0,5*
Iprodione	5,0

\* LMR de France selon le Centre Français du Commerce Extérieur, Mise à jour Janvier 2006, Paris France.

### III.4. Campagne d'analyse de résidus des pesticides dans le poivron durant la campagne 2006-2007

Les résultats des analyses des résidus des pesticides dans les fruits de poivrons durant la campagne 2006-2007 sont donnés dans la figure III.3.



**Figure III.3:** Fréquence des pesticides utilisés sur la culture de poivron sous serre dans la région du Souss-Massa en 2006-2007.

Nous constatons que sur les quatre vingt six échantillons de fruit de poivron analysés, il y a présence d'endosulfan à 20%, d'azoxystrobine à 26%, de deltamethrine à 8%, de cypermethrine à 7%, de chlorothalonil à 24 %, de bifenthrine à 5%, de l.cyhalothrine à 5% et de procymidone à 3% (Figure III.3). 2 % sont inférieurs à la limite de détection.

Il est à noter que les valeurs des résidus de pesticides décelés restent inférieures aux limites maximales de résidus de pesticides autorisées dans les poivrons par l'union européenne à l'exception de deux dépassements enregistrés sur l'azoxystrobine et le chlorothalonil chacune (Tableau III.5) [5].

Nous proposons dans le chapitre V à étudier la cinétique de dégradation de chlorothalonil et de l'azoxystrobine vu leur fréquence de détections élevées dans les fruits de poivrons.

**Tableau III. 5:** Limites maximales des résidus des pesticides dans les fruits de poivron et fourchette de détection 2006-2007 [5].

<b>Matière active</b>	<b>Fourchette de détection en ppm</b>	<b>LMR de l'U.E en ppm</b>
L.cyhalothrine	0,006 à 0,014	0,1
Deltamethrine	0,008 à 0,047	0,2
Azoxystrobine	0,007 à 2,035	2,0
Bifenthrine	0,013 à 0,136	0,2
Cypermethrine	0,012 à 0,170	0,5
Endosulfan	0,007 à 0,338	1,0
Chlorothalonil	0,005 à 2,015	2,0
Procymidone	0,016 à 0,031	2,0

#### **IV. Conclusion**

Le programme de surveillance d'analyse des résidus de pesticides présents dans les tomates et les poivrons cultivés sous serre dans la région de Souss Massa au Sud du Maroc nous permet de conclure que :

- sur 96 échantillons de fruits de tomate analysés, il y a présence d'endosulfan avec un pourcentage de 32%, de dicofol à 25%, de difénoconazole à 22%, de deltamethrine à 8%, de cypermethrine à 6% et d'autres matières actives détectés aux alentours de 1%. Les non conformités concernent la présence de cypermethrine, de dicofol et de difénoconazole. En comparant nos résultats aux LMR fixées par l'U.E, nous constatons que 80% des échantillons présentent des teneurs en résidus inférieures aux LMR dans la tomate et que le fenzaquin pourtant interdit est détecté dans la tomate.
- sur 86 échantillons de fruits de poivron analysés, il y a présence d'endosulfan à 20%, d'azoxystrobine à 26%, de deltamethrine à 8%, de cypermethrine à 7%, de chlorothalonil à 24 %, de bifenthrine à 5%, l.cyhalothrine à 5%, de procymidone à 3% et non détecté à 2%. Les valeurs de résidus de pesticides décelés restent inférieures

aux limites maximales de résidus de pesticides autorisées par l'UE dans le poivron. Seuls deux dépassements concernant l'azoxystrobine et le chlorothalonil sont détectés.

### Références bibliographiques

- [1] Havrard H.. Direction Général de la concurrence de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF), note d'information N°1000 du 1/11/99 paris France.
- [2] Charles, R. W. **1991**, Raymond, The Pesticide Manual, 9th edition 212
- [3] Miller, J.N, & Miller, J.N. **2004**, Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Fourth Edition, Pearson Prentice Hall, England.
- [4] Poulsen M.E., Gramby R. **2000**. Validation of a Multi-residue Method for Analysis of Pesticides in Fruit, Vegetables and Cereals by GC/MS Ion trap Systeme. In: Titres principales and Practice of Method validation. d Fajgeli A., et Amburs A. Institute of Food Research and Nutrition, Danish Veterinary and Food Administration. Danemark. pp: 108-118.
- [5] Directives 76/895/EEC, 86/362/EEC, 86/363/EEC & 90/642/EEC.
- [6] Zerouali E., Salghi R., Hormatallah A., Hammouti B. and Bazzi L. **2006**, F. Environ. Bull. 15: 267.

## Chapitre IV :

### Etude de la persistance de dicofol et de difénoconazole sur tomate, de chlorothalonil et d'azoxystrobine sur poivron cultivé en sous serre dans la région de souss Massa au sud du Maroc

#### I. Introduction

Une recherche bibliographique sur l'effet des techniques de transformation d'aliments contenant des résidus de pesticides a permis de dégager 83 articles. 33 de ces publications ont été retenues parce qu'elles contiennent des renseignements pertinents pour notre étude [1]. Le tableau IV.1 résume les travaux effectués sur les traitements des denrées alimentaires contenant les résidus des pesticides.

On constate à notre connaissance qu'il n'y a pas d'études qui ont été réalisées sur la cinétique de dégradation du dicofol et du difénoconazole dans la tomate et du chlorothalonil et de l'azoxystrobine dans le poivron. C'est dans ce cadre que nous voulons évaluer le comportement de ces pesticides sur les poivrons et les tomates cultivées sous serre dans les conditions des bonnes pratiques agricoles de la région de Souss-Massa au sud du Maroc et de s'informer sur l'effet de certains traitements en général appliqués aux poivrons avant sa consommation comme le lavage ou l'élimination de partie non mangeable sur les niveaux de résidus de chlorothalonil et d'azoxystrobine successivement à trois applications.

**Tableau IV.1 :** Résumé des études portant sur les effets de la transformation des aliments contenant des résidus de pesticides [1].

Référence	Traitement	Matrice	Pesticide
Abou-aAab (1999)	Conserve, jus, lavage ; épluchage	Tomate	HCB, Lindane, ppDDT, Dimethoate, profenos, pirimiphos-methyl
Abou-Arab et Abou Donia (2001)	Bouillonnement		Lindane, DDT, endrine, pirimiphos-methyl
Angioni et al (2007)	Lavage	Fraise	Azoxystrobine, Fenhexamide, pyrémithanil
Balinova et al (2006)	Conserve, lavage ; épluchage	Pêche	Chlopyriphos methyl, procymidone, fénithrothion,

			vinchlozoline,
Boulaid et al (2005)	Bouillonnement, lavage ; épluchage	Tomate	Pyrifox, pyridabene, tralomethrine
Burchat et al (1998)	Jus, lavage	Tomate et carotte	Carbofuran, cypermethrine, Diazinon, endosulfan, parathion, captan, Iprodione, mancozeb, metalaxyl.
Byrne et pinkerton (2004)	Bouillonnement, conserve, jus, lavage.	Pomme, cerise, poivron, pomme de terre, Haricot vert, pêche, orange et chou.	Chlopyriphos, 3,5,6 trichloro 2-pyridinol.
Cabras et al (1998)	Lavage	Raisin	Benalaxyl, diméthoate, Iprodione, metalaxyl, phosalone, procymidone, vinclozolin.
Chavarri et al (2004)	Blanchiment, conserve, épluchage, lavage,	Tomate, asperge, artichoux, poivron, pêche.	Lindane, chlorpyriphos, cypermethrine, acephate.
Chavarri et al (2005)	Blanchiment, conserve, épluchage, lavage,	Tomate, asperge, poivron, pêche et épinard	Chlorpyriphos, cypermethrine, ethylenebisdithiocarbamate.
Christensen et al (2003)	Bouillonnement, lavage	Fraise	Pyrimethanil, fenhexamide, tolylfluanid,
Dejonckheere et al (1996)	Lavage	Laitue	Vinclozolin, parathion, propamocarb.
Elkins (1989)	Blanchiment, conserve, jus, épluchage, lavage	Hricot vert, tomate, orange, pomme et épinard	Malathion, parathion, carbaryl, diazinon, benomyl
Fernandez-Cruz et al (2004)	Bouillonnement et épluchage,	Kaki	Fenitrothion
Hercegova et al (2007)	Bouillonnement	Pomme	Pyrimethanil, fluquinconazole, tetraconazole, tolylfluanide.
Hwang et al (2004)	Jus, lavage,	Pomme	Mancozebe,
Kontou et al (2004)	Bouillonnement	Tomate	Manebe,
Lin et al (2005)	Conserve	Tomate	Cypermethrine
Lopez-pérez et al (2006)	Epluchage	Pomme de terre	Metalaxy

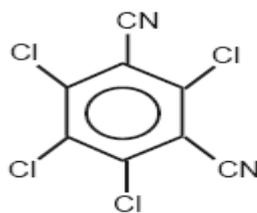
Nagayama (1996)	Bouillonnement, lavage, friture	Epinard, fraise, orange, raisin	Cyanofenphos, Prothiophos, dialofos, isoxanthion, fenitrothion, methidation, mecarbame, piridaphenthion, éthion
Paradjikovic et al (2004)	Epluchage, lavage,	concombre	Procymidone, vinclozolin
Paya et al (2007)	Conserve, épluchage, lavage	Abricot, mandarine	Fenoxycarbe, pyriproxifen, flufenoxuron, lufenuron
Poulsen et al (2007)	Lavage	Raisin	Dithiocarbamates, procymidone, iprodione
Pugliese et al (2004)	Lavage	Nectarine	Chlorpyriphos, fenarimol, iprodione, malathion, methodathion, myclobutanil, parathion methyl, pirimicarbe.
Radwan et al (2005)	Blanchiment, friture, lavage	Poivron doux, aubergine	Profenos
Randhawa et al (2007)	Bouillonnement, épluchage, lavage,	Epinards, pomme de terre, aubergine, tomate, Chou-fleur	Chlorpyriphos, 3,5,6 trichloro 2-pyridinol.
Ribeiro et al (2000)	Lavage	Orange	Dicofol
Rasmussen et al (2003)	Bouillonnement, lavage,	Pomme	Chlorpyriphos, cypermethrin, deltamethrin, endosulfan, fenitrothion, fenpropathrine, iprodione, L. cyhalothrine, quinalphos, tolylfluanide. Vinclozoline.
Schattenberg et al (1996)	Epluchage, lavage,	Orange, fraise, épinard, laitue, tomate, raisin, Haricot vert, pomme, pêche, abricot, carotte, pomme de terre, poire	Dicofol, benomyl, EBDC, captane, endosulfan, dimethoate, chlorothalonil, diazinon, daminizide,
Soliman et al (2005)	Blanchiment, friture, lavage, épluchage	Pomme de terre	HCB, lindane, p,p-DDT, dimethoate, pirimiphos methyl, malathion,
Stepan et al (2005)	Lavage	Pomme	Fenitrothion, phosalone,

			Tolyfluanide.
Uysal-pala et Bilisi (2006)	Conserve, lavage	tomate	Endosulfan, deltamethrine.
Zhang et al (2007)	Lavage	chou	Chlorpyriphos, p,p-DDT, cypermethrinr, Chlorothalonil

## II. Propriétés physicochimiques des pesticides étudiés

Les quatre pesticides qui ont fait l'objet de notre étude sont :

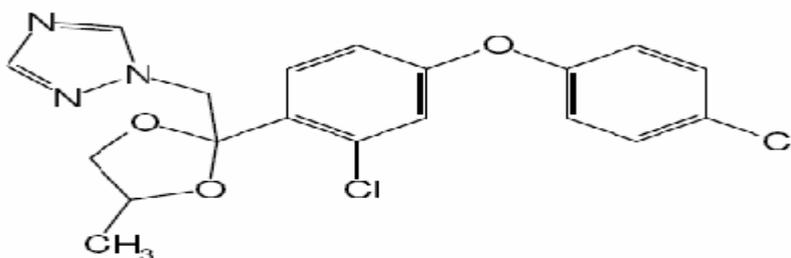
- **le Chlorothalonil** : Le chlorothalonil (2,4,5,6-tétrachlorobenzène-1,3-dicarbonitrile) est représenté dans la figure IV.1. Il a une action fongicide et qui appartient à la famille chimique des chloronitriles. Il est autorisé sur les pommes de terre, les cacahuètes, les tomates, les oignons, les pastèques, l'haricot vert, le céleri, les concombres, la courge, les cerises et les poivrons [2].



**Figure IV.1** : Structure chimique de chlorothalonil

Il se présente sous forme d'un solide cristallisé blanc. Il est pratiquement insoluble dans l'eau et soluble dans certains solvants organiques [2].

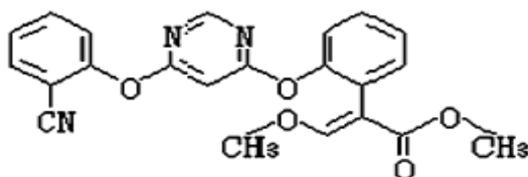
- **le Difénoconazole** : Le difénoconazole de structure chimique {cis-trans-3-chloro-4-[4-méthyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]phényl 4-chlorophényl ether}(figure IV.2). Il est d'origine suisse appartient à la famille des triazoles et a un mode d'action fongique [3].



**Figure IV.2** : Structure chimique de difénoconazole

Le difénoconazole se présente à l'état pur sous la forme d'une poudre cristalline blanche très soluble dans la plupart des solvants organiques. Il est peu soluble dans l'eau avec une solubilité de 3,3 mg /L à 20 °C et son coefficient de partition octanol/ eau indique qu'il est bioaccumulable et absorbé par les feuilles et les organes herbacés des végétaux. Il est systémique utilisé contre les maladies de raisin, les pommes de terre, la betterave à sucre, le colza de graine oléagineuse, la banane, les céréales, le riz, les sojas et les tomates [2].

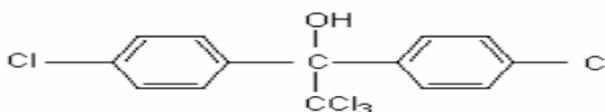
- **l'Azoxystrobine** : L'azoxystrobine appartient à la famille chimique des strobilurines. C'est un fongicide systémique à large spectre. Sa structure chimique est le méthyl (*E*)-2-{2[6-(2-yanophénoxy)pyrimidin-4-yloxy] phényl}-3-méthoxyacrylate deméthyle (figure IV.3). Il est autorisé pour protéger les cultures telles que la vigne, la tomate, le poivron et les cucurbitacées contre l'oïdium, le mildiou et l'alternariose [3-4].



**Figure IV.3** : Structure chimique de l'azoxystrobine

L'azoxystrobine se présente sous la forme d'un solide cristallin blanc, solubilité dans l'eau est de 6 mg/L. Il est un peu soluble dans les solvants organiques. Son action se situe au niveau des mitochondries du champignon par blocage de la respiration et arrêt de la production d'énergie. Il est absorbé par les feuilles, les racines et les graines. Il est homologué sur poivron au Maroc. Il appartient au groupe III selon la classification de l'OMS [5].

- **le Dicofol** : Le dicofol (2,2,2-trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol) est un acaricide organochloré du groupe des carbinols. Il est représenté par la figure IV.4.



**Figure IV.4** : Structure chimique de dicofol.

Le dicofol se présente sous la forme d'un liquide visqueux de couleur brune, pratiquement insoluble dans l'eau (0,8 mg /l), hydrolysé en milieu alcalin. Il agit par contact sur les œufs

d'été, les larves et les adultes d'acariens. Il est utilisé sur une grande diversité de fruits, légumes, plantes ornementales et cultures de plein champ [2,6].

### **III. Méthode d'échantillonnage et d'analyse des résidus de pesticides sur le poivron et la tomate.**

La méthode d'extraction et de purification de dicofol et de difénoconazole sur tomate, de chlorothalonil et d'azoxystrobine sur poivron cultivé en sous serre dans la région de sous Massa ainsi que les conditions chromatographiques ont été décrites précédemment dans le chapitre III paragraphe I-2.

L'échantillonnage des fruits de tomate et de poivron consiste à prélever 30 échantillons au hasard de la zone d'expérimentation [7].

- Immédiatement après avoir récolté les échantillons, ils sont mis dans des sacs en polyéthylène et transportés au laboratoire puis lavés avec de l'eau de robinet, séchés et stockés à + 4 °C jusqu'à l'analyse.

### **IV. Etude de la persistance de dicofol et de difénoconazole sur tomate**

#### **IV.1. Choix du site.**

L'étude a été réalisée dans une serre de structure canarienne en bois situé à Massa (Agadir- Maroc) (figure IV 5).



**Figure IV 5 :** Lieu de l'essai des traitements des pesticides.

Le choix est justifié car selon l'enquête qu'on a réalisée 82% des exploitations visitées adoptent ce type de serre. Les données phytotechniques relatives à la conduite de l'essai sont résumées dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2 :** Données phytotechniques de l'essai.

MATERIEL VEGETAL			IRRIGATION	
Variété	Date de plantation	Densité	Mode	Débit
Daniela	20/08/2007	2 plantes par m <sup>2</sup>	Gouttes à gouttes	34 m <sup>3</sup> / ha

L'essai est réalisé dans une serre de superficie 500 m<sup>2</sup> contenant une plantation de tomate de variété « Daniela » avec une densité de plantation de 2 plantes par m<sup>2</sup> (tableau IV.2). Le choix de cette variété est justifié par son importance dans le Souss-Massa. En effet les résultats de notre enquête phytosanitaire ont montré qu'elle occupe environ 25% de la superficie enquêtée.

#### **IV.2. Choix des pesticides**

Le Kelthan (Dicofol 480g/L) et le Score (Difenconazole 250 g/l) ont été choisis en raison de leur importance utilisation dans la culture de tomate sous serre et aussi leur taux de détection élevés par rapport aux taux des autres matières actives ainsi que leur dépassement des limites maximales des résidus des pesticides selon l'UE. (Voir les résultats de chapitre III, paragraphe II-3),

### IV.3. Dispositif expérimental

L'essai consiste à choisir cinq lignes jumelées intercalées par des lignes non traitées. Pour éviter l'effet des bordures, on a laissé 3 lignes jumelées dans chaque extrémité comme décrit la figure IV.6.

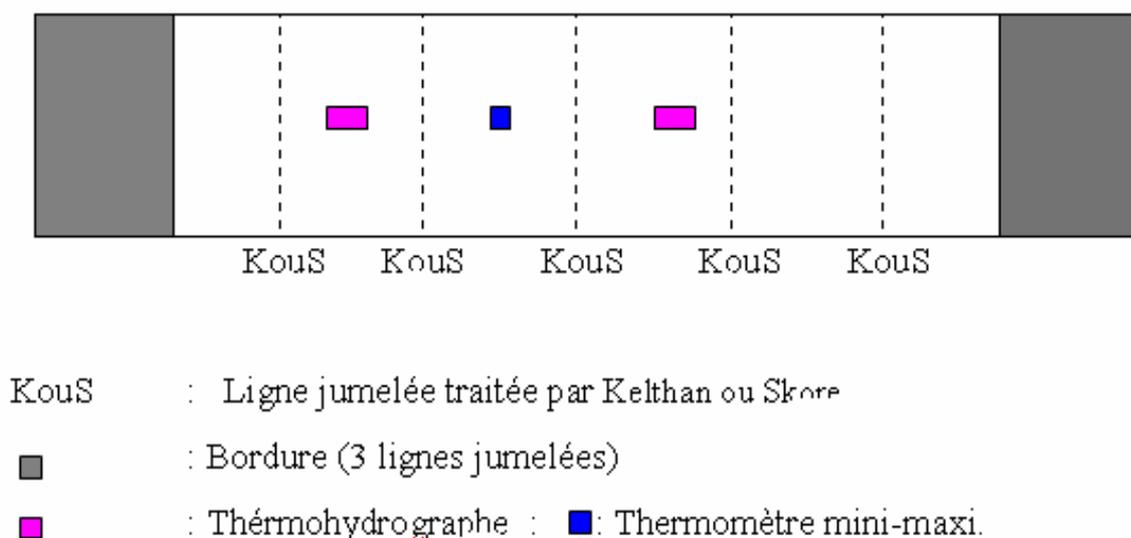


Figure IV.6 : Dispositif expérimental de l'étude.

Durant toute la période de l'essai, les températures durant la journée à l'intérieur de la serre varient entre 12 et 32 °C, alors que l'humidité relative moyenne journalière est de 88%.

### IV.4. Application des pesticides

Le tableau IV.3 représente les doses de pesticides utilisées pour le traitement des tomates.

Tableau IV.3 : dose des pesticides, DAR et LMR utilisés pour le traitement de tomate.

Matière active	Produit commerciale	Dose (cc/hl)	DAR (jours)	LMR de l' U.E (mg/kg) (2008)
Dicofol	Kelthan 480g/L	150	15	1,0
Difenocoazole	Score 250 g/L	50	7	0,5

Les plantes de tomate ont été traitées par Kelthan et Score avec des doses d'application recommandée (voir Tableau IV.3). Les applications sont effectuées séparément. Le suivi des niveaux de résidus de dicofol et de difénoconazole a été réalisé sur les tomates

commerciales ayant un poids de 110 à 130 g chacune. Le traitement est appliqué à l'aide d'un pulvérisateur à dos (figure IV.7).



**Figure IV.7 :** Application des pesticides par pulvérisateur à dos et son étalonnage.

Nous avons appliqué six traitements consécutifs avec le dicofol et le difénoconazole (traitements I, traitements II, traitements III, traitements IV, traitements V et traitements VI).

## IV.5. Echantillonnage

Le tableau IV.4 représente les jours de traitement de Kelthan et Score et l'échantillonnage des fruits de tomate de site d'expérimentation.

Tableau IV.4: Jours de traitement de Kelthan et Score et l'échantillonnage des fruits de tomate.

Jours	Traitements	Echantillons	Jours	Traitements	Echantillons
0	Traitement :I Dicofol	I+0	0	Traitement:IV Difénoconazole	IV+0
4		I+4	2		IV+2
8		I+8	5		IV+5
12		I+12	8		IV+8
16		I+16	11		IV+11
20		I+20	0		V+0
0	Traitement :II Difénoconazole	II+0	4	Traitement:V Dicofol	V+4
2		II+2	8		V+8
5		II+5	12		V+12
8		II+8	16		V+16
11		II+11	20		V+20
0	Traitement :III Dicofol	III+0	0	Traitement:VI Difénoconazole et sulfate de cuivre	VI+0
4		III+4	2		VI+2
8		III+8	5		VI+5
12		III+12	8		VI+8
16		III+16	11		VI+11
20		III+20	14		VI+14
---		---	---		17

Juste avant l'application des produits 10 fruits de tomates sont prélevés pour vérifier si la culture de tomates a reçu au préalable des traitements par Kelthan et Score. Les prélèvements des fruits traités de tomates sont effectués selon le calendrier établi dans le tableau IV.3. Le jour zéro correspond à une heure après la pulvérisation des pesticides soit l'échantillon (I+0). Chaque prélèvement fait l'objet de trois répétitions.

## IV.6. Résultats et discussions

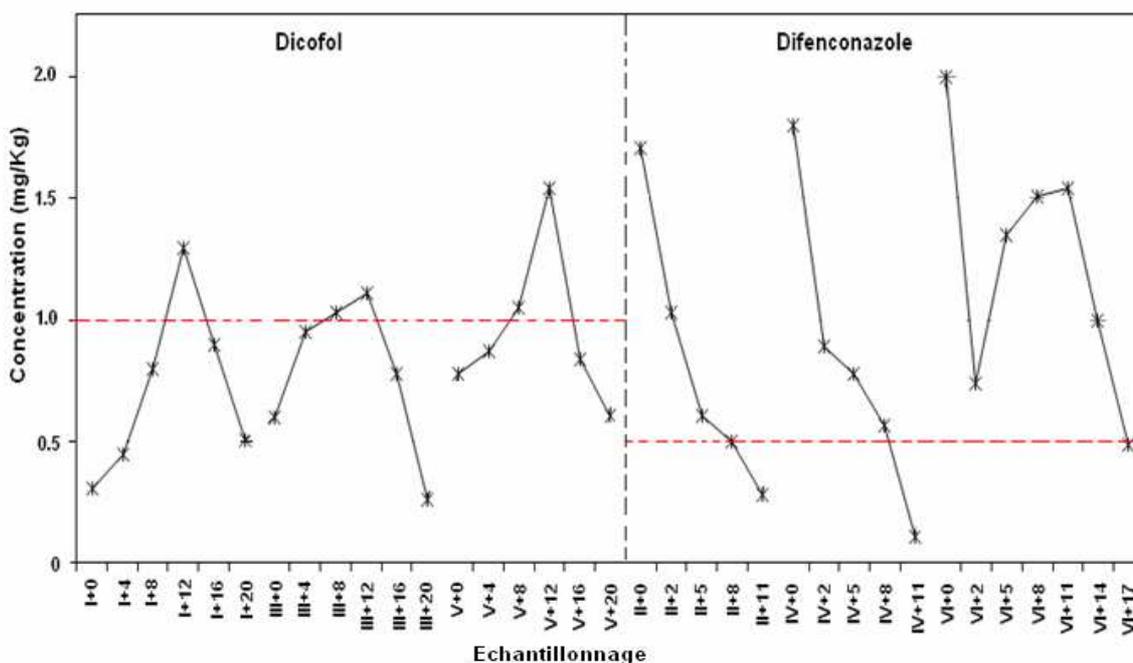
Durant notre étude de persistance, nous avons utilisé deux pesticides qui sont différents en termes de dose d'application, délai avant récolte (DAR) et limite maximale des résidus (LMR) (tableau IV.3).

Les résidus de dicofol et de difénoconazole dans les échantillons de tomate sont présentés dans les tableaux IV.5.

**Tableau IV.5:** Résidus de dicofol et de difénoconazole dans les échantillons de tomates.

<b>Dicofol</b>		<b>Difénoconazole</b>	
<b>Echantillon</b>	<b>Concentration en ppm</b>	<b>Echantillon</b>	<b>Concentration en ppm</b>
I+0	0,31	II+0	1,71
I+4	0,45	II+2	1,03
I+8	0,80	II+5	0,61
I+12	1,30	II+8	0,50
I+16	0,90	II+11	0,28
I+20	0,51	IV+0	1,80
III+0	0,60	IV+2	0,89
III+4	0,95	IV+5	0,78
III+8	1,03	IV+8	0,57
III+12	1,11	IV+11	0,11
III+16	0,78	VI+0	2,00
III+20	0,26	VI+2	0,74
V+0	0,78	VI+5	1,35
V+4	0,87	VI+8	1,51
V+8	1,05	VI+11	1,54
V+12	1,54	VI+14	1,00
V+16	0,84	VI+17	0,49
V+20	0,61	-	2,00
Maximum	1,54	-	0,28
Minimum	0,26	-	0,99
Moyenne	0,82	-	

Les courbes de dissipation de ces deux pesticides sont conçues dans la figure IV.8.



**Figure IV.8:** Courbe de dissipation de dicofol et de difénoconazole dans les fruits de tomates.

Les valeurs de résidus au temps 0 étaient proportionnellement aux doses appliquées. Les niveaux de résidus dans les fruits de tomates oscillent entre 0,26 et 1,54 mg/kg pour le dicofol et entre 0,28 et 2,00 mg/kg pour le difénoconazole avec des valeurs moyennes de 0,82 mg/kg et 0,99 mg/kg, respectivement.

Nous constatons que les concentrations maximales de dicofol après 12 jours du traitement I, traitement III et traitement V sont 1,30 ; 1,11 et 1,54 mg/kg, respectivement, qui diminuent après 16 jours pour les trois traitements. Nous confirmons bien que le délai avant récolte de dicofol est de 15 jours pour la tomate dans les conditions pratiques agricoles de la région de Souss-Massa ce qui est en accord avec les données des fabricants (tableau IV.3).

Les concentrations initiales des résidus de difénoconazole, juste après les traitements II et IV sont de 1,71 et 1,80 mg/kg respectivement. Après 8 jours, ces valeurs ont diminué à 0,5 et 0,57 mg/kg, respectivement. Ces teneurs sont au-dessous des LMR de l'U.E de difénoconazole [8].

Par contre dans le traitement VI, les concentrations de résidus de difénoconazole dans les fruits de tomates sont très élevées et qui dépassent le délai avant récolte (DAR) de difénoconazole fixé par le fabricant. Ceci pourrait être dû à la formation d'un complexe avec les ions de cuivre, qui ralentit la dégradation du difénoconazole. Après 17 jours, la concentration devient 0,49 mg/kg, inférieure à la LMR de l'U.E [8].

L'étude de la persistance du dicofol et du difénoconazole montre que le DAR pour le dicofol est de 12 jours alors que celui du difénoconazole est de 15 jours. Ces résultats sont en contradiction avec celui indiqué par le fabricant (Tableau IV.2). Nous recommandons au service d'homologation des pesticides du Maroc d'étudier la persistance en vue de bien cerner le problème de résidus sur fruit au lieu de l'étude de l'efficacité des produits vis à vis de l'ennemie visé. Aussi, pour éviter les dépassements des LMR concernant le difénoconazole dans la tomate fixés par les pays importateurs, les exportateurs Marocains effectuent uniquement deux applications de ce-dit pesticide durant le cycle de production de tomates au lieu de trois comme il a été stipulé lors de l'enquête réalisé au chapitre III.

## **V. Etude de la persistance du chlorothalonil et de l'azoxystrobine sur poivron**

### **V.1. Méthodologie**

L'étude a été réalisée dans une serre situé à Massa (Agadir- Maroc), de structure plane de type treille, couverte en plastique. La superficie totale de la serre est de 500 m<sup>2</sup>, contenant une plantation de poivron de variété «Century» avec une densité de plantation de 20000 plantes/ha (voir figure IV.9).



Figure IV.9: Site lieu de l'expérimentation.

L'étude a été réalisée durant une période de sept semaines pour l'azoxystrobine et de 27 jours pour le chlorothalonil, dans laquelle nous avons appliqué trois traitements consécutifs d'azoxystrobine (traitement I, traitement II et traitement III) avec un décalage de deux semaines entre chaque traitement, et trois traitements consécutifs de chlorothalonil (traitement I', traitement II' et traitement III') avec un décalage d'une semaine entre chaque traitement.

Les plantes de poivron ont été traitées en premier lieu par de l'Ortiva (Azoxystrobine 250g/L) avec une dose d'application recommandée de 50 cc/hL et par du Chlores 75 (Chlorothalonil 250 g/l) avec un dosage de 200 cc/hL. Les traitements ont été effectués séparément (tableau IV.6).

**Tableau IV.6:** Dose de pesticide, DAR et LMR utilisés pour le traitement des poivrons

<b>Matière active</b>	<b>Produit commerciale</b>	<b>Dose (cc/hl)</b>	<b>DAR (jours)</b>	<b>LMR UE ppm</b>
Azoxystrobine	Ortiva (250 g/L)	50	15	2
Chlorothalonil	Chlores 75 (250 g/L)	200	7	2

Les jours d'échantillonnage et de traitement pour l'azoxystrobine et le chlorothalonil sont représentés dans les tableaux IV.7 et IV.8.

**Tableau IV.7:** Jours de traitement des tomates par l'azoxystrobine et d'échantillonnage

<b>Jours</b>	<b>Traitement avec l'azoxystrobine</b>	<b>Echantillon</b>
0	I	I+0
2		I+2
4		I+4
7		I+7
12		I+12
15		I+15
0	II	II+0
2		II+2
4		II+4
7		II+7
12		II+12
15		II+15
0	III	III+0
2		III+2
4		III+4
7		III+7
12		III+12
15		III+15
21		III+21

**Tableau IV.8:** Jours de traitement des tomates par le chlorothalonil et d'échantillonnage.

<b>Jour</b>	<b>Traitement avec le chlorothalonil</b>	<b>Echantillon</b>
0	I'	I'+0
1		I'+1
3		I'+3
7		I'+7
0	II'	II'+0
1		II'+1
3		II'+3
7		II'+7
8		II'+8
10		II'+10
0	III'	III'+0
1		III'+1
3		III'+3
7		III'+7
8		III'+8
10		III'+10

Les jours d'échantillonnage pour l'azoxystrobine sont :

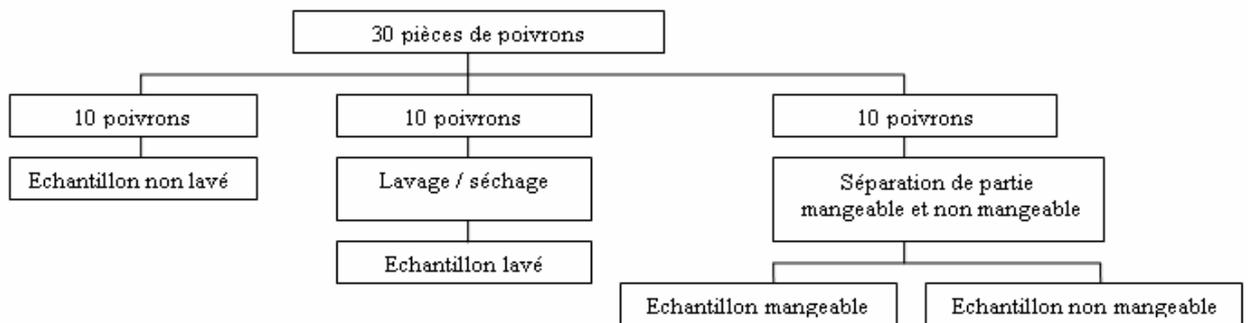
- Le zéro, le deuxième, le quatrième, le septième, le douzième et le quinzième jour, après le traitement I correspondent aux échantillons (I+0, I+2, I+4, I+7, I+12 et I+15).
- Le zéro, le deuxième, le quatrième, le septième, le douzième et le quinzième jour, après le traitement II correspondent aux échantillons (II+0, II+2, II+4, II+7, II+12 et II+15).
- Le zéro, le deuxième, le quatrième, le septième, le douzième, le quinzième et le vingt unième jour, après le traitement III correspondent aux échantillons (III+0, III+2, III+4, III+7, III+12, III+15 et III+21).

Les jours d'échantillonnage pour le chlorothalonil sont :

- Le zéro, le premier, le troisième et le septième jour, après le traitement I' correspondent aux échantillons (I'+0, I'+1, I'+3, et I'+7).
- Le zéro, le premier, le troisième, le septième, huitième et le dixième jour, après le traitement II' correspondent aux échantillons (II'+0, II'+1, II'+3, II'+7, II'+8 et II'+10).
- Le zéro, le premier, le troisième, le septième, huitième et le dixième jour, après le

traitement III' correspondent aux échantillons (III'+0, III'+1, III'+3, III'+7, III'+8 et III'+10).

A chaque prélèvement, nous prenons trois échantillons de 10 pièces de poivrons, le premier est analysé sans lavage (échantillon non lavé), le deuxième est lavé et séché (échantillon lavé), dans le troisième les parties mangeables et non mangeables sont séparées (figure IV.10 et figure IV.11). Chaque prélèvement fait l'objet de trois répétitions.



**Figure IV.10:** Préparation des échantillons des fruits de poivron.



**Figure IV.11:** Les parties mangeable et non-mangeable de poivron.

La température à l'intérieur de la serre pendant la journée varie entre 12°C et 32°C, alors que l'humidité moyenne est de 80%. Le débit d'irrigation est de 40 m<sup>3</sup> / ha.

## V.2. Résultat et discussion

Les tableaux IV.9 et IV.10 représentent respectivement les teneurs d'azoxystrobine et de chlorothalonil dans les échantillons de poivrons pendant l'étude.

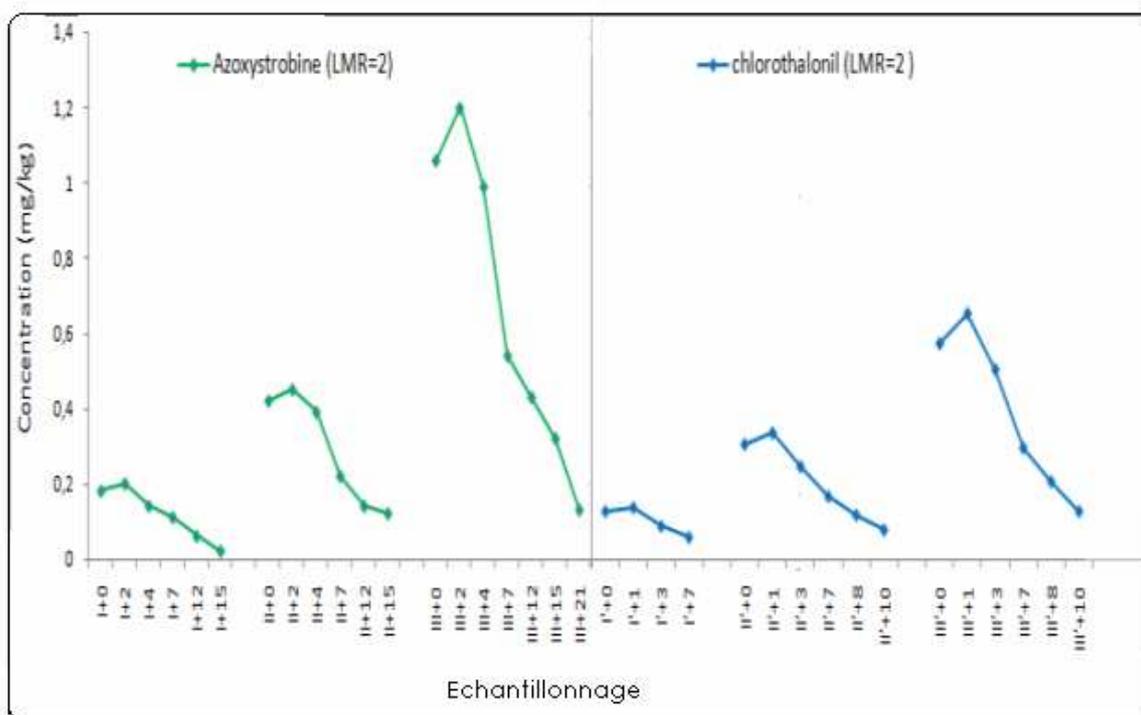
**Tableau IV.9:** Résidus d'azoxystrobine dans les échantillons de poivron pendant l'étude.

Echantillon	Non lavé en ppm	Lavé en ppm	Partie mangeable en ppm	Partie non-mangeable en ppm
I+0	0,18	0,12	0,10	0,11
I+2	0,20	0,15	0,12	0,14
I+4	0,14	0,13	0,09	0,12
I+7	0,11	0,08	0,07	0,10
I+12	0,06	0,05	0,04	0,06
I+15	0,02	0,01	0,01	0,02
II+0	0,42	0,37	0,39	0,41
II+2	0,45	0,41	0,32	0,36
II+4	0,39	0,36	0,29	0,32
II+7	0,22	0,18	0,16	0,19
II+12	0,14	0,11	0,09	0,10
II+15	0,12	0,08	0,07	0,05
III+0	1,06	0,98	0,95	1,02
III+2	1,20	1,12	1,07	1,15
III+4	0,99	0,96	0,93	0,97
III+7	0,54	0,49	0,45	0,51
III+12	0,43	0,38	0,36	0,40
III+15	0,32	0,28	0,25	0,29
III+21	0,13	0,11	0,12	0,11
Maximum	1,20	1,12	1,07	1,15
Minimum	0,02	0,01	0,01	0,02
Moyenne	0,37	0,34	0,31	0,34

**Tableau IV.10:** Résidus de chlorothalonil dans les échantillons de poivron pendant l'étude.

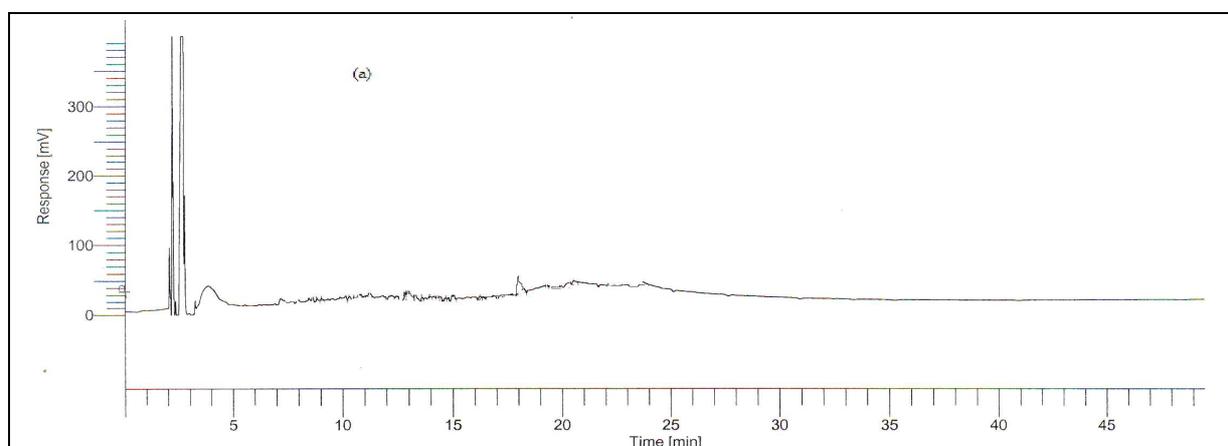
Echantillon	Non lavé ppm	Lavé ppm	Partie mangeable ppm	Partie non-mangeable ppm
I'+0	0,13	0,10	0,10	0,12
I'+1	0,14	0,12	0,11	0,13
I'+3	0,09	0,08	0,07	0,08
I'+7	0,06	0,04	0,04	0,02
II'+0	0,31	0,30	0,23	0,28
II'+1	0,34	0,28	0,21	0,23
II'+3	0,25	0,24	0,19	0,21
II'+7	0,17	0,14	0,15	0,16
II'+8	0,12	0,10	0,09	0,11
II'+10	0,08	0,07	0,06	0,08
III'+0	0,58	0,51	0,47	0,45
III'+1	0,66	0,59	0,43	0,48
III'+3	0,51	0,46	0,39	0,41
III'+7	0,30	0,27	0,25	0,29
III'+8	0,21	0,18	0,15	0,19
III'+10	0,13	0,09	0,07	0,10
Maximum	0,66	0,59	0,47	0,48
Minimum	0,06	0,04	0,04	0,02
Moyenne	0,26	0,23	0,19	0,21

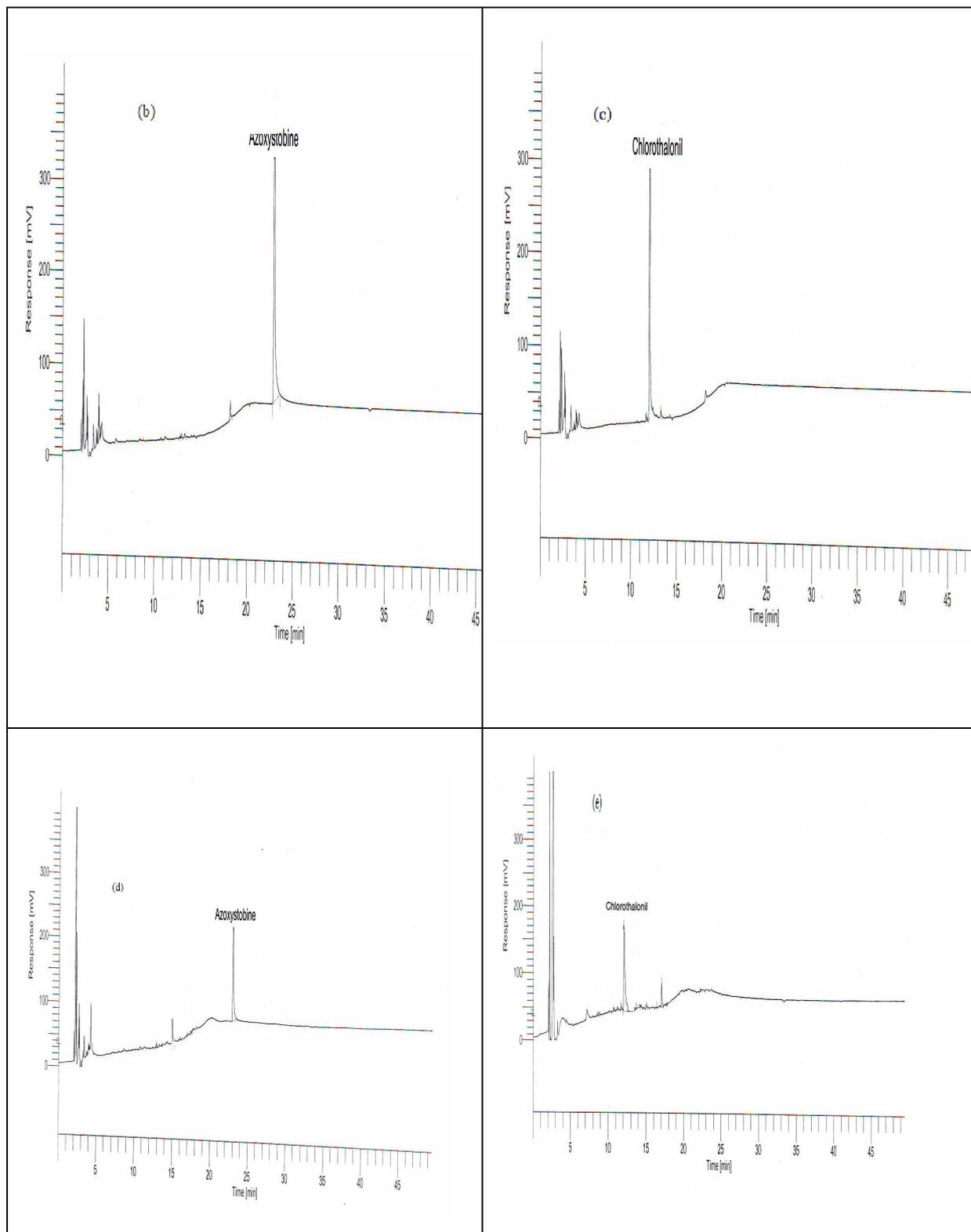
Les courbes de dissipation d'azoxystrobine et de chlorothalonil sont représentées dans la figure IV.12.



**Figure IV.12:** Niveaux de résidus d'azoxystrobine et chlorothalonil dans les poivrons non lavés.

La figure IV.13 montre un exemple de chromatogramme du témoin de poivron, d'azoxystrobine, de chlorothalonil, d'échantillon non lavé.





**Figure IV.13 :** Chromatogramme du témoin de poivron (a), standard d'azoxystrobine (b), de chlorothalonil (c), échantillon non lavé II +2 (d), échantillon non lavé II '+1 (e).

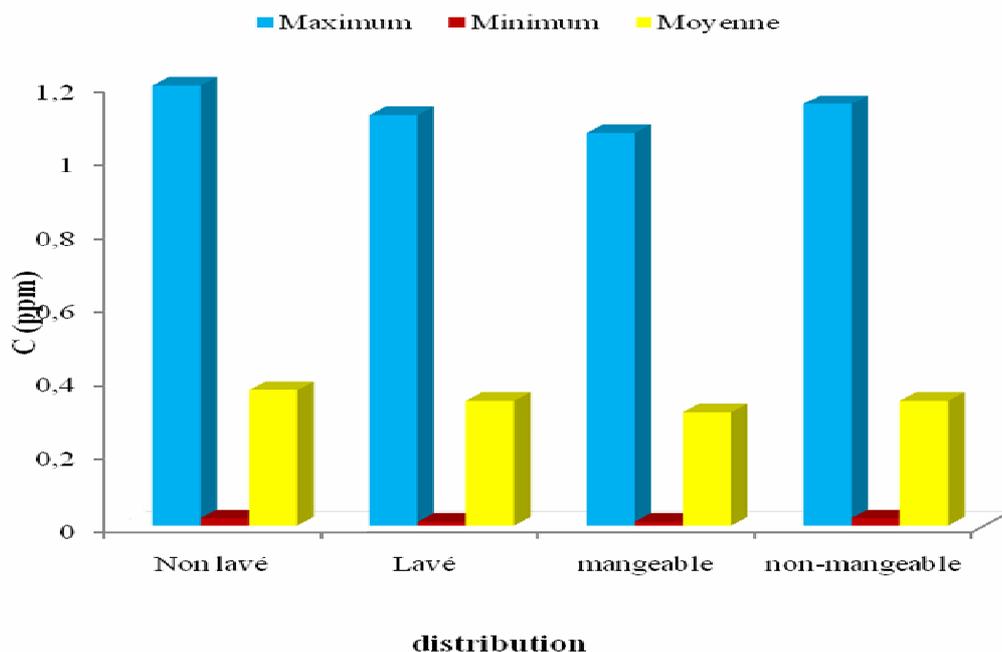
Nous constatons que :

- Les teneurs des résidus dans les fruits de poivron varient entre 0,02 et 1,14 ppm pour l'azoxystrobine et entre 0,04 et 0,55 ppm pour le chlorothalonil avec des valeurs moyennes de 0,34 et 0,22 ppm, respectivement (tableaux IV.9 et IV.10).

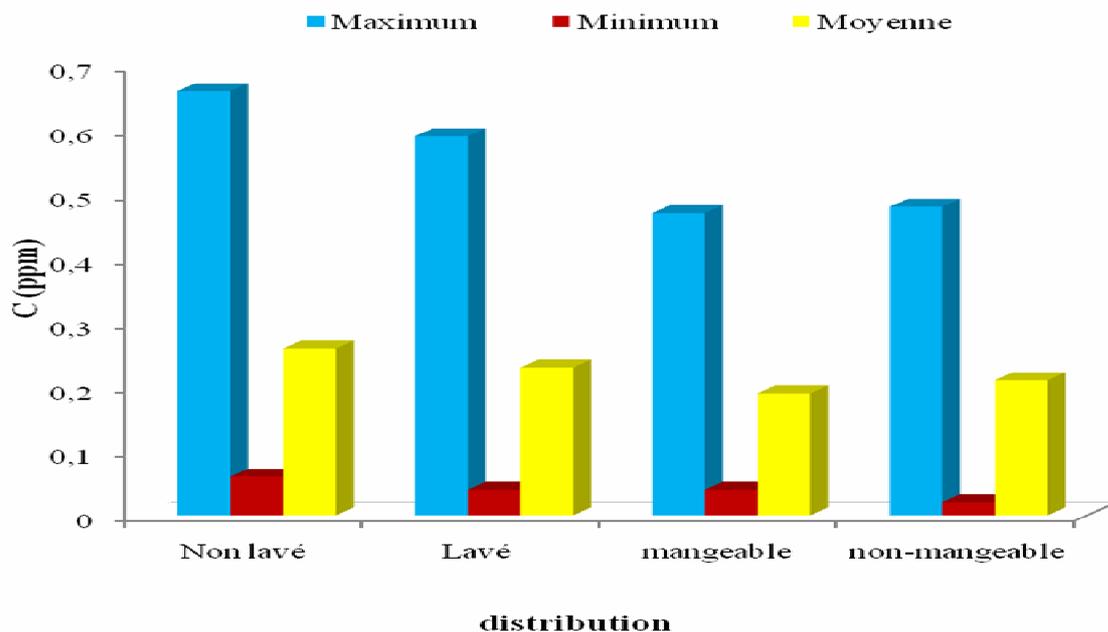
- Les courbes de dissipation d'azoxystrobine et de chlorothalonil sont similaires, ceci pourra être attribuée à la méthode de traitement et d'échantillonnage des fruits de poivrons [9] (figure IV.7).

- Les taux des résidus d'azoxystrobine et de chlorothalonil dans le poivron pendant les trois traitements consécutifs sont toujours inférieurs aux limites maximales des résidus de l'U.E [2]. La concentration la plus élevée enregistrée pour l'azoxystrobine après le deuxième jour de troisième traitement est de 1,20 ppm alors que pour celui de chlorothalonil est de 0,58 ppm immédiatement après la troisième application de produit commerciale chlores 75. Par conséquent, ces LMRs peuvent être considérées compatibles avec les bonnes pratiques agricoles de la culture de poivron en sous serre de la région de Souss Massa au sud du Maroc. Les mêmes constatations ont été faites par Vincenzo et al [10] pour l'utilisation de l'azoxystrobin, du pyrimethanil, du cyprodinil et du fludioxonil sur les tomates.

L'effet du lavage et de la distribution des résidus de chlorothalonil et d'azoxystrobine entre les parties mangeables et non-mangeables sont illustrés dans les figures IV.14 et IV.15.



**Figure IV.14** : Effet des traitements sur les résidus d'azoxystrobine dans le poivron.



**Figure IV.15 :** Effet des traitements sur les résidus de chlorothalonil dans le poivron.

On constate qu'il n'y a pas de différences statistiquement considérables entre les échantillons non lavés, lavés, les parties mangeables et non-mangeables du poivron pour l'azoxystrobine et le chlorothalonil (figure IV 14 et IV.15). Par conséquent, nous pouvons conclure que les traitements culinaires habituellement appliqués aux poivrons avant la consommation et le lavage intensif ne réduisent pas les résidus de pesticides. En raison de leur liposolubilité élevée, ces deux pesticides peuvent être rapidement et fortement absorbés et retenus par la cire de la peau du poivron [11-13].

Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par Valverde et al [14] sur les poivrons après plusieurs applications de pyridaben et tralomethrin.

## VI. Conclusion

L'étude de la persistance du dicofol et du difénoconazole sur les fruits de tomate, de chlorothalonil et d'azoxystrobine sur les poivrons cultivés sous serre dans la région de Souss-Massa au sud du Maroc nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- Les concentrations maximales de dicofol après 12 jours du traitement I, traitement III et traitement V sont de 1,30 ; 1,11 et 1,54 mg/kg, respectivement. Après 16 jours on a une nette diminution pour les trois traitements. Nous confirmons bien que le délai

avant récolte de dicofol est de 15 jours pour la tomate dans les conditions de pratiques agricoles de la région de Souss Massa.

- Les concentrations initiales des résidus du difénoconazole, juste après les traitements II et IV sont de 1,71 et 1,80 mg/kg respectivement. Après 8 jours, ces valeurs sont diminuées de 0,5 et 0,57 mg/kg, respectivement, ces teneurs sont au-dessous des LMRs de l'U.E de difénoconazole. Par contre, dans le traitement VI, les concentrations des résidus de difénoconazole dans les fruits de tomate sont très élevées et dépassent le délai avant récolte (DAR) de difénoconazole fixé par le fabricant. Après 17 jours, la concentration devient 0,49 mg/kg inférieure au LMR de l'U.E.
- L'étude de la persistance de dicofol et de difénoconazole montre que le DAR pour le dicofol est de 12 jours alors que pour celui du difénoconazole est de 15 jours. Ces résultats sont en contradiction avec celui indiqué par le fabricant. Nous recommandons pour le service d'homologation des pesticides du Maroc d'étudier la persistance pour bien cerner le problème des résidus sur fruit au lieu de l'étude de l'efficacité des produits vis à vis de l'ennemi visé. Aussi, pour éviter les dépassements des LMR fixées par les pays importateurs concernant les teneurs de difénoconazole dans les tomates, les exportateurs Marocains effectuent uniquement deux applications de ce pesticide durant le cycle de production de la tomate.
- Les taux de résidus d'azoxystrobine et de chlorothalonil dans le poivron pendant les trois traitements consécutifs sont toujours inférieurs aux limites maximales des résidus de l'U.E. La concentration la plus élevée enregistrée pour l'azoxystrobine après le deuxième jour de troisième traitement est de 1,20 ppm alors que celle du chlorothalonil est de 0,58 ppm immédiatement après la troisième application de produit commerciale chlores 75. Par conséquent, ces LMRs peuvent être considérées compatibles avec les bonnes pratiques agricoles de la culture de poivron en sous serre de la région de Souss-Massa au sud du Maroc.
- Il n'y a pas de différence statistiquement appréciable entre les échantillons non lavés, lavés, les parties mangeables et non-mangeables du poivron pour l'azoxystrobine comme pour le chlorothalonil. Par conséquent, nous pouvons conclure que les traitements culinaires habituellement appliqués aux poivrons avant la consommation et le lavage intensif ne réduisent pas les résidus des pesticides.

## Références bibliographiques

- [1] Keikotlhaile B.M., Spanoghe P., Steurbaut W. **2010**, Food and Chemical Toxicology 48,1.
- [2] Index phytosanitaire, **2009**, Ed. ACTA, S. Cluzeau et C. Paternelle.
- [3] Ammermann E., Lorenz G., Schelberger K., Wenderoth B., Sauter H., Rentzea C. - BAS-490 F: **1992** a broad- pectrum fungicide with a new mode of action. - Proc. Brighton Crop Prot. Conf. – Pests Dis.,1, 403.
- [4] Godwin J.R., Anthony V.M., Clough J.M., Godfrey C.R.A. -.ICIA 5504: a novel broad spectrum, systemic  $\beta$ -methoxyacrylatefungicide. - Proc. Brighton Crop Prot. Conf. - Pests Dis., **1992**, 1,435-442.
- [5] Margot P., Huggenberger F., Amrein J., Weiss B. - CGA279202: **1998** a new broad-spectrum strobilurin fungicide. - Proc. Brighton Crop Prot. Conf. - Pests Dis., , 2, 375-382.
- [6] Environmental Protection Agency (EPA) of USA. **2003**, Rules and regulations Azoxystrobin. Federal Register, 68(117):36480–36487[EB/OL].
- [7] Havrard H. **1999**, Direction Général de la concurrence de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF), note d'information N°1000 du 1/11/99 Paris France.
- [8] Directives 76/895/EEC, 86/362/EEC, 86/363/EEC & 90/642/EEC.
- [9] Tomlin, C., **2000**, Ed. The Pesticide Manual, 12th ed.; British Crop Protection Council: Surrey, U.K.,
- [10] Vincenzo L. G, A. Angioni, A. Aguilera. Mariateresa R, and Cabras P. **2002**, J. Agric.Food Chem., 50 (7) 1929
- [11] Elkins E. R. **1989**, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 72 533.
- [12] Holland P. T.; Hamilton, D.; Ohlin, B.; Skidmore, M. W. **1994**, Pure Appl. Chem. 66,335.
- [13] Burchat C. S.; Ripley, B. D.; Leishman, P. D.; Ritcey, G. M.; Kakuda, Y.; Stephenson, G. R. **1998**, Food Addit. Contam. 15 61.
- [14] Valverde A., Aguilera A., Rodriguez M., Boulaïd M. and El Begrani M. **2002**, J. Agric. Food Chem, 50 7303.

## Chapitre V:

### Etude de la dégradation de difénoconazole sous l'effet de photo- oxydants atmosphériques à l'interface solide/gaz

#### I. Etude bibliographique sur les produits phytosanitaires dans l'atmosphère.

##### I.1. Atmosphère

L'atmosphère qui enveloppe la terre est un mélange de différents gaz et particules. Elle est constituée de plusieurs couches concentriques, dont les limites correspondent à des inversions du gradient vertical de température. On distinguera ainsi : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère.

C'est dans la première couche que se manifeste principalement la pollution. En effet la troposphère constitue le réceptacle de toutes les émissions atmosphériques, d'origines naturelle ou anthropique et représente 80 % de la masse totale de l'atmosphère. Lorsqu'un composé est émis dans cette couche, il peut y subir des réactions photochimiques ou réagir avec d'autres composés atmosphériques, mais également être transporté vers la stratosphère ou être déposé à la surface de la Terre [1,2]. L'atmosphère est constituée majoritairement d'espèces chimiques à l'état gazeux, dont les principales sont le diazote ( $N_2$ , 78 %), le dioxygène ( $O_2$ , 21 %) et l'argon (Ar, 1 %). En plus de ces trois éléments qui constituent 99,96 % de son volume sec, l'atmosphère contient un très grand nombre d'espèces chimiques comme les autres gaz rares, les oxydes de carbone, d'azote et de soufre, le dihydrogène, le méthane, l'ozone, l'ammoniac, les acides chlorés, nitrés et soufrés, mais aussi des composés organiques saturés, insaturés, aromatiques, oxygénés, soufrés et nitrés, ainsi que des espèces instables telles que les radicaux hydroxyle (OH), peroxydes ( $RO_2$ )... L'eau, quant à elle, joue un rôle particulier car son pourcentage peut varier de 0 à 4 % de la composition atmosphérique (0,33 % en moyenne).

##### I.2. Pesticides dans l'atmosphère

Jusqu'à présent la pollution par les pesticides est généralement perçue au travers de leur présence dans les eaux, les sols et dans les denrées alimentaires. Cependant, beaucoup de

pesticides transitent par l'atmosphère où leur comportement peut affecter les propriétés physico-chimiques de l'atmosphère (pouvoir oxydant, formation des particules, acidité.....). De nombreuses études font état de la présence de pesticides et de leurs produits de dégradation dans toutes les phases de l'atmosphère [2-6].

Des mesures sur le terrain ont montré que la concentration de ces produits dans l'air est de l'ordre de quelques dizaines de nanogramme par mètre cube aussi bien en milieu rural qu'en milieu urbain [4-9]. Ces composés sont, donc, considérés comme des polluants atmosphériques qui entrent dans la catégorie des composés organiques semi-volatils. Ces contaminants sont volontairement répandus à grande échelle dans l'environnement, pour détruire les adventices et protéger les plantes cultivées et les récoltes des attaques d'insectes, de champignons parasites, de rongeurs, etc. Or, pendant l'épandage et suivant les conditions météorologiques et les modes d'applications, de 25 % à 75 % des produits phytosanitaires ne se déposent pas sur les aires traitées, ce taux pouvant même atteindre 90 % sur des sols humides [1,10]. Les pesticides peuvent donc s'introduire dans l'atmosphère directement lors de l'application mais aussi après leur dépôt en se volatilisant ou encore en s'y diffusant par les phénomènes d'érosion. Outre le risque sanitaire direct que représentent les pesticides, de par leur nature, dans l'atmosphère, ils peuvent subir des dégradations chimiques ou photochimiques et participer ainsi au mécanisme réactionnel atmosphérique en produisant des aérosols et des polluants secondaires tel que l'ozone. Pour les pesticides les plus stables, ils peuvent subir des transports à longue distance, grâce à la circulation des vents, et contaminer ainsi les zones les plus reculées de la planète telle que l'antarctique [3].

La compréhension de la problématique de la pollution de l'air par les produits phytosanitaires est très lacunaire en comparaison avec d'autres composantes de la pollution primaire. Ceci est dû à :

- la récente prise de conscience de cette forme de pollution
- la complexité et la diversité des molécules actives utilisées.
- aux difficultés techniques liées à leurs modes de prélèvement et d'analyse.

### **I.3. Les principaux processus de transferts de pesticides dans l'atmosphère.**

Les pesticides pénètrent dans l'atmosphère suivant divers processus et peuvent ensuite être déplacés dans les différentes phases de l'atmosphère sur des zones très éloignées de leur site d'application et ainsi contaminer des écosystèmes non ciblés. On distingue trois principaux processus d'introduction des pesticides dans l'atmosphère:

- la dérive au moment l'application du produit.
- la volatilisation qui peut avoir lieu plusieurs jours, semaines voire plusieurs mois après le traitement.
- L'érosion éolienne sous forme d'aérosol.

### ***1.3.1. Dérive lors de l'épandage***

La dérive correspond à la proportion de produits phytosanitaires, qui n'atteint pas la surface traitée [11] et qui passe dans le compartiment atmosphérique au moment de l'application. Cette dérive peut représenter jusqu'à 50 % du produit épandu [11]. Il existe deux manières pour quantifier la dérive [12]. La première consiste à déterminer la différence entre la quantité sortant des buses des pulvérisateurs et celle atteignant la cible, la deuxième consiste à déterminer la quantité déposée à proximité des parcelles. La dérive est fortement influencée par :

- les modes d'applications. En effet le transfert des pesticides dans l'atmosphère dépend de la taille des gouttelettes pulvérisées. Les petites gouttes légères peuvent s'évaporer, une fois dans l'atmosphère elles peuvent être adsorbées sur les aérosols ou être entraînées par le vent jusqu'à une zone de dépôt ou se volatiliser. Notons que lors de l'épandage, au moyen des rampes de pulvérisateur, les émissions spontanées vers l'atmosphère, sont estimées de 1 à 30 %. Les traitements par avion, n'atteignent qu'à 50 % la cible [13]. Les jets portés utilisés en arboriculture possèdent aussi une faible efficacité [13]. De ce fait pour effectuer un traitement efficace, minimiser la dérive et atteindre d'une manière uniforme la plus grande proportion de la zone ciblée, un compromis entre la pulvérisation les gouttelettes de petites tailles et celles de diamètre moyen doit être trouvé.
- les conditions météorologiques (température, hygrométrie, vitesse et orientation du vent,...). En effet la dérive est favorisée par un temps chaud et sec du fait de la diminution de taille des gouttelettes émises [14], mais le vent reste le principal facteur de dérive, et elle est d'autant plus importante que la vitesse du vent est élevée.
- Les propriétés physiques représentatives des bouillies appliquées,
- les conditions locales à savoir la topographie du terrain et le type de sol.
- le choix et le réglage des matériels de pulvérisation (hauteur des rampes, calibrage des buses,...).

### ***1.3.2. Volatilisation***

La volatilisation post-application peut se produire à partir des sols ou à partir de la plante traitée. Les pertes par ce processus sont aussi importantes voir supérieures que la dérive, elles peuvent atteindre jusqu'à 90% de la dose appliquée pour les produits les plus sensibles à ce processus. Elle peut durer de quelques jours à quelques semaines (voire plus) en suivant des cycles parfois diurnes [15].

Le processus de volatilisation post-application dépend de nombreux facteurs :

- Les propriétés physico-chimiques du composé telles que sa pression de vapeur, solubilité et constante de Henry, qui déterminent le taux de volatilisation du pesticide, et la forme physique du produit sous laquelle la substance active est appliquée (poussières, granulés, liquides,...).
- les conditions météorologiques (température, humidité, vent, ensoleillement) [16].
- la structure et les propriétés du sol [17], le contenu en eau du sol (humidité). Un sol dans la capacité d'adsorption est élevée (riche en argile ou en matière organique) réduit le taux de volatilisation des pesticides. Un sol humide, par évaporation favorise la volatilisation des pesticides.
- la nature de la surface d'adsorption du pesticide [18]. Ainsi, des études ont montré que la volatilisation est plus favorable à partir des feuilles que du sol [19] : la volatilisation des pesticides depuis les plantes est trois fois plus élevée que celle provenant du sol dans des conditions météorologiques similaires [20].

### ***1.3.3. Erosion éolienne***

L'érosion éolienne est un autre phénomène de transfert des pesticides dans le compartiment atmosphérique. Ce processus correspond à l'ensemble des phénomènes qui dégradent et désagrègent le sol traité, en produisant des fines particules sur lesquelles sont adsorbés des pesticides, sous l'action du vent. Ainsi les particules de sol arrachées et entraînées par le vent vont donc alimenter le compartiment atmosphérique en pesticides. Ce phénomène dépend essentiellement des facteurs suivants :

Facteur causal : climat (vitesses de vent, nature et humidité du sol). L'érosion est favorisée par les vents violents en particulier lors des saisons sèches.

Facteur de conditionnement :

- Nature du sol (texture et la taille des particules). Plus les particules sont légères, plus leur distance de déplacement est élevée. Les particules dont le diamètre est inférieur à 20 microns sont capables de parcourir plusieurs centaines de kilomètres. En revanche

les grosses particules sont en général déposées à proximité de la zone traitée.

- Topographie et couvert végétal. L'érosion éolienne est favorisée dans les régions de grandes plaines dégagées et concerne les cultures à faible couverture végétale et celles qui laisse le sol à nu durant de longues périodes.
- Bonnes pratiques agricoles.

#### I.4. Répartition de pesticides entre les différentes phases de l'atmosphère

Une fois dans l'atmosphère, le pesticide se répartit entre les phases aqueuse, gazeuse et particulaire et atteint un état d'équilibre entre les différentes phases. Cet état d'équilibre dépend des facteurs suivants :

- Les propriétés physico-chimiques de produit phytosanitaire, en particulier sa pression de vapeur et la constante de Henry.
- Les conditions climatiques : température, vent, hauteur des nuages et humidité.

La réactivité des pesticides dans l'atmosphère et leurs processus de déposition sur les surfaces sont largement liés aux facteurs cités ci-dessus. De ce fait il est important de savoir dans quelle phase se trouvent les pesticides afin de pouvoir prédire leur devenir dans l'atmosphère.

##### I.4.1. Distribution gaz/particules

Le comportement atmosphérique des pesticides est en partie gouverné par la distribution gaz/particules. En effet, elle a beaucoup d'impact sur les dépôts sec et humide, la dégradation photochimique mais également sur le transport dans l'atmosphère. Pour quantifier cette distribution gaz/particules, plusieurs modèles ont été proposés. Les plus connus sont :

- **Le modèle théorique de Junge-Pankow** : il s'agit du premier modèle théorique de répartition qui a été développé principalement pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ce modèle proposé par Junge (1977) [21] est défini par l'équation suivante :

$$\phi = \frac{[HAP]_{part}}{[HAP]_{part} + [HAP]_{vap}} = \frac{c_J \theta_J}{P^0 + c_J \theta_J}$$

$\Phi$  est la fraction de composé adsorbé sur les particules,  $P^0$  (Pa) est la pression de vapeur saturante du composé à l'état pur,  $\theta_J$  ( $\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$ ) est la surface des particules par unité de volume et  $C_J$  ( $\text{Pa cm}^{-1}$ ) est une constante qui dépend de la chaleur de condensation, du poids

moléculaire du composé considéré et de la température.  $[HAP]_{vap}$  et  $[HAP]_{part}$  sont respectivement les concentrations du HAP dans la phase gazeuse et la phase particulaire ( $ng\ m^{-3}$ ). Cette équation a été déterminée en utilisant l'équation de BET comme point de départ et en considérant que l'équilibre de sorption entre la phase gazeuse et les particules en suspension est rapidement atteint [21].

- **Le modèle proposé par Yamasaki et al.** [22] : la répartition gaz/particule met essentiellement en jeu des phénomènes d'adsorption physique. Elle peut être quantifiée à partir de l'expression suivante :

$$K_p = \frac{[P]}{[G] \cdot [TSP]}$$

où  $K_p$  ( $m^3 \cdot mg^{-1}$ ) est le coefficient de partition gaz/particules à l'équilibre,  $[G]$  et  $[P]$  (en  $mg/m^3$ ) sont respectivement les concentrations du composé en phase gazeuse et particulaire et  $[TSP]$  ( $mg \cdot m^{-3}$ ) est la concentration totale de particules en suspension. Cette équation a été élaborée par Yamasaki et al [22] à partir de l'équation d'adsorption simplifiée de Langmuir en admettant que la surface totale de la particule est supérieure à la surface recouverte par le composé.

#### ***1.4.2. Distribution gaz/liquide***

Le fractionnement du pesticide, dissout dans des gouttes d'eau des nuages, entre la phase gazeuse et liquide peut s'écrire de la manière suivante :

$$f_x = \frac{[X_{aq}]}{[X_{aq}] + [X_g]}$$

$[X]_{aq}$  et  $[X]_g$  sont respectivement les concentrations du pesticide en phase liquide et en phase gazeuse (nombre de mole/unité de volume).

En transformant la concentration du pesticide en phase gazeuse comme suit :

$$[X_g^{aq}] = [X_{aq}] \times L_{wc}$$

Où la fraction  $f_x$  est un coefficient qui est indépendant du contenu d'eau liquide [Herman, 23].

$[X_g^{aq}]$  : La concentration du pesticide dans la phase liquide rapportée à un volume d'air,

$L_{wc}$  est le contenu d'eau liquide dans les nuages. (volume d'eau par volume d'air) (donner la valeur la val [24])

En considérant que l'équilibre gaz/liquide est atteint, la fraction  $f_x$  peut s'écrire sous la forme:

$$f_x = \frac{[X_g^{aq}]}{[X_g^{aq}] + [X_g]} = \frac{[X_{aq}] \times L_{wc}}{[X_{aq}] \times L_{wc} + [X_g]} = \frac{H \times R \times T \times L_{wc}}{Hx \times R \times T \times L_{wc} + 1}$$

où H est la constante de Henry ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ ) et R est la constante des gaz parfaits.

La détermination du paramètre  $f_x$  permet de déterminer à la fois l'importance de l'élimination du pesticide par lessivage et le lieu où les réactions de dégradation du pesticide vont se produire.

### ***1.4.3. Transport***

Plusieurs [25-29] études ont montré que les pesticides peuvent être transportés via le cycle d'eau et les masses d'air sur des milliers de kilomètres loin de leur source d'émission. Elles se condensent dans les régions froides de la planète.

Larsson et al [30] ont montré qu'un phénomène de transport longue distance existe en particulier pour les organochlorés. Ils remarquent aussi une diminution des concentrations du sud au nord tant dans l'air que dans les retombées.

Ballschmiter et al. [31] ont étudié les échanges interhémisphériques. Ils ont montré que ces échanges auraient principalement lieu dans les océans. Iwata et al. [32] ont étudié le rôle joué par les océans dans le transport à longue distance des pesticides. Ils ont montré que les molécules ayant une constante de Henry faible sont moins transportables par l'atmosphère et sont sorbés par l'eau.

Le transport des produits phytosanitaires est influencé par les facteurs suivants :

- la durée de vie des pesticides dans l'atmosphère. Ce paramètre dépend des processus d'élimination des pesticides dans l'air.
- les conditions météorologiques : tous les paramètres (T, vent, humidité....) qui déplacent l'équilibre gaz/particules vers la phase gazeuse favorisent le transport.
- 

## **1.5. Les processus d'élimination des pesticides de l'atmosphère**

Afin de mieux maîtriser le comportement réactionnel des pesticides dans l'atmosphère, il est nécessaire de comprendre les différentes voies d'élimination qui existent pour le pesticide durant son séjour atmosphérique. Ces processus regroupent les dépôts secs et humides ainsi que les réactions photochimiques.

### ***1.5.1. Processus de dépôts***

Pour déterminer l'impact de dépôts (secs ou humides) des pesticides sur

l'environnement, de nombreux travaux ont été effectués [33-37]. De ce fait, plusieurs paramètres ont été étudiés dans le but comprendre ce processus (les facteurs influençant ce processus, sa contribution dans l'élimination des pesticides atmosphériques, le temps de lessivage, le mode d'action.....). On distingue deux types de mécanismes qui mènent aux dépôts des pesticides à la surface terrestre, soit par précipitation (dépôts humides), soit par dépôts secs qui n'implique pas les précipitations.

### 1.5.1.a Dépôt sec

Globalement, les processus fondamentaux qui mènent à des dépôts secs de pesticides atmosphériques sont la sédimentation, les impacts par inertie ou interception et la diffusion. Les trois premiers mécanismes concernent seulement les particules alors que la diffusion concerne les polluants gazeux et particulaires.

La sédimentation correspond à l'effet de la gravité terrestre sur les particules. Ce processus devient dominant avec celui d'impact par inertie pour des particules de quelques dizaines de microns. La diffusion du pesticide gazeux ou particulaire de l'atmosphère vers une surface est généralement décomposée en deux étapes qui correspondent, premièrement, au transfert de l'atmosphère vers la surface par la turbulence atmosphérique, et deuxièmement, au transfert du polluant dans une couche très fine en contact avec la surface. Le processus d'impact par inertie est particulièrement important pour les dépôts sur des surfaces à géométrie compliquée telles que la végétation.

La vitesse de déposition au sol peut être déterminée par la relation suivante [36]:

$$V_d = 100 \times \left( \frac{X}{86400} \right)$$

Où  $V_d$  est la vitesse de déposition en  $\text{cm.s}^{-1}$ ,  $X$  (m/jour) est la déposition sèche représentée par une quantité de matière par unité de surface par jour ( $\text{ng.m}^{-2}/\text{jour}$ ) rapportée à la concentration du composé dans l'air ambiant ( $\text{ng.m}^{-3}$ ), 86 400 correspond à la conversion des jours en seconde et 100 à la conversion des mètres en cm.

La vitesse de dépôt sec dépend de plusieurs facteurs [33-36] :

- Nature de pesticides (gazeux, sous forme d'aérosol, associés à des particules
- Propriétés physico-chimiques (masse, taille, coefficient de diffusion, solubilité.....)
- Conditions météorologiques (vitesse de vent, saisons,.....)

- Nature des surfaces réceptrices (sol, végétation, bâti, eau...)

### **1.5.1.b Dépôts humides**

Les dépôts humides sont définis comme étant tout dépôt par précipitations (pluie, neige, grêle), par impact de gouttelettes de nuage sur une montagne ou la sédimentation de gouttelettes de brouillards. Les dépôts humides par précipitation sont dans l'ensemble les plus importants.

La déposition humide se produit par :

- « **Rain out** » qui correspond à un lessivage dans le nuage. Ce processus s'effectue selon deux mécanismes. Le premier concerne les particules contaminées. Ces particules jouent le rôle de noyau de condensation pour des gouttes de nuage et les pesticides présents dans ces particules sont donc incorporés dans ces gouttes. Le deuxième concerne les pesticides gazeux ou particulaires. Ces composés sont captés par les gouttes de nuage ou de pluie dans le nuage. Les polluants gazeux sont captés par dissolution dans la phase aqueuse. Les polluants particulaires sont captés lorsque la particule entre en collision avec une goutte de nuage ou de pluie.

- « **Wash out** » qui correspond à un lessivage sous le nuages entre la surface terrestre et la base du nuage.

Ce lessivage a lieu pour les polluants gazeux qui sont solubles dans l'eau. Plus un polluant gazeux n'est soluble, mieux il sera lessivé. Pour les particules, le lessivage se fait par collision avec les gouttes de pluie. Ces collisions avec les gouttes de pluie peuvent se produire de différentes manières, par diffusion, lors d'un impact par interception d'une particule par une goutte, et lors d'un impact par inertie.

L'efficacité d'élimination de pesticides par dépôt humide dépend donc de la solubilité et la concentration des polluants gazeux et de la taille et de la masse volumique des particules ; il dépend aussi de l'intensité de la précipitation [33,34].

### ***1.5.2. Les processus de dégradation atmosphériques des pesticides***

L'atmosphère est un milieu réactif très complexe. Pendant son séjour atmosphérique un pesticide peut subir un ensemble processus réactionnel impliquant sa dégradation photochimique. En effet Les pesticides, tout comme les composés organiques volatils, elles peuvent être photooxydés en phase gazeuse [38-39] ou à l'interface air/sol par réaction avec les oxydants atmosphériques tels que les radicaux OH, l'ozone et les radicaux NO<sub>3</sub>, ainsi que par photolyse par le rayonnement solaire. Ces processus d'oxydation conduisent à la

formation de produits qui peuvent présenter un caractère environnemental plus ou moins nocif comparé aux molécules primaires. Il apparaît donc nécessaire de connaître les cinétiques et les mécanismes de ces réactions pour pouvoir évaluer la persistance atmosphérique des composés phytosanitaires et leurs produits de dégradation sur l'atmosphère.

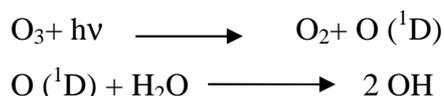
### 1.5.2.a Dégradation par photolyse

Le rayonnement solaire qui atteint l'atmosphère est situé dans le visible et le proche UV entre (290-800) nm, donc tout pesticide absorbant ce rayonnement est susceptible d'être éliminé par photolyse. Ce processus d'élimination dépend des paramètres suivants : la section efficace d'absorption  $\sigma(\lambda)$ , le rendement quantique  $\phi(\lambda)$ , et le flux actinique  $I(\lambda)$ . En phase particulière la vitesse de photolyse peut être influencée par la nature de l'aérosol [40].

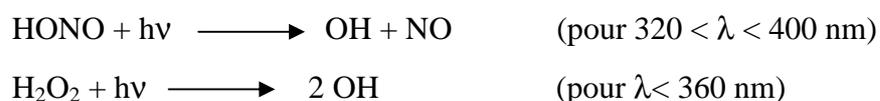
### 1.5.2.b Dégradation par les principaux oxydants atmosphériques

- **Radical OH :**

Le radical hydroxyle (OH) est le principal photo-oxydant atmosphérique. Il joue un rôle déterminant dans la durée de vie de la majorité des composés atmosphériques. Sa concentration moyenne dans l'atmosphère est estimée à  $10^6$  pendant 24 h [41]. Les sources de ce radical sont la photodissociation de l'ozone à une longueur d'onde ( $\lambda > 320$  nm) via les étapes suivantes :



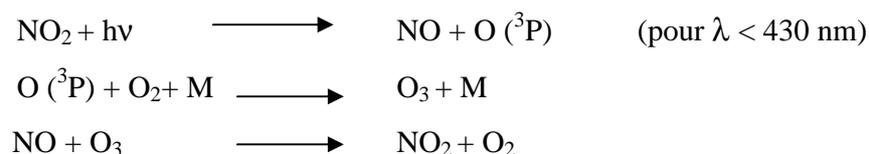
Dans les zones polluées le radical OH peut se produire par les réactions de photolyse de HONO et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



La photo-oxydation des COV produit aussi une quantité non négligeable de radicaux hydroxyles, selon un mécanisme réactionnel en chaîne.

- **Ozone troposphérique :**

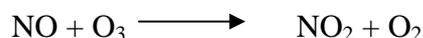
90 % de l'ozone troposphérique est d'origine photochimique le reste provenant de la couche stratosphérique. L'ozone est formé suite à des réactions chimiques mettent en jeu le rayonnement solaire, les NOx et le dioxygène via les étapes réactionnelles suivantes :



Ces trois processus forment un équilibre entraînant une concentration stationnaire de l'ozone. La présence d'un composé organique perturbe cet équilibre par l'intermédiaire de radicaux peroxy  $\text{RO}_2$  car ces derniers réagissent principalement avec NO pour l'oxyder en  $\text{NO}_2$  via la réaction :



Cette réaction entre en compétition avec la réaction :

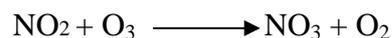


Cela entraîne une accumulation de l'ozone, en particulier dans les zones polluées.

La capacité photo-oxydante de l'ozone troposphérique est importante dans le cas des composés présentant une double liaison.

- **Radical nitrate ( $\text{NO}_3$ ) :**

Le radical nitrate est l'un des principaux photooxydants atmosphériques nocturnes. Le jour il disparaît rapidement, par photolyse, en raison de sa forte absorption dans le visible. Il se forme principalement par la réaction :



La teneur troposphérique en  $\text{NO}_3$  en milieu pollué peut atteindre quelque centaine de pttv [42]. Comme dans le cas de l'ozone ce radical est initié principalement la photooxydation des composés insaturés. De même il peut aussi activer la dégradation des composés organiques azotés (amides) ou soufrés (thiols).

### 1.5.2.c Etat des connaissances

Nombreux travaux ont été effectués pour étudier et comprendre la photooxydation des produits phytosanitaires dans l'eau [43-44]. Cependant la photo-oxydation des pesticides, dans l'atmosphère, en phase gazeuse [38] ainsi que à l'interface air/particule [45,46] reste relativement peu explorée. En effet la majorité de ces produits possède une faible capacité de volatilisation, cela rend leurs études de photooxydation difficilement réalisables dans la phase

gazeuse. De ce fait le choix des molécules étudiées en phase gazeuse est basé sur leurs propriétés physico-chimiques, à savoir leurs pressions de vapeur et constantes de Henry. Les travaux réalisés dans ce domaine concernent les produits phytosanitaires dont la pression de vapeur est supérieure à quelques dizaines de millitorrs ou dont la constante de Henry est inférieure à  $10^5 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . Les techniques expérimentales utilisées sont souvent de grandes chambres de simulation atmosphérique couplées avec plusieurs techniques analytiques.

Pour les composés complexes non volatilisables, certains auteurs [47] ont mené des études sur des molécules modèles de pesticides. Ces études ont un grand intérêt pour la méthode SAR « Structure and Activity Relationship » qui consiste à calculer la constante de vitesse des pesticides complexes en fonction de la structure moléculaire.

Atkinson et al. [38] ont compilé les principaux travaux effectués sur la photooxydation des pesticides en phase gazeuse et particulaire. Ils ont dressé un état de lieu sur les grandes lacunes existant dans ce domaine du point de vue cinétique et mécanistique. Récemment un certain nombre de travaux [47-50] ont été menés pour apporter plus de données cinétiques et mécanistiques et améliorer nos connaissances sur le devenir atmosphérique des pesticides. Ces études ont mis en évidence l'élimination de certains pesticides par photolyse directe et par réaction avec les radicaux OH en phase gazeuse. Des produits gazeux et particulaires de dégradation ont été identifiés.

En phase particulaire, des travaux ont été réalisés par les auteurs [51-52] sur la dégradation des pesticides dans les conditions atmosphériques. Les données cinétiques déterminées dans les références [51,52] ont permis de déduire les temps de vie atmosphériques des pesticides étudiés et d'expliquer la persistance de ces composés dans l'atmosphère. Ces études ont mis aussi en évidence l'influence de la nature du substrat solide sur la réactivité hétérogène des pesticides.

En conclusion pour comprendre le devenir atmosphérique des pesticides il est essentiel de tenir compte de leur réactivité dans les différentes phases atmosphériques. Cependant, au vu de la très grande diversité des produits phytosanitaires et des facteurs influençant leurs dégradation atmosphérique (propriétés physico-chimiques, nature du support etc...) il apparaît indispensable d'effectuer un très grand nombre de déterminations cinétiques et mécanistiques dans diverse conditions avant que l'on soit en mesure d'établir des corrélations structure réactivité. C'est dans ce contexte que se situe le présent travail qui consiste à déterminer les paramètres cinétiques des réactions de difénoconazole avec l'ozone et avec le radical hydroxyle.

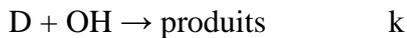
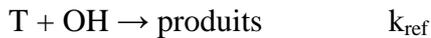
## I.6. Notions de cinétique chimique

### I.6.1. Cinétique relative

Lorsque la mesure de la concentration du photo-oxydant n'est pas possible avec les moyens expérimentaux dont on dispose, il s'agit de travailler en relatif par rapport à une substance dont on connaît la réactivité. *C'est notre cas dans l'étude de l'oxydation par les radicaux hydroxyles.*

Dans ce cas, notons D, le pesticide étudié et T, la référence introduite dans le milieu.

D et T réagissent avec les radicaux hydroxyles :



D et T sont également soumis à des réactions parasites :



Ecrivons l'équation de disparition de T

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_{\text{ref}} [OH] \cdot [T] + k'_{\text{ref}} [T] \quad (1)$$

$$(1) \text{ devient } k_{\text{ref}} [OH] \cdot dt = -\frac{d[T]}{[T]} - k'_{\text{ref}} [T] \cdot dt \quad (2)$$

$$\text{De même on obtient pour D : } k[OH] \cdot dt = -\frac{d[D]}{[D]} - k' \cdot dt \quad (3)$$

$$\text{En divisant (3) par (2), il vient : } \frac{k}{k_{\text{ref}}} = \frac{\frac{d[D]}{[D]} + k' \cdot dt}{\frac{d[T]}{[T]} + k'_{\text{ref}} \cdot dt} \quad (4)$$

En réarrangeant et en intégrant (4), on obtient :

$$\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[D]_0}{[D]_t}\right) = \frac{k}{k_{\text{ref}}} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[T]_0}{[T]_t}\right) + \left(k' - \frac{k}{k_{\text{ref}}} \cdot k'_{\text{ref}}\right) \quad (5)$$

En représentant  $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[D]_0}{[D]_t}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[T]_0}{[T]_t}\right)$ , on obtient une droite dont la pente

correspond au rapport  $k/k_{\text{ref}}$ . Connaissant  $k_{\text{ref}}$ , on en déduit  $k$ , objet de notre étude.

### 1.6.2. Temps de vie atmosphérique

Le temps de vie atmosphérique tient compte de toutes les sources d'élimination du pesticide dans l'atmosphère. Il peut être défini comme [53] :

$$\frac{1}{\tau_{\text{tot}}} = \frac{1}{\tau_{\text{dep}}} + \frac{1}{\tau_{\text{chim}}} \quad (6)$$

$\tau_{\text{dep}}$  correspond au temps de déposition qui comprend lui-même une contribution due aux dépositions sèches et une autre aux dépositions humides.

$\tau_{\text{chim}}$  correspond au temps de vie relativement aux processus chimique. Il rend compte de la dégradation photochimique,  $\tau_{\text{phot}}$ , et celle relative aux principaux photo-oxydants atmosphériques,  $\tau_{\text{OH}}$ ,  $\tau_{\text{O}_3}$ ,  $\tau_{\text{NO}_3}$  :

$$\frac{1}{\tau_{\text{chim}}} = \frac{1}{\tau_{\text{phot}}} + \frac{1}{\tau_{\text{OH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{O}_3}} + \frac{1}{\tau_{\text{NO}_3}} \quad (7)$$

Pour un photo-oxydant X, on définit le temps de vie relativement à ce photo-oxydant par :

$$\tau_{\text{X}} = \frac{1}{k_{\text{X}}[\text{X}]} \quad (8)$$

Où  $k_{\text{X}}$  est la constante de vitesse de la réaction d'ordre 2 entre le pesticide étudié et le photo-oxydant considéré.

### 1.6.3. Modèle de réactivité hétérogène

La cinétique en phase hétérogène, entre un composé en phase gazeuse X et un composé Y en phase particulaire, peut être décrite par les modèles de Langmuir-Hinshelwood et de Langmuir-Rideal détaillés ci-après. Dans notre cas le composé X est représenté par l'ozone et le composé Y par le pesticide.

#### 1.6.3.a Modèle de langmuir-Hinshelwood adapté à la cinétique atmosphérique particulaire

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique atmosphérique en phase hétérogène. Ce modèle est basé sur les hypothèses fondamentales suivantes :

- l'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir: monocouche sur une surface homogène. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique qui est donc limitante.
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.
- ce mécanisme propose que les deux réactifs X et Y sont adsorbés et font l'objet d'une réaction biomoléculaire après leur adsorption.

En chimie atmosphérique ce modèle suppose que le composé Y possède un temps de résidence infiniment élevé sur la surface de telle sorte qu'il fait partie intégrante de la surface. La réaction se surface peut s'écrire :



La vitesse surfacique de la réaction est :  $\mathbf{v_s = k^{\text{II}} \cdot [X]_s [Y]_s} \quad (10)$

$[X]_s$  et  $[Y]_s$  sont respectivement les concentrations surfaciques des composés X et Y (molécule/cm<sup>2</sup>) et  $k^{\text{II}}$  la constante de vitesse du second ordre entre les espèces adsorbées (molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

$$\text{avec } [X]_s = \theta_X \cdot [SS] \quad (11)$$

$\theta_X$  est le taux de recouvrement de surface par le réactif X et  $[SS]$  représente la quantité totale des sites d'adsorption en termes de concentration surfacique.

Selon l'isotherme de Langmuir le paramètre  $\theta_X$  est donné par la relation :

$$\theta_X = \frac{K_X \cdot [X]_g}{1 + K_X [X]_g} \quad (12)$$

$K_X$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir du composé X et  $[X]_g$  est la concentration de X en phase gazeuse.

A partir des équations (10), (11), et (12) on peut déduire l'expression de la constante de vitesse observée du pseudo premier ordre  $k_{\text{obs}}$  :

$$k_{\text{obs}} = \frac{k^{\text{II}} \cdot [\text{SS}] \cdot K_X \cdot [\text{X}]_g}{1 + K_X [\text{X}]_g} = \frac{k_{\text{max}} \cdot K_X \cdot [\text{X}]_g}{1 + K_X [\text{X}]_g} \quad (13)$$

$k_{\text{max}} = k^{\text{II}} \cdot [\text{SS}]$  est la constante de vitesse maximale qui peut être obtenue à des très grandes concentrations du composé gazeux X. En fittant la constante  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration du composé gazeux X on peut déduire les paramètres  $K_X$  et  $k_{\text{max}}$ .

### 1.6.3.b Modèle de langmuir-Rideal

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que le composé Y est tout d'abord adsorbé sur la surface et qu'il réagit ensuite avec le composé X présent en phase gazeuse. X peut être adsorbé sur la surface mais ne réagit pas avec Y adsorbé.

La réaction en phase hétérogène surface est définie par :



La vitesse de la réaction s'écrit :  $v_{\text{réaction}} = k^{\text{II}} \cdot \theta_y \cdot [\text{X}]_g$  (15)

$\theta_y$  est donnée par la relation de langmuir :

$$\theta_y = \frac{K_y \cdot [\text{Y}]_g}{(1 + K_X [\text{X}]_g + K_y [\text{Y}]_g)} \quad (16)$$

La vitesse de la réaction s'écrit alors :  $v_{\text{réaction}} = \frac{k^{\text{II}} K_y \cdot [\text{Y}]_g \cdot [\text{X}]_g}{(1 + K_X [\text{X}]_g + K_y [\text{Y}]_g)}$  (17)

Si on considère que le composé Y possède un temps de résidence infiniment élevé sur la surface de tel sorte qu'il fait partie intégrante de la surface et que la quantité de X adsorbée à la surface est faible, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v_s = -d[\text{Y}]_s/dt = k^{\text{II}} \cdot [\text{Y}]_s [\text{X}]_g = k_{\text{obs}} \cdot [\text{Y}]_s \quad (18)$$

ce qui conduit à  $d(\ln [\text{Y}]_s)/dt = k_{\text{obs}} = k^{\text{II}} \cdot [\text{X}]_g$  (19)

Dans ces conditions la constante de vitesse  $k^{\text{II}}$  est déduite en traçant  $k_{\text{obs}}$  à différentes concentrations de X.

## II. Procédure expérimentale

### I.7. Dispositif expérimental

Le réacteur est constitué d'un cylindre de 1 m de long. Il est équipé de fenêtres de quartz aux deux extrémités permettant le passage d'un faisceau lumineux d'analyse issu d'une lampe à deutérium. Un ensemble de lentilles permet de focaliser ce faisceau lumineux pour analyse sur une camera CCD (Figure V.1).

La cellule est munie d'un capteur de pression et comprend un certain nombre de piquage permettant l'arrivée et l'évacuation de gaz vecteur et des photo-oxydants.

Les dépôts de pesticides sont réalisés par évaporation d'un aliquot d'un mL d'une solution standard de 1 ppm de pesticide déposée à l'aide d'un micro pipette dans une nacelle de quartz de  $3 \times 2 \times 1$  (Lxlxh)  $\text{cm}^3$ .

#### II.1.1 Photolyse

Les expériences de photolyse sont réalisées à température et pression ambiante dans des conditions statiques. Le réacteur est placé dans une enceinte cylindrique muni de 10 lampes UV réparties régulièrement sur la périphérie. Elles émettent dans une gamme de longueurs d'ondes situées entre 280 et 400 nm (Figure V.1).

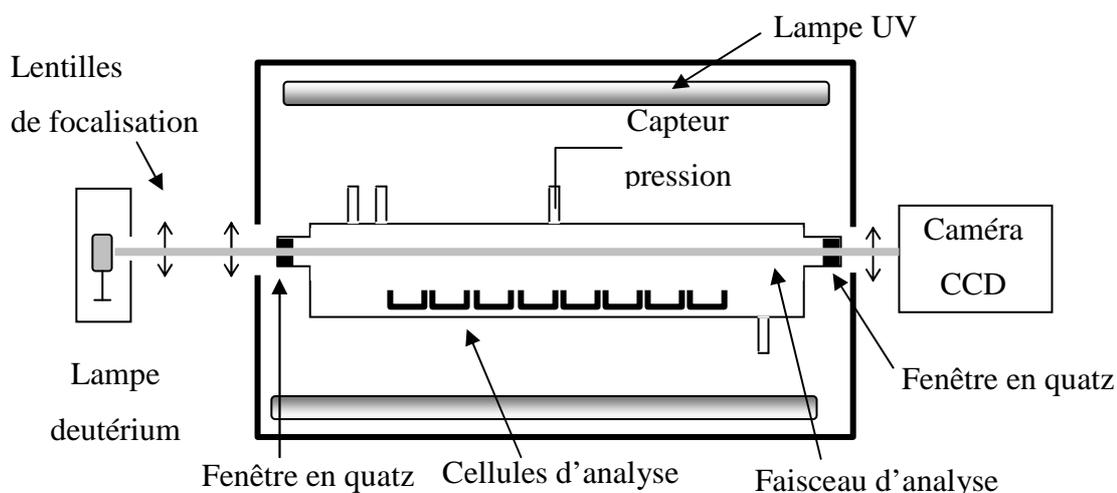


Figure V.1 : Schéma du réacteur

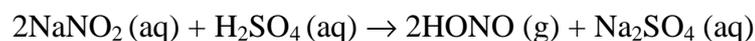
Les nacelles contenant le dépôt de pesticide sont insérées dans le réacteur et soumises au rayonnement lumineux. Les nacelles sont prélevées à intervalles de temps croissant. Le dépôt est extrait et analysé par GC-MS.

### II.1.2 Oxydation par les radicaux OH

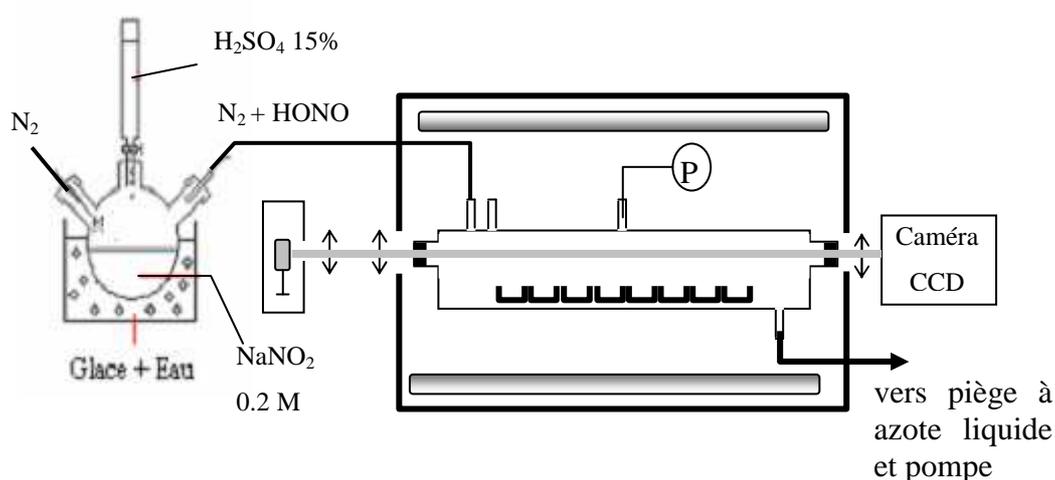
Le dispositif de base est utilisé conjointement à un dispositif de production de radicaux OH. Les radicaux OH sont produits par photolyse de l'acide nitreux à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm selon la réaction :



L'acide nitreux gazeux est fabriqué en ajoutant goutte à goutte une solution d'acide sulfurique à 15% à une solution 0.2 M de nitrite de sodium (Figure V.2) :



L'acide nitreux est entraîné dans le réacteur par un courant d'azote à 78.5 ml/min, sous une pression qui peut être fixée dans une gamme de 35 à 200 Torr. Il est irradié par 6 lampes UV émettant entre 200 et 400 nm et se photolyse conduisant à la formation des radicaux OH (Figure V.2.).



**Figure V.2.** Schéma diagramme de génération d'OH.

Le temps de séjour de la phase gazeuse dans le réacteur sous ses conditions est d'environ 18 minutes. Ne disposant pas des techniques nécessaires, la concentration de radicaux OH n'est

pas accessible directement : c'est la concentration de l'acide nitreux qui est contrôlée dans nos expériences. L'absorbance de l'acide nitreux dans le réacteur est mesurée par spectroscopie UV-VIS à 354 nm. Connaissant la section efficace de l'acide nitreux ( $4.87 \pm 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>/molecule) [54], sa concentration est calculée selon la loi de Beer-Lambert. Dans nos expériences les concentrations d'HONO seront fixées entre 3 et  $16 \times 10^{14}$  molecules/cm<sup>3</sup>. Un ventilateur permet de dissiper la chaleur émise par les lampes UV et maintenir la température du réacteur à 29°C.

Ne pas connaître la concentration en radicaux OH implique l'utilisation d'un composé référence dont la réactivité en phase hétérogène est connue et de réaliser l'étude de la réactivité du difénoconazole relativement à la référence. Le terbutylazine, dont la réactivité vis à vis de OH a été déjà étudiée par Pflieger et al [51] est choisi comme référence.

Un nombre égal de nacelles contenant du difénoconazole ou du terbutylazine est introduit dans le réacteur et une nacelle de chaque est retiré à intervalle de temps croissant. Les dépôts sont extraits séparément et analysés par GC-MS.

### ***I.7.1. II.1.3 Ozonolyse***

L'ozone est produit en amont du réacteur à partir d'un courant d'oxygène dans un ozonolyseur haute tension. Ce courant d'oxygène et d'ozone est introduit dans le réacteur. Un courant d'azote auxiliaire aide au réglage de la pression entre 30 et 200 Torr. Le temps de séjour du gaz dans le réacteur se situe dans ces conditions entre 10 et 34s. L'ozone en excès est détruit par catalyse sur un fil d'argent chauffé à 70°C environ. Un piège à azote liquide pour faire le piégeage avant la pompe.

L'absorbance de l'ozone est mesurée par voie optique à 254 nm et sa concentration est calculée selon la loi de Beer Lambert connaissant  $\sigma = 1.128 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>molecule<sup>-1</sup> [55]. Les expériences sont réalisées dans le noir pour éviter tout risque de photolyse.

## **I.8. Méthode analytique**

### ***II.2.1. Procédure d'extraction***

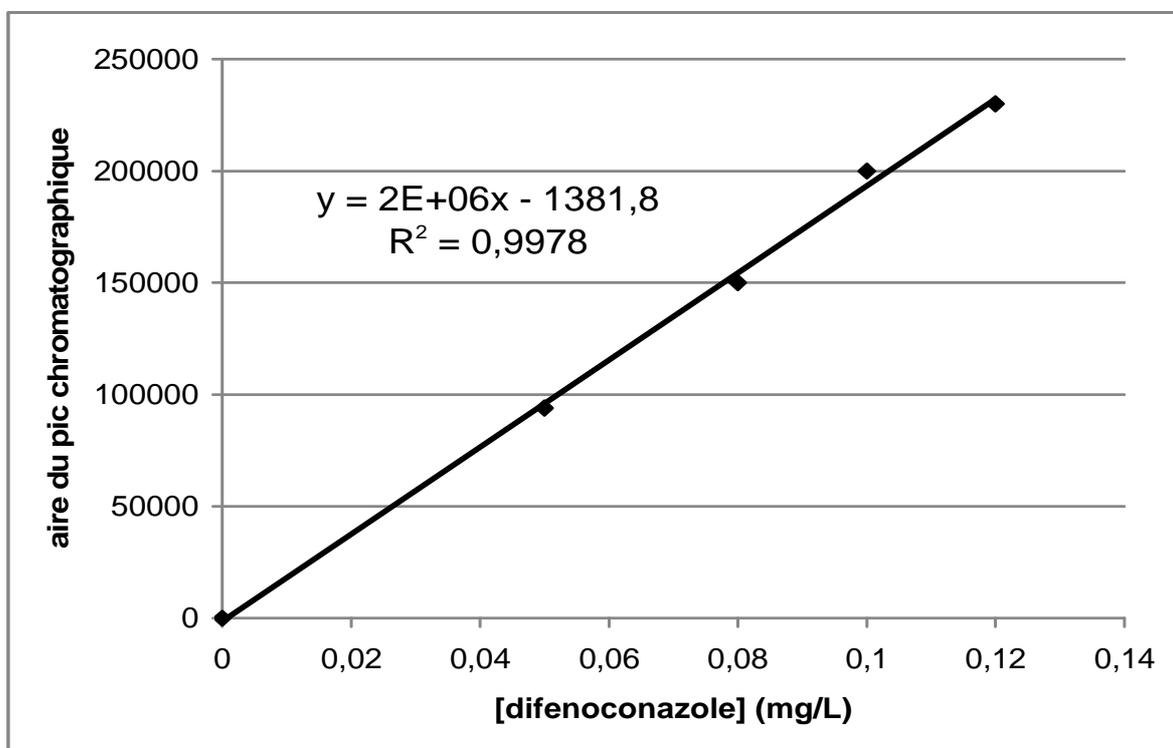
Le dépôt résiduel des nacelles est extrait par 6 fois 1 mL de dichlorométhane. Le volume final est ramené à 10 mL dans une fiole jaugée. La même procédure d'extraction est appliquée à un dépôt non exposé à la lumière et/ou au photo-oxydant et permet d'établir que

le taux de recouvrement de l'extraction est de 95%. Par ailleurs, les échantillons non exposés extraits sont utilisés comme blanc dans nos procédures.

### II.2.2. Conditions d'analyse

La quantification du pesticide est réalisée par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse Thermofisher Trace Ultra – DSQII. La colonne utilisée est une Thermo TR-5ms 15 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm. Les injections de 2.4 µL sont réalisées en mode splitless à 260°C pendant 1 min. Le gaz vecteur, de l'Hélium alpha gaz 2 fourni par Air liquide, circule à débit constant de 1 mL/min dans la colonne.

La température est maintenue à 50°C pendant 0.5 min puis augmente jusqu'à 300°C à raison de 50°C .min<sup>-1</sup>. La température finale est maintenue 2 minutes. La ligne de transfert est portée à 280°C. Le détecteur de masse fonctionne en impact électronique. La source est portée à 280°C. Les analyses sont réalisées en mode SIM sur les masses 265.0 ± 0.3, 323.0 ± 0.3 et 325.0 ± 0.3 pendant un temps de 100 ms chacune. Le gain du détecteur est fixé à 1880 V. Dans ces conditions, le difénoconazole sort à 6.45 min. La courbe d'étalonnage obtenue dans ses conditions est linéaire (Figure (V.3)).



**Figure V.3 :** Courbe d'étalonnage du difénoconazole dans les conditions décrites précédemment

L'étude de la photo-oxydation du difénoconazole par les radicaux hydroxyles nécessite l'utilisation d'une référence, le terbutylazine. Un protocole de quantification le concernant a été développé. Le programme chromatographique est le même si ce n'est que la température finale de la colonne est de 250°C.

Les analyses sont réalisées en mode SIM sur la masse  $214.0 \pm 1.0$  avec un dwell time de 200 ms. Le gain du détecteur est fixé à 1880 V. Dans ces conditions, le temps de rétention du terbutylazine est de 4.89 min.

## II. Résultats et discussions

### II.1. Photolyse

La figure V.4 est un exemple de résultat de photolyse. Dans ce graphique nous avons présenté l'évolution de pourcentage de difénoconazole résiduel en phase solide en fonction de temps. Une analyse de ces courbes par une cinétique du premier ordre nous permet d'extraire la constante de vitesse qui est de l'ordre de  $(8.50 \pm 0.25) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . Dans ces conditions, température ambiante, pression atmosphérique et rayonnement UV (300-400nm) artificiels, le temps de demi-vie de ce composé dépasse une dizaine d'heures (environ 14h).

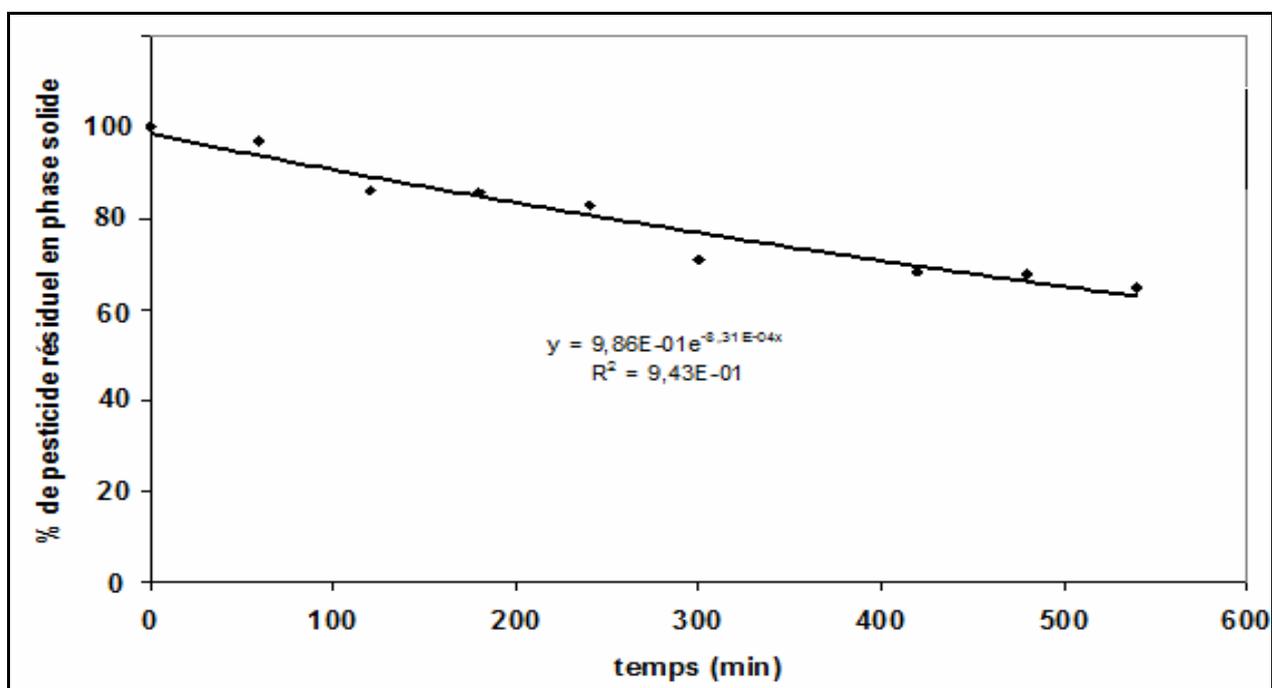
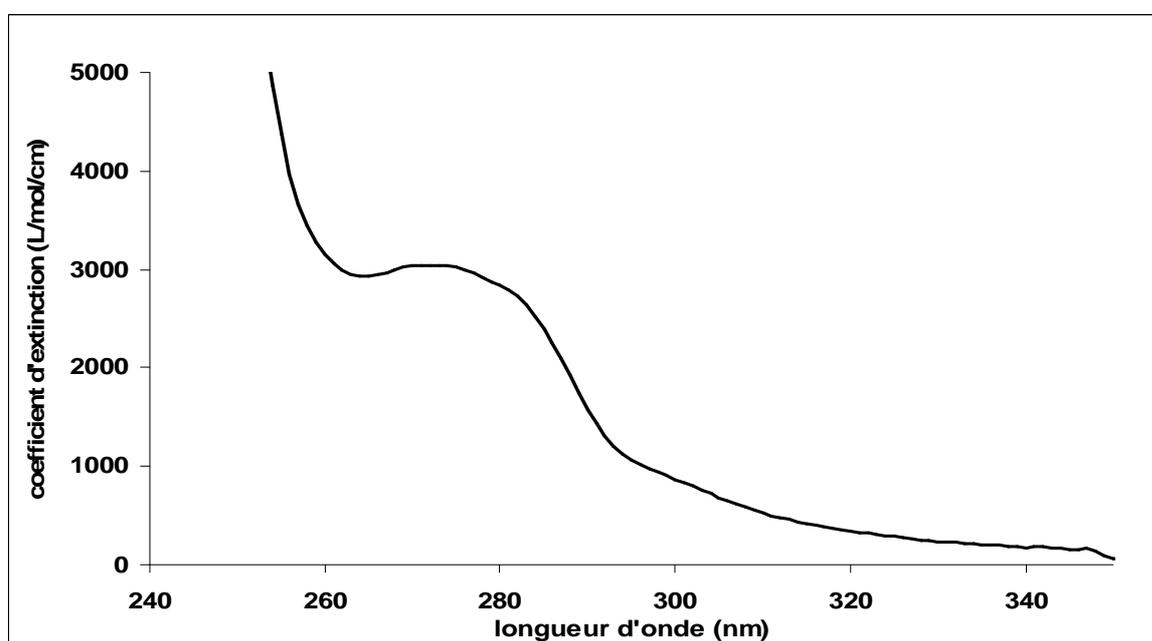


Figure V.4 : Evolution de la quantité de difénoconazole résiduelle dans les conditions de photolyse.

Ce temps de vie très court n'est pas représentatif de la photolyse par les rayons du soleil en raison d'un flux actinique différent pour la lumière artificielle. L'intérêt de l'étude de la photolyse dans le réacteur permet de connaître, dans le cas de l'étude de la réaction avec les radicaux OH, l'effet de la lumière sur le pesticide : en effet, les lampes à lumière UV sont utilisées pour fabriquer les radicaux OH par photo dissociation de l'acide nitreux.

Cependant, nous avons donc enregistré le spectre d'une solution aqueuse de difénoconazole entre 300-400 nm et avons constaté (figure V.5) qu'au delà de 320 nm l'absorption de difénoconazole est relativement faible.



**Figure V.5 :** Spectre UV-visible de difénoconazole en phase aqueuse à 298.

## II.2. Réactivité hétérogène avec l’ozone

### II.2.1. Conditions expérimentales

L’ozonolyse du difénoconazole est réalisée pour six concentrations d’ozone. Le Tableau V.1 résume l’ensemble des conditions expérimentales.

**Tableau V.1:** Conditions expérimentales de la réaction entre le difénoconazole et l’ozone

Expérience	Masse pesticide ( $\mu\text{g}$ )	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pression (Torr)	Absorbance $\text{O}_3$	$[\text{O}_3]$ (molecule/ $\text{cm}^3$ )
1	1.0	$20 \pm 2$	$110 \pm 40$	$1,25 \pm 0,15$	$1,11 \pm 0.13 \cdot 10^{15}$
2	0.25	$20 \pm 2$	$92 \pm 11$	$0,96 \pm 0,11$	$8,50 \pm 0.10 \cdot 10^{14}$
3	1.0	$20 \pm 2$	$254 \pm 8$	$0,82 \pm 0,06$	$7,26 \pm 0.53 \cdot 10^{14}$
4	1.0	$20 \pm 2$	$97 \pm 16$	$0,84 \pm 0,08$	$7,43 \pm 0.71 \cdot 10^{14}$
5	1.0	$20 \pm 2$	$107 \pm 15$	$0,43 \pm 0,01$	$3,81 \pm 0.88 \cdot 10^{14}$
6	1.0	$20 \pm 2$	$119 \pm 27$	$0,29 \pm 0,08$	$2.57 \pm 0.71 \cdot 10^{14}$

### II.2.2. Résultats

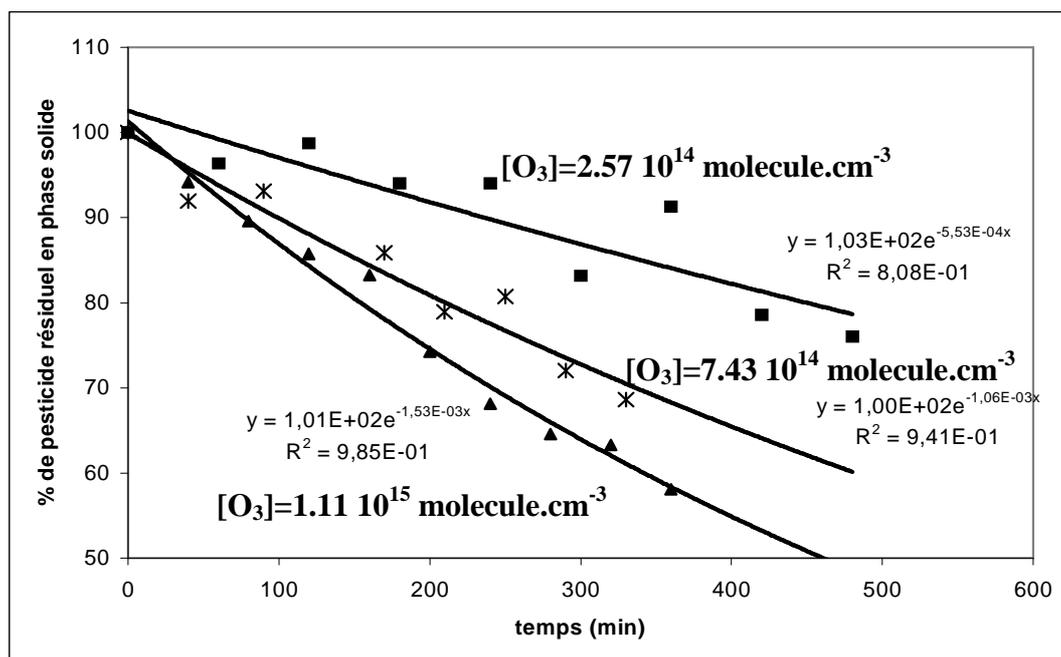
A intervalles de temps croissants, des nacelles sont retirées du réacteur, extraites et analysées par GC-MS dans les conditions décrites au paragraphe III.1.3. En fonction des conditions expérimentales appliquées, on observe 30 à 50 % de dégradation des pesticides au bout de 500 minutes d’exposition au milieu réactionnel (Figure V.6).

Nous avons réalisé les expériences dans des conditions de pseudo premier ordre où la quantité de l’ozone est constante durant toute la manipulation. Les courbes obtenues ont ainsi été analysées par une cinétique de pseudo premier ordre:

$$[\text{pesticide}]_t = [\text{pesticide}]_o \exp(-k_{\text{obs}}t)$$

$[\text{pesticide}]_o$  et  $[\text{pesticide}]_t$  sont les concentrations de difénoconazole à  $t_0$  et  $t$ , respectivement analysées par GC-MS.  $k_{\text{obs}}$  est la constante apparente observée de premier ordre de la réaction de pesticide. Ainsi nous avons extrait les constants  $k_{\text{obs}}$  dont la valeur

augmente avec la quantité d'ozone.



**Figure V.6 :** Evolution de la quantité de difénoconazole résiduelle pour différentes concentrations d'ozone.

Les constantes déterminées pour les différentes expériences sont rassemblées dans le Tableau V.2.

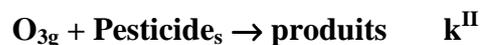
**Tableau V.2 :** Constantes apparentes de réaction entre le pesticide solide et l'ozone gazeux

Expérience	$[O_3]$ (molécule/cm <sup>3</sup> )	$k_{obs}$ (min <sup>-1</sup> )
1	$1,11 \pm 0,13 \cdot 10^{15}$	$1,76 \pm 0,35 \cdot 10^{-3}$
2	$8,50 \pm 0,10 \cdot 10^{14}$	$1,23 \pm 0,25 \cdot 10^{-3}$
3	$7,26 \pm 0,53 \cdot 10^{14}$	$1,06 \pm 0,21 \cdot 10^{-3}$
4	$7,43 \pm 0,71 \cdot 10^{14}$	$1,12 \pm 0,22 \cdot 10^{-3}$
5	$3,81 \pm 0,88 \cdot 10^{14}$	$0,8 \pm 0,16 \cdot 10^{-3}$
6	$2,57 \pm 0,71 \cdot 10^{14}$	$0,55 \pm 0,11 \cdot 10^{-3}$

Pour exploiter ces données nous avons utilisé les deux modèles de cinétique hétérogène décrite dans le paragraphe 1.6.3.

- **Modèle de Langmuir Rideal**

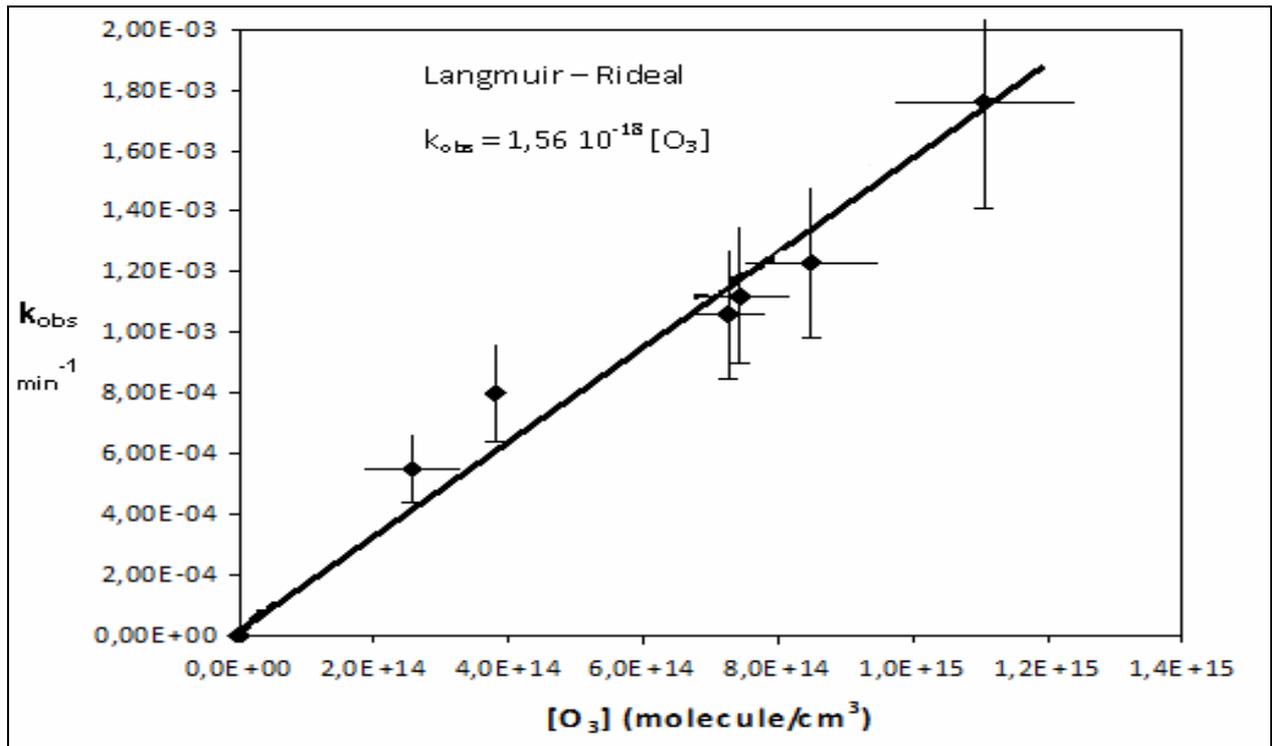
Dans les hypothèses de Langmuir Rideal (voir paragraphe **1.6.3.b**), le pesticide adsorbé sur la surface réagit avec l’ozone gazeux selon le processus :



Dans ces conditions, la constante cinétique observée de pseudo premier ordre est proportionnelle à la concentration de l’ozone  $k_{\text{obs}} = k^{\text{II}} [\text{O}_3]$ . La constante de vitesse réelle  $k^{\text{II}}$  est donc obtenue en réalisant une régression linéaire de la représentation de la constante apparente en fonction de la concentration d’ozone (FigureV.7). la valeur obtenue est :

$$k^{\text{II}} = k_{\text{O}_3} = (2.6 \pm 0,4) 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{molecule/s.}$$

La valeur obtenue est du même ordre de grandeur que l’ozonolyse des composés organiques aromatiques [56]. Cette valeur montre que la réactivité de difénoconazole est relativement faible par rapport à l’ozone. Cela est dû à l’aromaticité des différents cycles qui sont présents dans la molécule de difénoconazole.



**Figure V.7 :** Représentation de la constante de vitesse apparente observée de réaction entre le difénoconazole solide et l’ozone et exploitation selon le modèle de Langmuir Rideal.

- **Modèle de Langmuir Hinshelwood**

Dans le cas où une adsorption de l’ozone est préliminaire à sa réaction avec le pesticide solide, c’est le modèle de Langmuir Hinshelwood qui permet de déterminer la constante de vitesse de pseudo premier ordre  $k_{obs}$  (voir paragraphe 1.6.3.a.) Le processus de transformation s’écrit :



La constante de vitesse observée est :

$$k_{obs} = \frac{k_{max} \cdot K_{O_3} \cdot [O_3]_g}{1 + K_{O_3} [O_3]_g} \quad (13)$$

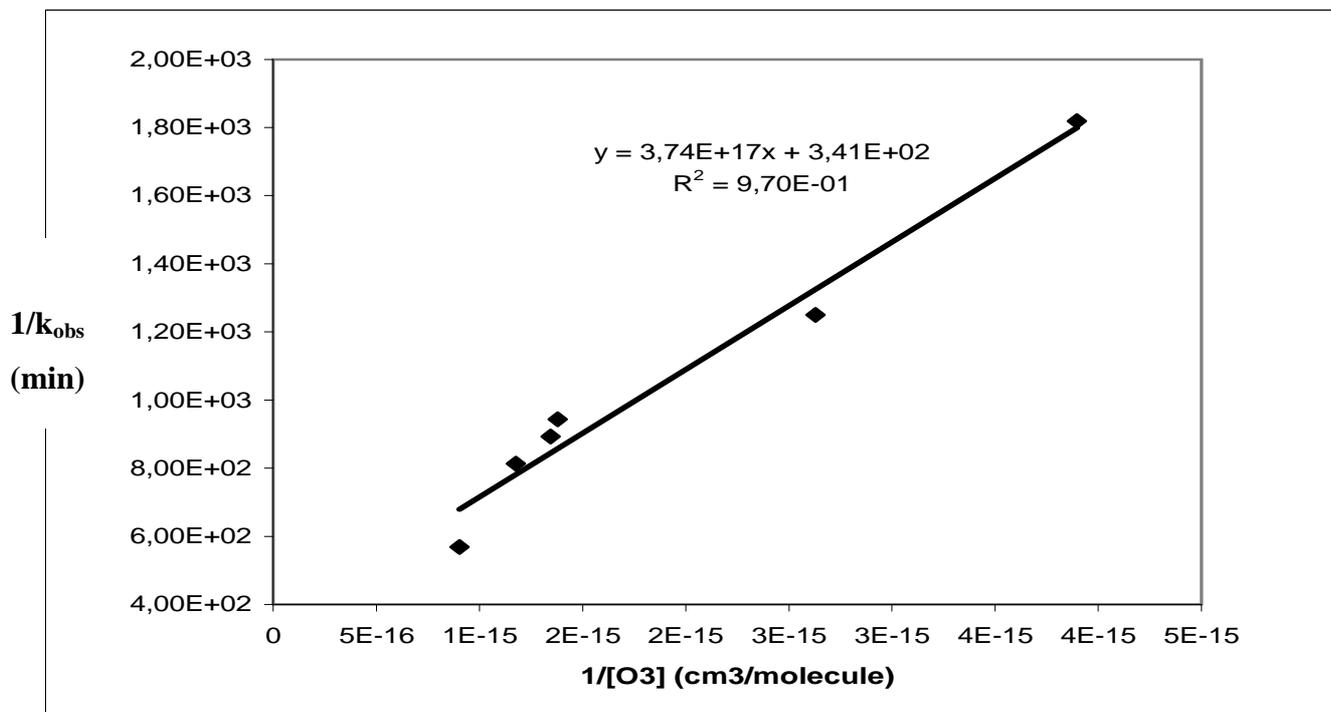
$K_{O_3}$  est la constante d’équilibre d’adsorption de Langmuir du composé  $O_3$  et  $[O_3]_g$  est la concentration de  $O_3$  en phase gazeuse ;  $k_{max}$  est la constante de vitesse maximale qui peut être obtenue à de très grandes concentrations de l’ozone .

La relation (13) peut être linéarisée sous la forme :  $\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_{max} \cdot K_{O_3}} \cdot \frac{1}{[O_3]_g} + \frac{1}{k_{max}}$

En représentant  $1/k_{obs}$  en fonction de  $1/[O_3]_g$ , on en déduit (Figure V.8) :

$$k_{max} = 2.93 \pm 0.30 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 4.90 \pm 0.50 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{et } K_{O_3} = (9.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$$



**Figure V.8 :** Représentation linéaire du modèle de Langmuir Hinshelwood

Il a été montré que la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir du composé  $O_3$  est influencée par la nature du support solide [57]. La valeur de  $K_{O_3}$  obtenue dans le présent travail est du même ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres auteurs [51,52]. En effet, dans la littérature les valeurs des constantes d'équilibre d'adsorption de  $O_3$  sur la silice  $K_{O_3}$  varient de  $9.5 \times 10^{-15}$  à  $3,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$  [51-52,57]. Notons aussi que la valeur de  $k_{max}$  dans le cas de difénoconazole est relativement faible par comparaison à d'autres pesticides [51]. Cela montre que les effets de la nature chimique du pesticide, de la nature du support solide et de son taux de recouvrement sur la réactivité des pesticides particulières avec l'ozone semblent être de première importance.

Par ailleurs, dans le domaine de concentrations d'ozone exploré, on ne peut statuer sur la nature du mécanisme (Langmuir-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood). En effet, les graphiques fittés par les deux modèles donnent des résultats similaires en termes d'écart entre

valeur expérimentale et valeur simulée.

## II.3. Réactivité hétérogène avec les radicaux OH

### II.3.1. Conditions expérimentales

La réaction avec les radicaux hydroxyles se fait comme décrit précédemment en relatif par rapport au terbutylazine, dont la constante de vitesse hétérogène a déjà été déterminée dans les références [45,51]. Trois expériences sont conduites dans les conditions indiquées dans le tableau V.3.

**Tableau V.3:** Conditions expérimentales de la réaction entre le difénoconazole et les radicaux OH

Expérience	Masse pesticide (µg)	Température (°C)	Pression (Torr)	Absorbance HONO	[HONO] molécule/cm <sup>3</sup>
1	1	30 ± 5	170 ± 30	0.10 ± 0.03	(2.1 ± 1.0) 10 <sup>+15</sup>
2	1	30 ± 5	180 ± 11	0.19 ± 0.05	(4.0 ± 1.7) 10 <sup>+15</sup>
3	1	30 ± 5	218 ± 40	0.27 ± 0.08	(5.4 ± 2.6) 10 <sup>+15</sup>

### II.3.2. Résultats

A intervalles de temps croissants, des échantillons de terbutylazine et de difénoconazole sont retirés du réacteur, extraits et analysés par GC-MS dans les conditions décrites au paragraphe II.2.2. Dans les conditions expérimentales, on observe 30 à 50 % de dégradation des pesticides au bout de 400 minutes d'exposition au milieu réactionnel. Le terbutylazine est légèrement plus réactif que le difénoconazole.

Par exemple, dans les conditions expérimentales de l'expérience 1, on observe une décroissance de 50% du terbutylazine et de 40% du difénoconazole au bout de 400 minutes (Figure V.9). Au paragraphe I.6.1, il a été déterminé que dans le cas d'une étude cinétique en relatif, on peut établir la relation (5) :

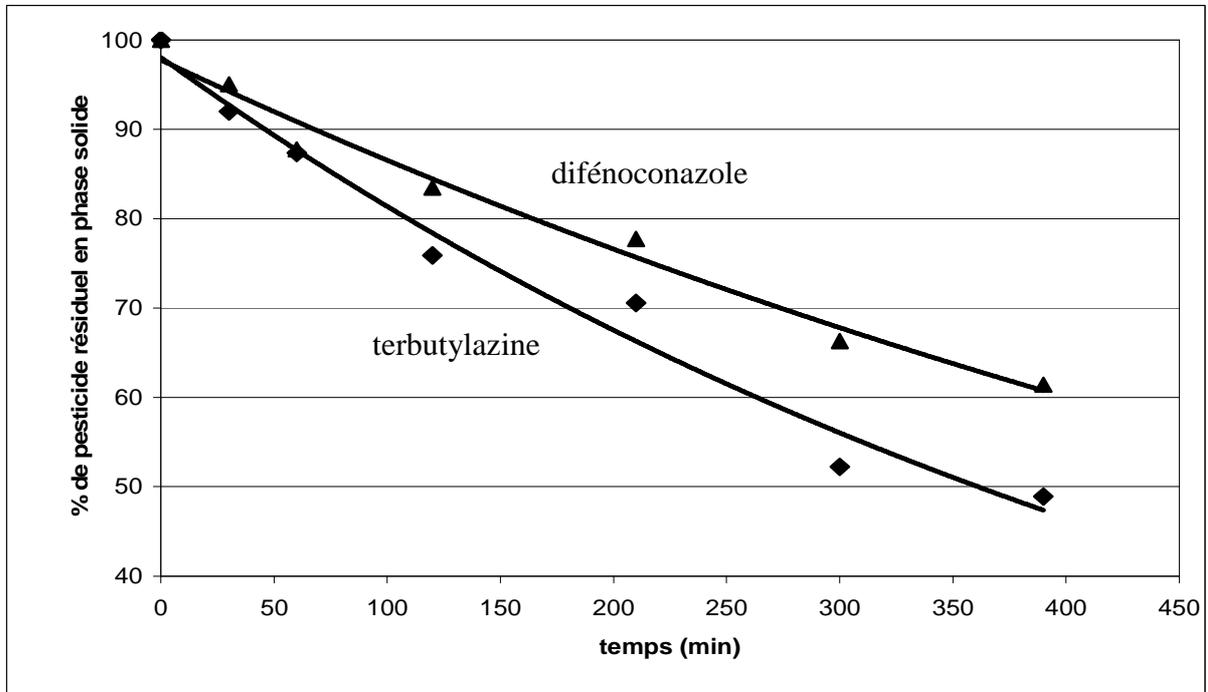
$$\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[D]_0}{[D]_t}\right) = \frac{k}{k_{ref}} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[T]_0}{[T]_t}\right) + \left(k' - \frac{k}{k_{ref}} \cdot k'_{ref}\right)$$

Avec dans notre cas [D]<sub>t</sub> la concentration résiduelle de difénoconazole et [T]<sub>t</sub> celle de

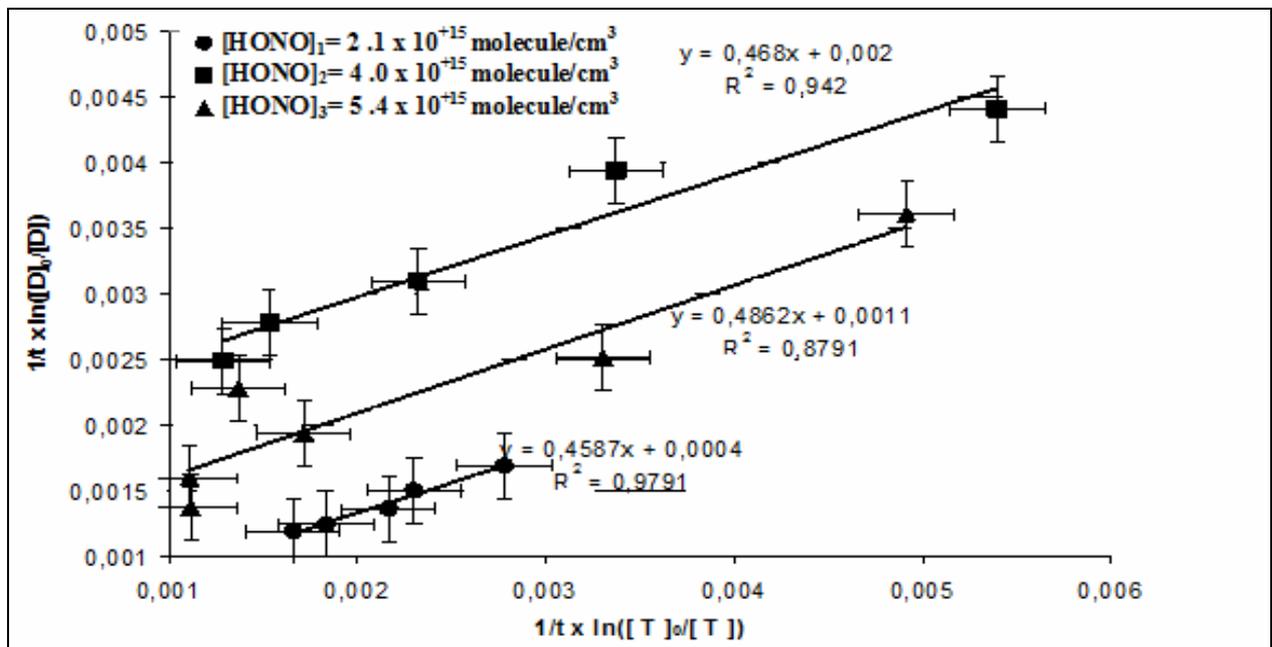
terbutylazine. Ces concentrations sont déterminées analytiquement par GC-MS.

En représentant  $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[D]_0}{[D]_t}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[T]_0}{[T]_t}\right)$ , on obtient une droite dont la pente

correspond au rapport  $k/k_{ref}$ . Connaissant  $k_{ref}$ , on en déduit  $k$ , objet de notre étude.



**Figure V.9** : Evolution de la quantité de pesticide résiduelle dans les conditions de l'expérience 1.



**Figure V.10** : Représentation de  $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[D]_0}{[D]_t}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[T]_0}{[T]_t}\right)$  pour les trois expériences

Les valeurs des rapports  $k/k_{ref}$  déterminées par régressions linéaires sont de 0.468, 0.486 et 0.459. On détermine une valeur moyenne  $R = 0.47 \pm 0.02$ .

Deux valeurs de  $k_{ref}$  ont été trouvées dans la littérature [45,51] concernant la réactivité hétérogène du terbutylazine avec les radicaux OH. Palm et al [45] ont étudié cette réaction dans les conditions suivantes :

- pesticide est déposé sur de la silice,
- taux d'humidité est de l'ordre de 50%
- équilibre liquide/solide.

Ils ont trouvé une constante de vitesse de l'ordre de  $1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molécule/s}$ . Pflieger et al [51] ont réalisé leurs études dans des conditions de dépôt sur de la silice avec un taux d'humidité inférieur à 0.7% et dans des conditions d'équilibre solide/gaz. La valeur trouvée est de l'ordre de  $(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ molécule/cm}^3/\text{s}$ . Nous avons opté pour cette dernière détermination qui a été obtenue dans des conditions similaires aux nôtres. Ainsi la valeur de la constante de la réaction biomoléculaire entre les radicaux OH et le difénoconazole est :

$$k_{OH} = (7.1 \pm 0,8) 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{molécule/s}.$$

De ces résultats on peut déduire deux constatations :

- En se basant sur les différentes données (mécanistiques et cinétiques) concernant la réactivité des radicaux OH vis-à-vis des composés organiques en phase gazeuse, on peut s'attendre à obtenir une valeur de constantes de vitesse de l'ordre de  $10^{-12}$ . En effet la structure chimique de difénoconazole présente plusieurs sites d'attaque du radical OH, soit par abstraction soit par addition sur les différentes doubles liaisons. Cette différence montre que le mode d'action du radical OH en phase hétérogène est totalement différent à celui de la phase gazeuse. Une simple transposition des résultats disponibles pour la phase gazeuse peut donc conduire à une sur-estimation des constantes cinétiques.
- L'ozonolyse du pesticide en phase hétérogène est largement plus faible devant la dégradation par les radicaux hydroxyles.

## II.4. Implications atmosphériques

La principale implication atmosphérique liée à la connaissance de la constante de vitesse de la réaction entre le pesticide solide et le photo-oxydant consiste en la détermination du temps de vie atmosphérique particulaire relativement à chaque processus de dégradation et de déterminer les principales voies de leur dégradation troposphérique. Ce temps de vie permet de discuter de la persistance du pesticide et de sa dispersion sous forme d'aérosol.

Le tableau V.4 rassemble les constantes de vitesse déterminées dans ce travail et les temps de vie déduits pour le difénoconazole respectivement pour l'ozonolyse hétérogène et l'oxydation hétérogène par les radicaux hydroxyles. D'autres études de cinétique en phase hétérogène de pesticides sont citées pour comparaison et discussion. Le support d'adsorption ou de dépôt du composé organique est précisé. Des références en phase gaz sont également ajoutées pour permettre la comparaison de réactivité gaz – solide.

Ces temps de vie sont déterminés pour une concentration des radicaux OH de l'ordre de  $1 \times 10^6$  molécule.cm<sup>-3</sup>, valeur généralement admise correspondant à une moyenne sur 24 heures, utilisée pour les composés dont la durée de vie dépasse une journée. Pour le calcul de la durée de vie relative à l'ozone, nous avons utilisé la valeur moyenne estimée aux moyennes latitudes dans l'hémisphère nord [58] qui est de l'ordre de 40 ppb. En outre, pour l'ozonolyse, le temps de vie est déterminé dans le cadre de la théorie de Langmuir Rideal (LR) et de Langmuir Hinshelwood. (LH). Rappelons que dans le cadre du modèle de Langmuir Hinshelwood, le temps de vie est calculé de la manière suivante :

$$\tau_{O_3} = \frac{1}{k_{obs}} = \frac{1 + K_{O_3}[O_3]_g}{k_{max} \cdot K_{O_3} \cdot [O_3]_g}$$

Avec  $k_{max}$ ,  $K_{O_3}$  déterminés au paragraphe 4.2.2 et  $[O_3]_g$  égal à 40 ppb.

Les résultats présentés dans le tableau V.4 montrent que la durée de vie du difénoconazole par rapport à sa dégradation hétérogène par les radicaux OH ou l'ozone, est extrêmement long. Ce temps élevé montre que ce composé est très persistant dans l'atmosphère et qu'il pourrait être transporté à grande échelle dans des régions loin de sa source. Cette constatation n'est valable que si l'on considère que ce composé se trouve en grande partie en phase particulaire dans l'atmosphère et qu'ils réagissent principalement avec l'ozone, et les radicaux hydroxyles. Par ailleurs, l'étude comparative des différents pesticides montre que leur réactivité atmosphérique est très complexe. Plusieurs facteurs physico-chimiques ont un impact sur leur

dégradation à savoir, le mode de réactivité (hétérogène ou homogène), la nature du support solide, la nature chimique du composé étudié.

**Tableau V.4 :** Données cinétiques et les temps de vie du difénoconazole comparés à d'autres pesticides.

Composé	Support	Ozonolyse				Réaction avec OH	
		Mécanisme LH		Mécanisme RH			
		$k_{obs}^1$	$\tau_{O_3}$	$k_{II}=k_{O_3}^2$	$\tau_{O_3}$	$k_{OH}^2$	$\tau_{OH}$
Difénoconazole <sup>3</sup>	Plaque de quartz	$4.50 \times 10^{-8}$	9 mois	$2.6 \times 10^{-20}$	14 mois	$7.1 \times 10^{-14}$	6 mois
Terbutylazine	Silice <sup>4</sup>	-	-	$< 0,5 \times 10^{-19}$	>8 mois	$1.5 \times 10^{-13}$	2,6 mois
	Silice <sup>5</sup>	-	-	$< 5 \times 10^{-19}$	> 24j	$1.1 \times 10^{-11}$	26 h
Trifluarine	Silice <sup>4</sup>	$3.7 \times 10^{-7}$	31 j	$2,9 \times 10^{-19}$	40j	-	
	Phase gazeuse <sup>6</sup>	-	-	$2.5 \times 10^{-18}$	28 h	$1.7 \times 10^{-11}$	16 h

<sup>1</sup> s<sup>-1</sup> ; <sup>2</sup> cm<sup>3</sup>/molecule/s ;

<sup>3</sup> : déterminations du présent travail

<sup>4</sup> : déterminations de la référence [51]

<sup>5</sup> : déterminations de la référence [45]

<sup>6</sup> : déterminations de la référence [47]

Pour que l'on soit capable de dégager des tendances de réactivité et d'en déduire des relations structure-réactivité, d'autres déterminations cinétiques et mécanistiques sont indispensables, pour un très grand nombre de composés phytosanitaires, en phase particulaire et en utilisant plusieurs variétés de supports représentatifs des aérosols atmosphériques.

### III. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'action des principaux photooxydants atmosphériques gazeux sur les produits phytosanitaires déposés sur un support solide. Notre choix s'est porté sur le difénoconazole, pesticide largement utilisé dans la culture de tomates dans la région Souss-Massa. De plus, au chapitre III, il a été mis en évidence des non conformités relatives aux LMR concernant ce pesticide.

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer la réactivité du difénoconazole, déposé sur une plaque de quartz, vis-à-vis des oxydants atmosphériques, les radicaux hydroxyles et l'ozone. Des protocoles et des montages expérimentaux ont été mis au point pour pouvoir observer et suivre la réactivité du pesticide dans des conditions proches des conditions atmosphériques. Ces travaux ont permis la détermination des constantes de vitesse de ces réactions. Ces mesures cinétiques ont été réalisées pour différentes concentrations en oxydant et dans diverses conditions expérimentales. Des longs temps de séjour atmosphérique, en phase particulaire, ont ainsi été estimés, pour le difénoconazole, à partir de nos résultats cinétiques, et qui sont de l'ordre de quelques mois. Ceci montre que le pesticide étudié est très persistant dans la troposphère et peut être transporté sous forme d'aérosol sur de longues distances. Une étude détaillée sur les métabolites, formés lors de la dégradation atmosphérique de ce composé, est indispensable afin d'évaluer son impact chimique dans l'atmosphère.

La comparaison de nos résultats avec d'autres études similaires montre que la réactivité des contaminants en phase hétérogène est très complexe et qu'elle dépend de plusieurs facteurs comme la nature du support solide, la nature chimique du composé étudié et la nature des phases... Ainsi il est indispensable d'étudier la réactivité atmosphérique d'un très grand nombre de pesticides, en phase particulaire et en utilisant plusieurs variétés de supports représentatifs des aérosols atmosphériques afin d'établir des relations structure-réactivité.

## Références bibliographiques

- [1] Hayo M.G. van der Werf et Christophe Zimmer Un indicateur d'impact environnemental de pesticides basé sur un système expert à logique floue. INRA, Le Courier de l'Environnement n°34, juillet **1998**
- [2] Finlayson-Pitts, B.J. et Pitts Jr, J.N. (**1986**). Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques. New York, Wiley Interscience Editions, 1125 pp.
- [3] T ; Bidleman, M D Walla, R Roura, E Carr, S Schmidt, Organochlorine pesticides in the atmosphere of the Southern Ocean and Antarctica. Marine pollution Bulletin **1993**; 26; 258-262
- [4] ARPAM/ASQAB (2005). Présentation des activités de la fédération des associations agréées de surveillance de la qualité de l'air, Magazine de la Fédération ATMO.
- [5] ASQAB (2005). Les pesticides dans l'air de France-Comté, Analyse en 2003 des pesticides présents dans l'air de plusieurs villes de Franche-Comté, Rapport d'étude.
- [6] Marlière F., **2001**. Pesticides dans l'air ambiant. Rapport INERIS DRC 01 – 27138 – AIRE n°801- FMr.
- [7] Revue officielle de la Fédération Nationale des Associations Agréées se Surveillances de la qualité de l'Air 2008.
- [8] 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.
- [9] Van Der Werf H.M.G., **1996**, Agriculture Ecosystems and Environment, 60, 81.
- [10] Gil Y. and Sinfort C., **2005**. Atmos. Environ. 39, 5183.
- [11] Cross, J.V., Walklate, P.J., Murray, R.A., Richardson, G.M. **2001**, Crop Protection, 20, 13.
- [12] INRA CEMAGREF ' pesticides, agriculture et environnement- Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux', Expertise scientifique collectives décembre 2005.
- [13] Rapport Lig'Air ' les pesticides en milieu atmosphérique-étude en région centre' 2000/2001
- [14] Briand, O., Bertrand, F., Seux, R., Millet, M. **2002**. The Science of The Total Environment, 288, 3, 99-213.
- [15] Carole Bedos, Pierre Cellier et al « Mass transfert of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview agronomie 22 (2002) 21-33 INRA, EDP sciences ,2002.
- [16] Glotfelty, D. E., Taylor, A. W., Turner, B.C., Zoller, W.H. **1984**. J. Agric. Food Chem, 32, 638-643.
- [17] Lyma, W. J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. **1990**. Handbook of Chemical Society, Washigton, DC.
- [18] Rüdél H., **1997**. Chemosphere, 35,143-152.
- [19] Stork, A., Witte, R., Führ, F. **1994**, Environmental Science & Pollution Research, 1, 234.
- [20] FOCUS Working Group. **2008**. Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment, European Union, Brussels, SANCO/10553/2006 Rev, June 2, 2008.
- [21] Junge C. E., **1977**. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. Fate of pollutants in air and water environments. I. H. Suffett. Wiley, New York. Part I.
- [22] Yamasaki H., Kuwata K., Miyamoto H. **1982**, Environ. Sci. Technol., 16, 189.
- [23] Herrman, H., Ervens, B., Jacobi, H.W., Wolke, R., Nowacki, P., and Zellner, R., **2000**, Chemistry Journal of Atmospheric Chemistry 36, 231
- [24] Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Davidovits, P., Keyser, L., Leu, M.E., Molina, M.J., Hanson, D.R., Ravisanara, A.R., Williams, L.R., Tolbert, M.A. **1994**. Laboratory 'studies of atmospheric heterogeneous chemistry. In Progress and Problems in Atmospheric'; Chemistry. Barker, J.R. (Ed.), Advances in Physical Chemistry Series, World Scientific, Singapore, 771-875.
- [25] Ma, L. **2000**. Pesticides in the atmosphere in Minnesota: Partitioning, deposition, and significance: Minneapolis, Minn., University of Minnesota, Ph.D. dissertation, 161.
- [26] 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.
- [27] Li J., Zhu T., Wang F., Qiu X.H., Lin W.L. **2006**, Ecotoxicol. Environ. Saf., 63, 33.
- [28] Wang J., Lee Y.-N., Daum P.H., Jayne J., Alexander M.L. **2008**, Atmos. Chem. Phys., 8, 6325.
- [29] Wania F. **2003**. Environ. Sci. Technol., 37, 1344.
- [30] Larsson, P., Okla, L., Woin, P. **1990**. Environmental Science and Technology, 24: 1599.
- [31] Ballschmiter K, Wittlinger R. **1991**. Environ Sci Technol 25, 1103
- [32] Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., and Tatsukawa, R. **1993**,. Environ. Sci. Technol. 27, 1080
- [33] Pul W.A.J., De Leeuw F.A.A.M., Van Jaarsveld J.A., Van Der Gaag M.A., Sliggers C.J., **1998**. Chemosphere, 37, 113.
- [34] Van Pul W.A.J., Bidleman T.F., Brorstrom-lunden E., Builtjes P.J.H., Dutchak S., Duyzer J.H., Gryning S.E., Jones K.C., Van Dijk H.F.G., Van Jaarsveld H.A. **1999**, Water Air Soil Pollut., 115, 245.

- [35] Sauret, N. **2002**. Thèse. Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques : incidences sur la contamination des écosystèmes. Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- [36] Feigenbrugel, V. **2005**. Thèse. Devenir atmosphérique des pesticides: Distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique. L'Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- [37] Aubertot J.N., Barbier J.M., Carpentier A., Gril J.J., Guichard L., Lucas P., Savary S., Savini I., Voltz M. (éditeurs), **2005**. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Rapport d'expertise scientifique collective, INRA et Cemagref (France).
- [38] Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R. A., Palm, W. U., Seiber, J. N. et De Voogt, P. (**1999**). *Water, Air and Soil Pollution* **115**, 219.
- [39] Klöpffer, W., Kaufmann, G. et Frank, R. **1985**. *A, Phys. Sci.* **40**, 686.
- [40] Bossan D., Wortham H., Masclet P. **1995**. *Chemosphere*, **30**, 21.
- [41] Heard D.E. and Pilling M.J., **2003**. *Chem. Rev.*, **103**, 5163-5198.
- [42] Wayne, R., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J.P., Canosa-Mas, C.E., Hjorth, J., Le Bras, G., Moortgat, G.K., Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., Sidebottom, H.J. **1991**. *Journal of Atmospheric Environment*, **25A**, 1.
- [43] Burrows, H.D., Canle L, M., Santaballa, J.A., Steenken, S. **2002**, *J. Photochem. Photobiol. B*: **67**: 71.
- [44] Niang-Gaye, P. et Karpel Vel Leitner, N. **2005** ; *Revue des Sciences de l'eau*, **18**:65.
- [45] Palm W.-u., Elend, M. Krueger H-U, Zetzsch, C., *Env. Sci. Technol.* **1997**, **31**, 3389.
- [46] Palm, W.-U., Millet, M., Zetzsch, C. **1998** ; *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **41**: 36.
- [47] Le Person, A. **2006**, Thèse. Pesticides et composés aromatiques : Etude des cinétiques et mécanismes de leur dégradation en atmosphère simulé. Université d'Orléans.
- [48] Feigenbrugel, V., Le Person, A., Le Calvé, S., Mellouki, A. Muñoz, A. et Wirtz, K. **2006**. *Environmental Science and Technology*, **40**, 850.
- [49] Le Person, A., Mellouki, A., Muñoz, A. Borrás, E., Martín-Reviejo, M. Wirtz, K. **2007**. *Chemosphere*, **67**, 376.
- [50] Vera Espallardot., Munoz A., Ródenas M., Vázouez M., Mellouki A., Treacy J., Sidebottom H. **2010**, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **224** (7),1039.
- [51] Pflieger, M. **2009**. Thèse. Etude de la dégradation photochimique des pesticides adsorbés à la surface de particules atmosphériques. Université de Provence
- [52] Pflieger, M., Monod, A., and Wortham, H. **2009**, *Atmos. Environ.*, **43**, 5597.
- [53] Atkinson R. and Arey J. **2003**. *Chem. Rev.*, **103**, 4605.
- [54] S.P. Sander, S.P., Friedl, R.R., Golden, D.M., Kurylo, M.G., Moortgat, G.K., Keller-Rudek, H., Wine, 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**.
- [55] Brion, J.; Chakir, A.; Charbonnier, J.; Daumont, D.; Parisse, C.; Malicet, J. **1998**, *J. Atmos. Chem*, **30**, 291.
- [56] Calvert, J. G., R. Atkinson, K. H. Becker, R. M. Kamens, J. H. Seinfeld, T. J. Wallington, and G. Yarwood, **2002**: *Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*, Oxford University Press, 2002.
- [57] Kwamena N.-O. A., Thornton J.A., Abbatt J.P.D., **2004**. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 11626.
- [58] Vingarzan, R., **2004**. *Atmospheric Environment* **38**, 3431-3442

## CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Les pesticides sont largement utilisés dans le monde entier pour lutter contre les insectes, les maladies et les adventices dans les cultures destinées à la consommation humaine. Ces pesticides laissent inévitablement des résidus, et il faut respecter constamment des normes strictes pour garantir la sécurité du consommateur.

Dans le chapitre II, nous avons étudié les potentialités d'utilisation des pesticides dans la culture de tomates et de poivrons sous serre dans la région du Souss-Massa. L'examen de l'enquête qui a porté sur 20 exploitations de tomate et 25 fermes de poivrons nous permet de faire les constatations suivantes :

- Toutes les exploitations possèdent des enregistrements de l'ordre des traitements phytosanitaires effectués pendant les préparations à la culture et durant le cycle cultural.
- Les ouvriers manipulant ou appliquant les pesticides, au niveau de toutes les exploitations enquêtées, sont équipés de vêtements de protection (lunettes, masque de protection, vêtements imperméables, gants en plastique et bottes en plastique). Cependant, dans 25% de ces exploitations, les ouvriers ne portent pas ces vêtements de protection à chaque traitement.
- 

### **La gestion des pesticides en culture sous serre de tomate montre que :**

Les superficies réservées à la culture de tomate sont dominées par les petites exploitations

Les variétés les plus utilisées restent la Gabriella avec 36%, suivi par Daniella greffée avec 25%.

- 50% des exploitations enquêtées choisissent le Bromure de Méthyle comme moyen de désinfection du sol, contre 25% pour le Métam Sodium.
- Les traitements fongicides concernent 50% des pesticides employés, suivis des insecticides avec 45%. Les acaricides (4%) et les nématicides (1%) ont une position plus marginale dans ce palmarès.

- Les dithiocarbamates correspondent à la famille chimique de pesticides les plus utilisés avec une proportion de 27%. Viennent ensuite les carbamates avec 23% et les conazoles avec 17%.
- Pour mieux gérer les problèmes phytosanitaires de la culture de tomate, les producteurs de la région du Souss-Massa intègrent un ensemble de méthodes de lutte concernant les pratiques culturales, la résistance génétique, l'hors-sol... Cependant seuls 40 % de ces domaines font la lutte biologique.

**La potentialité d'utilisation des pesticides en culture de poivron sous serre dans la région du Souss-Massa montre que :**

- Les familles chimiques les plus utilisés dans cette culture sont les pyréthrinoides 22%, les carbamates 19% puis les organochlorés 15%.
- Les formulations les plus utilisées sont les concentrés émulsifiants (EC) 48 %, les poudres mouillables (WP) 31 %, les suspensions concentrées (SC) 7%, les granulés à disperser dans l'eau (WG) 7% et les autres formulations 7%.
- Les groupes chimiques les plus utilisés dans la culture de poivron sont les insecticides 47%, les fongicides 25%, les acaricides 12%, les insecticides-acaricides 12% et les nématicides 4%.

**Dans le chapitre III**, nous avons consacré notre travail à la réalisation d'un programme de surveillance d'analyse des résidus de pesticides présents dans les tomates et les poivrons cultivés sous serre dans la région de Souss Massa au Sud du Maroc. Les résultats obtenus nous permettent de conclure que :

- sur 96 échantillons de fruits de tomate analysés, il y a présence d'endosulfan avec un pourcentage de 32%, de dicofol à 25% et de difénoconazole à 22%. Les non conformités concernent la présence de cyperméthrine, de dicofol et de difénoconazole.
- sur 86 échantillons de fruits de poivron analysés, il y a présence d'azoxystrobine à 26%, de chlorothalonil à 24 % et d'endosulfan à 20%. Les non conformités concernent la présence d'azoxystrobine et de chlorothalonil.

L'étude de la persistance du dicofol et du difénoconazole dans les tomates, du chlorothalonil et de l'azoxystrobine dans les poivrons cultivés en sous serre dans la région de souss Massa au sud du Maroc a fait **l'objet de chapitre IV**. Cette étude nous a permis de

conclure les résultats suivants :

- Les niveaux des résidus dans les fruits de tomate oscillent entre 0,26 et 1,54 mg/kg pour le dicofol et entre 0,28 et 2,00 mg/kg pour le difénoconazole.
- L'étude de la persistance du dicofol et du difénoconazole, montre que le DAR pour le dicofol est de 12 jours alors que pour celui du difénoconazole est de 15 jours. Ces résultats sont en contradiction avec celui indiqué par le fabricant.
- Les teneurs des résidus dans les fruits de poivron varient entre 0,02 et 1,14 ppm pour l'azoxystrobine et entre 0,04 et 0,55 ppm pour le chlorothalonil.
- Il n'y a pas de différence statistiquement considérable entre les échantillons non lavés, lavés, les parties mangeables et non-mangeables du poivron pour l'azoxystrobine et le chlorothalonil. Par conséquent, nous pouvons conclure que les traitements culinaires habituellement appliqués aux poivrons avant la consommation et le lavage intensif ne réduisent pas les résidus des pesticides.

Dans le **chapitre V** nous nous sommes aussi intéressés à étudier le comportement des produits phytosanitaires dans le compartiment atmosphérique, avec plus précisément l'étude de l'action des principaux photoxydants atmosphériques gazeux sur les produits phytosanitaires déposés sur un support solide. L'objectif de ce chapitre était d'évaluer la réactivité de ce pesticide, déposé sur une plaque de quartz, vis-à-vis des oxydants atmosphériques comme les radicaux hydroxyles et l'ozone. Des protocoles et des montages expérimentaux ont été mis au point pour pouvoir observer et suivre la réactivité du pesticide dans des conditions proches des conditions atmosphériques. Ces travaux ont permis la détermination des constantes de vitesse de ces réactions. Ces mesures cinétiques ont été réalisées pour différentes concentrations en oxydant et dans diverses conditions expérimentales. De longs temps de séjour atmosphérique de l'ordre de quelques mois, en phase particulière, ont ainsi été estimés, pour le difénoconazole, à partir de nos résultats cinétiques. Ceci montre que le pesticide étudié est très persistant dans la troposphère et peut être transporté sous forme d'aérosol et être source de pollution photochimique dans des zones éloignées de lieu de leur application.

La comparaison de nos résultats avec d'autres études similaires montre que la réactivité des contaminants en phase hétérogène est très complexe, elle dépend de plusieurs facteurs comme la nature du support solide, la nature chimique du composé étudié, et la nature des phases.

Vu les résultats obtenus et les conclusions tirées de ce travail, il est nécessaire de poursuivre certaines études. Il apparaît clair, en tout état de cause, qu'une agriculture durable exige une protection efficace de l'environnement. Les évolutions devraient être conduites

dans l'intérêt simultané de l'agriculteur et du consommateur. Ainsi il devient impératif de diffuser l'information et les conditions d'utilisation des pesticides et leurs effets néfastes sur l'environnement au niveau de toute la zone de la région. Par ailleurs, il semble maintenant évident de réaliser d'autres campagnes d'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes afin de mieux répondre aux exigences strictes des LMR de l'UE et d'étudier le devenir atmosphérique des pesticides à l'interface air-sol ainsi l'identification de leurs métabolites afin d'évaluer la contamination de l'air par ces composés phytosanitaires.

Nous souhaitons que les idées recueillies dans cette étude servent pour des travaux empiriques et pour de futures recherches qui seront menés dans ce champ très actif. Enfin, il est toujours important de se rendre compte que la fin d'un travail de thèse n'est que le début de nouveaux projets de recherche et d'une carrière que nous espérons prospère.

## ANNEXE 1

### Fiche d'enquête sur la gestion des pesticides en culture de tomate et poivron sous serre dans la région du Souss-Massa (campagne 2005/2006)

Date :...../...../.....

#### **I - Données sur l'exploitation**

- ✓ Nom et prénom de l'exploitant
- ✓ Numéro du téléphone
- ✓ Localisation
- ✓ Certification :            Certifié                        non certifié
- ✓ Destination :            Export                        Marché local
- ✓ Superficie de l'exploitation
- ✓ Superficie réservée à la tomate

#### **II - Traçabilité des pesticides**

- ✓ Est-ce que tous les traitements phytosanitaires sont enregistrés dans des fiches parcellaires ? OUI  / NON

Si oui rejoindre la fiche parcellaire

- ✓ Est ce qu'il y a des fiches de stock pour chaque produit phytosanitaire ?

OUI  / NON

Si oui rejoindre la fiche du stock

- ✓ Faites-vous une vérification hebdomadaire des stocks des produits ?

OUI  / NON

- ✓ L'étalonnage des outils de mesure et de pulvérisation est –il réalisé ?

OUI  / NON

Si oui rejoindre la fiche d'étalonnage

### **III - Choix des pesticides**

✓ Le choix d'un tel ou tel pesticide est :

- Exigé par le marché de destination
- Exigé par le (s) référentiel(s) et les standards de qualité
- Selon l'expérience requise
- Recommandé par d'autres organismes.  
(lesquels :.....  
.....)
- Autres

✓ Les quantités achetées des pesticides sont fonction de quoi ?

.....  
.....  
.....

✓ Est ce que parfois vous faites recours à des pesticides non homologués dans le cas où le problème n'est pas résolu par les produits homologués ? OUI

/ NON

✓ La liste des pesticides utilisés tient-elle compte de toute modification de la législation nationale et locale relative aux produits phytosanitaires ? OUI

/ NON

### **IV- Organisation du chantier du traitement**

✓ Combien avez-vous de stations de traitement ?.....

Mobiles  / fixes

✓ A qui vous faites appel pour orienter un traitement chimique ?

- Gérant
- Ingénieur
- Technicien
- Autres...

✓ Vos traitements sont-ils ?

Préventifs

- Curatifs
- Les deux
- ✓ Sur quel critère les traitements sont lancés ?
  - Seuil économique de dégâts
  - Apparition de ravageur ou de la maladie
  - Conditions climatiques
  - Autres...
- ✓ Le volume de bouillie est-il calculé ? OUI  / NON

Si non, comment est-il déterminé ?.....

.....  
 .....  
 .....

- ✓ Est-ce que vous faites un étalonnage périodique des équipements de pulvérisation ? OUI  / NON

Si oui, sur une période de combien ?.....

Et quel est le matériel étalonné ?.....

.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....

- ✓ Avant de faire des mélanges de pesticides, est ce que vous vérifiez leur compatibilité ? OUI  / NON
- ✓ Les bacs de traitement sont-ils lavés et rincés après chaque traitement ? OUI  / NON

**V- Stockage des pesticides**

- ✓ Est-ce que les pesticides sont stockés dans un endroit spécial ? OUI  / NON
- ✓ Les pesticides sont-ils stockés dans leur emballage d'origine ? OUI  / NON
- ✓ Est-ce que le lieu de stockage répond aux normes de sécurité ?

- Suffisamment ventilé et éclairé
- Construit de matériaux résistants au feu
- Bien protégé et fermé à clefs
- Existence de dispositifs pour gérer tout renversement accidentel de produit
- Présence de panneaux d'avertissement au danger

✓ Les poudres et les granulés sont-ils stockés au dessus des liquides ?

OUI  / NON

✓ Avez-vous des produits phytosanitaires périmés (ou inutilisés) ?

OUI  / NON

Sont-ils récupérés par un entrepreneur agréé ou certifié ? OUI  / NON

Qui et quand ?.....

#### **VI- Gestion des emballages vides**

✓ Êtes-vous convaincu du danger que représentent les emballages vides des pesticides pour l'environnement ? OUI  / NON

✓ Les emballages vides des pesticides sont-ils :

- Réutilisés
- Collectés et brûlés
- Collectés et stockés
- Collectés et stockés jusqu'à leur récupération par l'entreprise
- Autres.....

#### **VII- Devenir des reliquats de bouillie de pulvérisation**

✓ Le surplus de bouillies de pulvérisation et l'eau de rinçage des bacs de traitements sont-ils ?

- Pulvérisés dans un endroit non cultivé
- Utilisés pour traiter une partie de la culture non traitée
- Mis dans un bac et laisser s'évaporer
- Mis dans un phytobac

Autres...

**IX- Equipement de protection**

✓ Les ouvriers manipulant ou appliquant les pesticides sont-ils formés ?

OUI  / NON

✓ Les ouvriers manipulant ou appliquant les pesticides sont-ils équipés des vêtements de protections :

Lunettes

Masque de protection

Vêtements imperméables

Gants en plastique

Bottes en plastique

✓ Les ouvriers manipulant ou appliquant les pesticides portent-ils vraiment ces vêtements de protection à chaque traitement ? OUI  / NON

Si non, pourquoi ?.....

.....  
.....

✓ Les vêtements de protection sont-ils stockés dans un lieu autre que celui de stockage des pesticides ? OUI  / NON

**X- Lutte intégrée**

✓ Faites-vous de la lutte biologique ? OUI  / NON

✓ Quel est l'organisme qui fait le suivi des lachers des auxiliaires ?

.....  
.....  
.....

✓ Les pesticides, que vous utilisez, sont ils sélectifs vis-à-vis des auxiliaires ? OUI  / NON

Si oui, les quels ?

.....  
.....  
.....

Dans le cas de l'absence d'un pesticide sélectif, comment vous procédez ?

.....  
.....  
.....

**VIII- Résidus de pesticides**

- ✓ Est ce que vous faites des analyses des résidus de pesticides ? OUI  / NON

Si oui, pourquoi ?.....

.....  
.....  
.....  
.....

- ✓ Quelle est la fréquence de ces analyses ?.....

.....  
.....

- ✓ Dans quel laboratoire ces analyses sont faites ?.....

- ✓ Ce laboratoire est-il ?

- Certifié
- Etatique
- Semi-publique

- ✓ Quel La base de données des LMR, sur laquelle vous vérifier la conformité des résultats des analyses des résidus de pesticides ?.....

.....  
.....

- ✓ Quel est le marché de destination ?.....





## ANNEXE 3

### Modèle d'une fiche d'étalonnage des buses de pulvérisation

Producteur : .....

Ferme:.....

Pression (bar)	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
Intervalle de débit (l/min)	1,9 à 2,3	2,4 à 2,8	2,8 à 3,3

	Pression	Date :.....	Date :.....	Date :.....
		Débit (l/min)	Débit (l/min)	Débit (l/min)
Lance n°01	10 bar			
	15 bar			
	20bar			
Lance n°02	10 bar			
	15 bar			
	20 bar			
Lance n°03	10 bar			
	15 bar			
	20 bar			
Lance n°04	10 bar			
	15 bar			
	20 bar			
Lance n°05	10 bar			
	15 bar			
	20 bar			
Lance n°06	10 bar			
	15 bar			
	20 bar			
Émargement				

Les buses utilisées sont des buses à chambre de turbulence diamètre 1,2 mm

## ANNEXE 4

### Modèle d'une fiche d'étalonnage des poids

Domaine : .....

Date	Masses étalons	Lecture sur balance	Vérification		Observation	Opérateur
			Oui	Non		

#### Annexe 5: Fiche des traitements phytosanitaires

Domaine :                      Culture :

Serre N°:                      Variété:

Responsable :

Superficie :                      Date de plantation :

Densité de plantation :



Le présent travail a pour objectif la quantification de pesticides sur les résidus de tomate et de poivron et étude de la dégradation de difénoconazole sous l'effet de photo-oxydants atmosphériques à l'interface solide /gaz. Les résultats obtenus montrent que :

- Sur 96 échantillons de fruits de tomate analysés durant la campagne 2006-2007, il y a présence d'endosulfan à 32%, de dicofol à 25%, et de difénoconazole à 22%.
- Sur 86 échantillons de poivron analysés durant la campagne 2006-2007, il y a présence d'azoxystrobine à 26%, de chlorothalonil à 24 % et d'endosulfan à 20%.
- Les niveaux des résidus dans les fruits de tomate oscillent entre 0,26 et 1,54 mg/kg pour le dicofol et entre 0,28 et 2,00 mg/kg pour le difénoconazole.
- Le délai avant récolte pour le dicofol est de 12 jours alors que pour celui de difénoconazole est de 15 jours dans le tomate.
- Les teneurs des résidus dans les fruits de poivron varient entre 0,02 et 1,14 ppm pour l'azoxystrobine et entre 0,04 et 0,55 ppm pour le chlorothalonil.
- Il n'y a pas une différence statistiquement considérable entre les échantillons non lavés, lavés, les parties mangeable et non-mangeable du poivron pour l'azoxystrobine et le chlorothalonil.
- Des longs temps de séjour atmosphérique obtenus pour le difénoconazole, à partir de nos résultats cinétiques, montrent que ce pesticide est très persistant dans la troposphère et peut être transporté sous forme d'aérosol sur de longues distances.

**Mots clés :** Résidu de pesticides, tomate, Poivron, persistance, photo dégradation, atmosphère, photooxydant.

### **ABSTRACT**

This work aims to quantify pesticide residues on tomato and pepper and study of the degradation of difenoconazole as a result of atmospheric photo-oxidants at the interface solid / gaz. The results show that:

- From the 96 tomato samples analysed in the monitoring study 2006-2007 of the souss, it appears that some chemicals are more persistent than others. The most frequently found compounds included endosulfan (32%), dicofol (25%), difenoconazole (22%).
- From 86 number of pepper samples analysed in the monitoring 2006-2007 of the souss, indicate that the compounds frequently found in the samples are azoxystrobin, chlorothalonil and endosulfan respectively at a rate of 26%, 24% and 20%.
- Residue levels in tomato samples were between 1.54 and 0.31 mg/kg for dicofol and between 2.00 and 0.28 mg/kg for difenoconazole.
- The time to harvest for dicofol is 12 days whereas that of difenoconazole is 15 days in the tomato.
- Residue levels in pepper samples were between 1.14 and 0.02 mg/kg for azoxistrobin and between 0.55 and 0.04 mg/kg for chlorothalonil.
- The application of an intensive washing process to the pepper samples did not lead to a significant reduction of the residue level of azoxystrobin and chlorothalonil. Likewise, no significant differences were found between the residue levels in the "edible" and "inedible" parts of the peppers.
- The kinetic results of the photochemical degradation of difenoconazole adsorbed on quartz surface by atmospheric oxidants, namely ozone and OH-radicals. show that the life-time of difenoconazole with respect to both oxidants is in the order of several months, meaning that this pesticide is relatively persistent, and may be transported over long distances.

**Keywords:** pesticide residue, tomatoes, pepper, photo degradation, atmosphere, photooxydant.