

### ❖ Résultats analytiques et discussion

#### I. Résultats analytiques des métaux lourds

##### 1. Variation mensuelle de la teneur en humidité chez les poissons

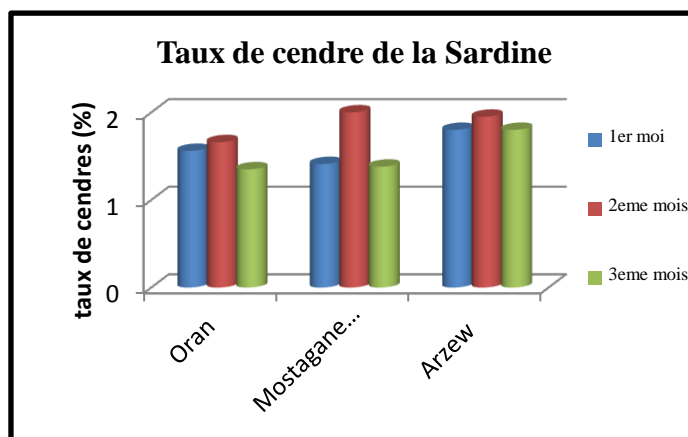
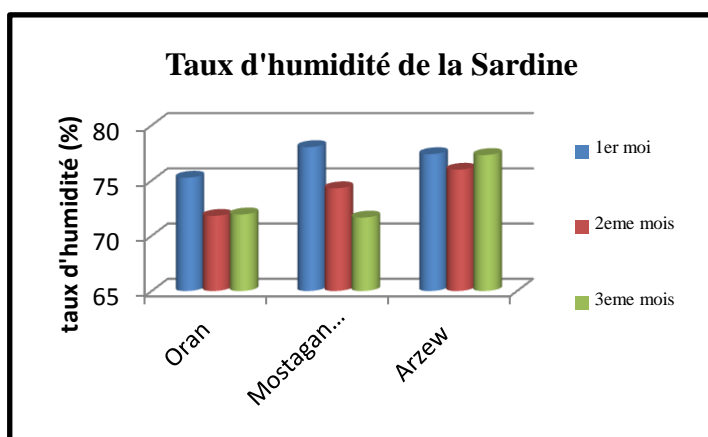
Les essais effectués pour évaluer la teneur des poissons en eau, était pour nous un paramètre essentiel dont il nous signale les risques d'altérations pendant la durée de stockage.

D'après la **figure (08)** si dessous en remarque que les teneurs en eaux chez la sardine varient entre 75.26 % et 71.9 % dans la région d'Oran, et varie entre 71.65 et 78.03 % dans la région de Mostaganem, par contre le taux d'humidité est très proche entre les échantillons pour la région d'Arzew en se variant entre 75.98% et 77.31%.

Par comparaison, on remarque que la sardine prélevé de la région d'Arzew à une humidité élevée que celle des autres régions.

##### 2. Variation mensuelle de taux de cendre (%)

La détermination des taux des cendres permet d'estimer la richesse du produit en éléments minéraux totaux. Comme le montre **la figure (09)**, la teneur en sels minéraux varie entre les saisons et entre les 3 sites de prélèvements. En moyen, le taux des minéraux dans la sardine d'Oran est de **1.56 %**, pour la sardine provenant de la région d'Arzew est en moyen de **1.80 %**, tandis que la valeur maximal du taux des minéraux atteint **2 %** dans la région de Mostaganem.



**Figure 08:** Taux d'humidité de *Sardina pilchardus* **Figure 09:** Taux de cendre de *Sardina pilchardus*



### II. Résultats analytiques des résidus de pesticides

#### II.1. Résultats d'enquête

Nous allons exposer les résultats de notre enquête sur le terrain sous forme de constats. Rappelons que cette enquête a concerné une quinzaine d'exploitations agricoles.

Lors de notre enquête, des constats assez intéressants ont été observés à savoir :

- Un taux d'analphabétisme accentué et aggravé par un taux de scolarisation assez bas.
- L'âge des exploitants agricoles moyen varie entre 40 et 52 ans, l'agriculteur ne cède que tardivement la gestion de son exploitation. Par conséquent, plus l'exploitant est âgé, plus il devient averse au risque et par la suite réticent à toute innovation technologique, nécessitant des investissements supplémentaires.

En interrogeant les Fellahs sur la surface totale de leur exploitation traitée, l'analyse des résultats relatif à la surface a permis de rétablir ce tableau :

**Tableau 10** : représente la surface totale traitée et le nombre d'exploitation

La surface totale traitée (Ha)	Nombre d'exploitation
1-10 Ha	5
10-30	4
50-70	3
200-230	3

Selon notre enquête, les cultures maraîchères occupent une place très importante dans l'économie des Fellahs. Ces derniers déclarent que la production maraîchère est la plus importante du point de vue des revenus dont la pomme de terre est la plus dominante de point de vue surface et production. On note aussi que les céréales et l'arboriculture occupe une place prépondérante.

Le cycle intensif des cultures est au centre de l'épuisement du sol, de la multiplication des maladies, etc.... Sans trop s'inquiéter des effets néfastes qui pourront compromettre l'avenir de ces terres, cela a entraîné une utilisation massive des intrants (semences sélectionnées à haut rendement, engrais, pesticides) en vue de maximiser les bénéfices.

En effet, le contrôle est rigoureux pour l'export. Mais aucune mesure de contrôle n'est prise, ni avant, ni après la mise en vente des légumes destinés au marché national.



## Résultats et discussion

Les insectes et les acariens ravageurs, ainsi que les maladies qu'ils transmettent, provoquent souvent des dégâts importants sur les cultures maraîchères, notamment dans notre zone d'étude.

Les Fellahs utilisent en général de façon massive et répétée un certain nombre d'insecticides, fongicides et même des herbicides dont l'utilisation entraîne de nombreux problèmes.

Le diagnostic environnemental que nous avons effectué a amené à rassembler des informations sur les pratiques agricoles inadéquates et de l'utilisation massive de pesticides.

Les résultats de notre enquête révèlent l'utilisation de plus d'une vingtaine de molécules à cet effet dont les principales sont présentées dans le **tableau 11**

**Tableau 11:** les principaux pesticides utilisés

Pesticides	Nom commercial	Famille chimique
<u>Insecticides</u>	Decis, Fastac, Alpha-cyperméthrine, Deltaméthrine, Karaté, Bulldock, Deltarin, Actara	Pyréthrinoïdes ou Pyréthrinoïdes associé au Carbamates
<u>Fongicides</u>	Ridomil Gold, Bravo, Mancozèbe, Consentio, Infinito, Priori Opti, Score,	Carbamates ou associés à d'autres substances chimiques
<u>Herbicides</u>	Vapcor, Sencor, Maracana, Goal, Etalon, Oxford,	

La fréquence d'application des produits phytosanitaires dépend de la surface traitée, le type de maraichage, l'efficacité du produit et bien sûr de la cible traitée.

D'après les informations recueillis, La fréquence d'utilisation des herbicides et d'insecticides est au moins de **2 à 3 fois** par culture par ans, quant au fongicides, est plus fréquemment utilisée avec **4 à 6 fois** par culture par ans.

La majorité d'entre eux ont déclaré qu'il traite les cultures d'une manière préventive (avant culture) surtout pour la lutte contre les champignons qui nécessite de prendre en considération les conditions climatiques, ceci est rarement pris en compte d'après notre enquête.

D'autre, déclarent qu'il ne traite leur culture qu'en cas d'attaque des ravageurs ou l'apparition de symptômes des maladies.



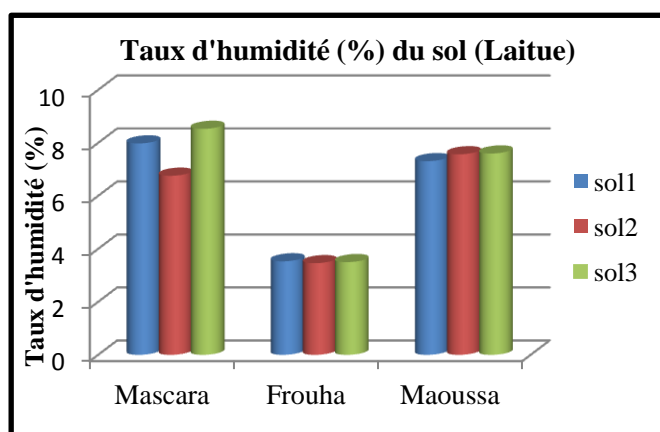
## Résultats et discussion

Une autre exigence des BPA est l'application de quantité rationnelle de produit phytosanitaire. Les quantités appliquées par hectare sont assez variables (annexe). Selon les maraîchers interrogés, la dose appliquée est préparé selon les indications mis sur l'emballage, cette dose dépend de la superficie à traité et du volume de pulvérisateur, et dans une moindre mesure du type de culture.

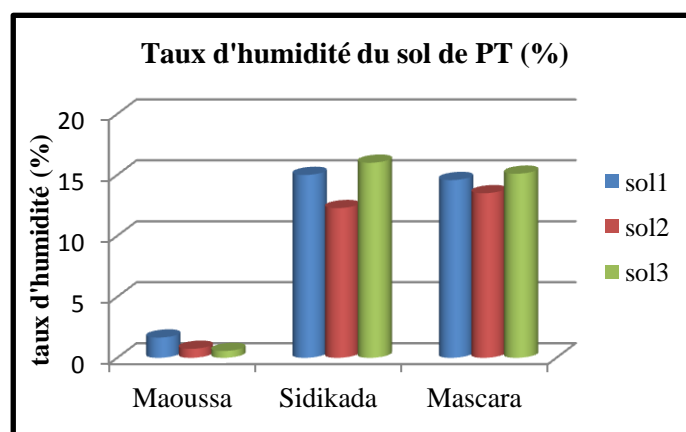
Cependant, quelques maraîchers ont déclaré appliquer des quantités standards quelle que soit la nature du pesticide ou la spéculution cultivée. Par exemple, on traite systématiquement avec un demi-litre par hectare.

### II.2. Taux d'humidité du sol

#### ➤ La laitue (*Lactuca savita*)



**Figure 10: Taux d'humidité du sol (Laitue) (%)**



**Figure 11 : Taux d'humidité du sol (PT) (%)**

Suivant Les valeurs en humidité s'échelonnent entre **7.31% et 8.53 %** du sol issu de la région de Mascara et la région de Maoussa, quoique le taux d'humidité du sol de la région de Frouha soit environ **3.5 %**.

Selon la littérature, on constate que le sol de la région de Mascara et de Maoussa porte un caractère **argileux** puisque qu'il s'étend entre **4 et 8%**, tandis que celle de la région de Frouha est un sol de type **sableux**.



### ➤ Pomme de terre (*Solanum tuberosum*)

Les résultats que nous avons obtenus, révèlent une variabilité du taux d'humidité surtout entre le sol de Maoussa qui prend des valeurs entre **0.5 et 1.66 %** des deux autres sites de prélèvement dont ils présentent une teneur entre **12.5 %-16 %** pour le sol de Sidikada et entre **13.5 et 15 %** pour le sol de Mascara.

Selon **Lee et Hwang [135]**, le taux d'humidité d'un sol est considéré comme faible si le pourcentage d'humidité est compris entre **2.0 et 9.0** ; modéré dans le cas où le pourcentage d'humidité varie de **9.1 et 13.0** et élevé si les valeurs sont comprises entre **13.1 et 20.0**.

Donc les résultats présentés, nous permettent de conclure que les échantillons du sol de la Laitue sont tous des sols faiblement humide (**humidité situe entre 3.5% et 8.53%**) en ajoutant celui de pomme de terre issue de la région de Maoussa (**% humidité est de 0.5%-1.66%**) tandis que les deux autres échantillons restant ont une humidité élevée.

Si en se basant sur le taux d'humidité et suivant les normes on peut déduire que le sol de pomme de terre issue de la région Maoussa est un **sol sableux (% d'humidité est inférieur à 5%)** tandis que celle des deux autres régions est d'un caractère limoneux et/ou argileux (**% d'humidité est de 15 à 20**).

### II.3. Taux du pH du sol

#### ➤ La laitue (*Lactuca sativa*)

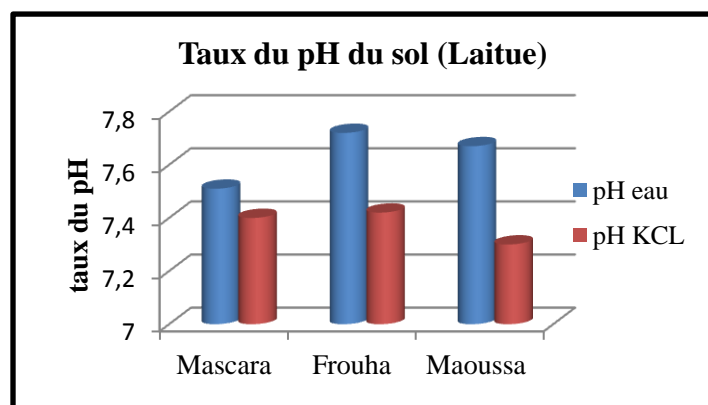
D'après la **figure (11)** qui exprime les résultats du pH du Sol de la laitue issus des trois régions, on remarque que le  $\text{pH}_{\text{eau}}$  est souvent supérieur au  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ , cela se montre dans tous les échantillons de prélèvement.

Le pH eau mesuré du sol de la région de Mascara montre un caractère **neutre** puisque sa valeur est de **7.5** tandis que ce de la région de Maoussa et de Frouha est un sol légèrement basique ( **$\text{pH}_{\text{eau}} > 7.5$** ) [150].

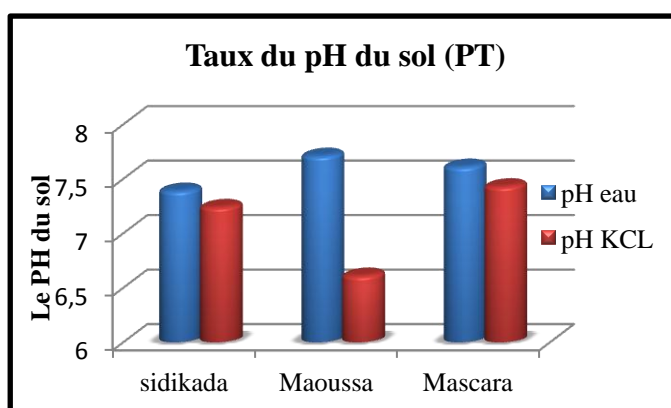
D'après les calculs de l'acidité potentielle, on constate que le sol des trois sites de prélèvements a une acidité potentielle faible.



## Résultats et discussion



**Figure 12 :** Taux de pH du sol (Laitue)



**Figure 13:** Taux de pH du sol (PT)

### ➤ Pomme de terre (*Solanum tuberosum*)

Suivant les résultats figurant dans le diagramme ci-dessous, le  $pH_{KCl}$  est toujours plus bas que le  $pH_{eau}$ .

La mesure du pH eau du sol de Mascara et de Maoussa montre qu'il porte un caractère basique ou alcalin, contrairement au sol de Sidi kada qui est assez neutre puisque son pH est inférieur à **7.5** [136].

En effet, le sol du site de Sidi kada et de Mascara se caractérise par une acidité potentielle faible dont  $\Delta pH$  est inférieur à **0,6** tandis que le sol du site de Maoussa possède une réserve d'acidité moyenne puisque  $\Delta pH > 1$ .

Nous avons remarqué aussi, pour l'ensemble des résultats, une certaine variation entre les sites de prélèvements. Selon Ollier et Poire, les valeurs de pH varient soit avec l'état hydrique du sol, sa température, la présence ou non d'une culture en période de croissance active, soit avec les saisons.

Selon la littérature, on constate que le sol du site de la région de Sidikada est un sol de type **argileux** puisque la valeur de pH est autour de **7,5** mais cela ne correspond pas aux sols des autres sites de prélèvements, ces derniers se caractérisent par un sol **calcaire** [137].



#### 4. Evaluation du comportement des pesticides dans les différents matrices (eau, sol, plantes)

##### 4.1. Le choix de la substance étudié

A l'issue de cette enquête, nous avons essayé dans un premier temps de déterminer les pesticides les plus utilisés sur les fruits et légumes en Algérie et particulièrement dans la région de Mascara.

Ensuite, nous avons établi une liste afin de déterminer les pesticides les plus fréquemment Utilisés. Cette démarche nous a conduit à définir que les cultures consomment de grandes quantités d'insecticides et de fongicides, ces derniers faits partis à deux grandes familles chimiques qui sont respectivement : **les pyréthrinoides et les carbamates**.

##### 4.1.1. Caractéristiques des pyréthrinoides et des carbamates

- **Les carbamates**

Ces dérivés de l'acide carbamique forment un groupe de pesticides ayant l'activité biocide la plus variée. Sont inclus les composés à actions insecticide, fongicide et herbicide [132].

Les carbamates sont généralement peu solubles dans l'eau (0.004% à 30 pour carbaryl, 5,8% à 25°C pour méthomyl) [133]. Ces substances sont modérément solubles dans le benzène, le toluène, le xylène, le chloroforme et la dichlorométhane et peu solubles dans les solvants organiques polaires tels méthanol, éthanol et acétone [134]

- **les pyréthrinoides**

La cypennéthrine, la delthaméthane, le fenvalérate font aussi partie de la même famille. Plus de 100 molécules ont été synthétisées. Les substances actives sont sous forme de liquide visqueux. Elles sont hautement lipophiles et insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques [134].

##### 4.2. Les extraits des différentes matrices

Après les procédures d'extractions des différents échantillons du sol, eau, pomme de terre et de la laitue, on a obtenues une diversité d'aspects d'extraits même à partir du même site de prélèvement. L'intéressant de dire, c'est l'obtention d'une couche huileuse dans pas mal d'extraits d'eau d'irrigation de salade et de pomme de terre (**Annexe 3**).





**Photo 02** : quelques extraits issus des différentes matrices

### 4.3. Analyse qualitative du CCM

Chromatographie à couche mince est effectuée par différent système (mélange) de solvants :

- Système de solvants **Dichlorométhane/méthanol (90/10), (80/20)** pour les composés semi-polaires
- Système de solvants **Hexane/Dichlorométhane/acétone (90/10/10) (90/20/20):** pour les composés non polaires
- Système de solvants **Méthanol/eau (80/20) (70/30)** : pour les composés polaires

Après la réalisation des essais préliminaires en appliquant les différents systèmes de séparation et avec des proportions différentes de chaque solvant, on a constaté les résultats suivants :

Que chaque système de solvants a permis la migration de certaines molécules dans les différentes matrices analysées (sol, eau, pomme de terre et salade)

On prend en titre d'exemple, le système **Dichlorométhane/méthanol (90 /10)** a permis la migration et l'apparition de plusieurs taches à partir d'échantillon de sol. Mais le second système **Hexane/Dichlorométhane/acétone (90/10/10)** nous a permis de mettre en évidence :

5 à 8 composés à partir d'échantillon de la laitue, 2 à 3 composés à partir des échantillons du sol et presque aucune détection n'ont été mis en évidence dans les échantillons d'eau et de pomme de terre (**Photo 03**)



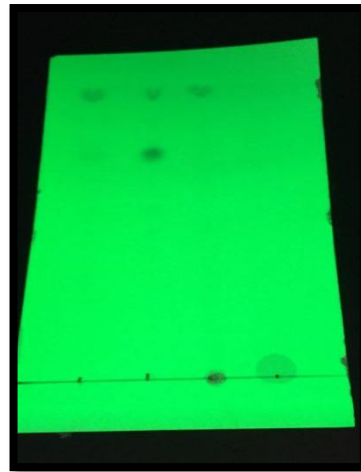
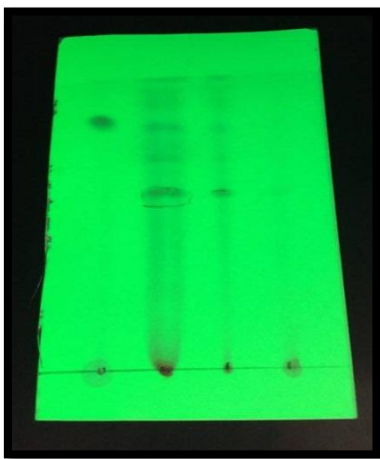
## Résultats et discussion

---

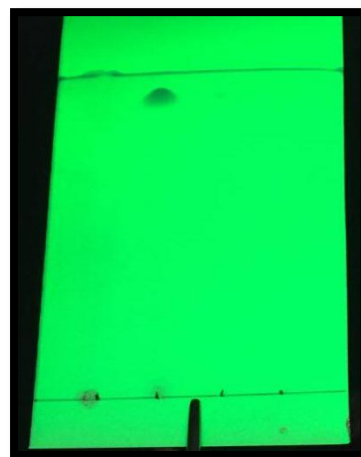
Quant au système **Méthanol/eau** (80/20) a démontré l'apparition d'une tache à partir de l'extrait de pomme de terre, par contre aucun des trois systèmes n'a démontré des taches dans les extraits de l'eau.

Un quatrième système est utilisé : **Eau/Acétonitrile/Hexane** (10/20/70). Ce qui a été remarqué que ce mélange de solvant a permis la séparation de l'extrait de pomme de terre et de l'extrait de la laitue comme celle du sol aussi.

D'après tous ces essais et ces systèmes différents, je maintiens à s'intéresser au système **Hexane/Dichlorométhane/acétone** (90/10/10) qui nous a permis d'obtenir les meilleures séparations à partir des différentes matrices (**Photo 02 et 03**).



**Photo 03** : Séparation des différents extraits de sols et d'eaux par CCM



**Photo 04**: Séparation des différents extraits de laitue et de pomme de terre par CCM



Suivant la révélation des plaques CCM, les spots ont été visualisés sous une lampe UV à deux longueurs d'ondes 254 et 365nm, dont la première longueur d'onde révèle les taches non fluorescentes et visible que la seconde révèle les tâches fluorescentes.

#### 4.4. Résultats de la contamination des eaux souterraines et des sols

D'après les résultats obtenus à partir de la séparation par la technique CCM, on remarque une variabilité de la présence des résidus de pesticides entre les points de prélèvements, au sein du même site ou entre les sites, est cela correspond les échantillons d'eaux, du sol et même celle de la pomme de terre et des échantillons de la laitue. En réalité, Cette variabilité semble être une caractéristique principale de l'étude de la contamination de ces matrices telle que rapportée par plusieurs auteurs.

En effet, dans les eaux souterraines, **Choquette et Kroening** ont trouvé que les concentrations de pesticides étaient très variables, en dépit de l'utilisation relativement uniforme des sols, des propriétés du sol et des caractéristiques des aquifères [138].

Cette variabilité peut être en partie expliquée par les variations des caractéristiques physicochimiques du sol qui peuvent être très importantes d'un point à un autre et d'une période à une autre. Ces variations de propriétés physicochimiques du sol entraînent de fortes fluctuations des teneurs en matières actives puisque celles-ci s'y comporteront de façons très différentes [139].

Généralement, en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composants polaires, cela a été remarqué pour l'extrait de sol où l'aspect de migration montre sa richesse en polluants de faible polarité.

D'après **Kaloyanova et ELBatawi** [134], les pyréthrinoides sont des composés hautement lipophiles et insolubles dans l'eau, donc cela nous confirment que nos échantillons de sols présentent une certaine quantité de résidus appartenant à cette famille chimique.

Selon d'autres auteurs et suivant les résultats de quelques caractéristiques physico-chimiques du sol, on constate que sur un sol plus ou moins humide, il y a un échange entre les molécules d'eau et les molécules des pesticides sur les sites d'adsorption.



## Résultats et discussion

---

Par ailleurs, à des taux d'humidité élevé ou à des pH acide, les pesticides sont mieux retenue par le sol, ce qui pourrait minimiser son infiltration vers les eaux souterraines, cette observation est valable surtout pour le sol de la région de Mascara et Sidikada [140].

En revanche, Un sol possède un taux d'humidité **3.7 %**, nous laisse à prédire que dans ce sol les pesticides s'adsorbent beaucoup moins et qu'il aura un passage d'un pourcentage de pesticide plus élevée dans les eaux souterraines donc, on constate que le sol de la région de Maoussa (Pomme de terre) et de Frouha (Laitue) facilite beaucoup plus l'infiltration des pesticides vers les eaux souterraines puisque ce sont des sols faiblement humide[140].

Plus les résultats que nous avons traité, d'autres montre que le sol (pomme de terre) issue de la région de Mascara et de Sidi kada est un sol porte un caractère argileux, ce qui indique que dans ces deux endroits, les pesticides seront beaucoup plus adsorbé et en assisteront à une importante bioaccumulation des produits agricoles [140]. Contrairement au sol (Laitue) issue des autres sites de prélèvements en citant la région de Frouha et de Mascara, favorisent beaucoup plus l'infiltration des pesticides utilisés pendant le traitement vers les nappes phréatiques, et cela revient à son caractère sableux.

Ainsi, les sols riches en argile (diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ ) présenteraient des capacités supérieures d'adsorption. D'autre part, les sols poreux (diamètre de particule de 50 $\mu\text{m}$  à 2 mm) vont privilégier la mobilité des pesticides via les phases gazeuse et liquide du sol.

Parmi les pesticides non ioniques les plus adsorbés, on peut citer les phénylurées, les dinitroanilines et les pyréthrinoides [141].

On note aussi, que les échantillons d'eaux (laitue) provenant des deux régions Frouha et Mascara contiennent des traces de pesticides, qui sont moins retenues et adsorbés par le sol.

L'autre information qu'on peut tirer est que certaines molécules retrouvées dans les sols ont enregistré une faible présence dans les eaux souterraines. C'est le cas du DDE, de la  $\lambda$ -cyhalothrine et la deltaméthrine qui fait partie de la famille des pyréthrinoides. D'autres molécules qui avaient été retrouvées faiblement dans le sol ont enregistré des concentrations relativement importantes dans les eaux souterraines (carbofuran et du méthomyl).

On prend l'exemple de notre échantillon du sol (laitue) et d'eau souterraine découlant de la région de Mascara et qui valide la présence de multi-molécules dans le sol, et qui sont absent dans ces échantillons d'eaux souterraines (**Photo 03**).



On peut expliquer aussi la présence des pesticides dans les eaux souterraines par divers processus impliqués et cela en fonction des caractéristiques physico-chimiques des pesticides et des sols mais aussi des conditions climatiques [142]. Donc la structure du sol joue également un rôle important dans le transfert des pesticides vers les eaux souterraines.

Par simple raison, certains échantillons d'eau, ne contenaient probablement que de faibles traces qui restent en dessous de la limite de détection de la CCM ou même l'absence des traces des pesticides. Cette observation touche beaucoup plus, nos échantillons d'eaux (Pomme de terre) reçue des deux régions Maoussa et Sidi kada.

Cette situation peut trouver son explication, dans les propriétés physicochimiques différentes des molécules. En effet, les pyréthrinoides que sont la  $\lambda$ -cyhalothrine et la deltaméthrine s'adsorbent très fortement aux particules du sol et sont caractérisées par des coefficients d'adsorption supérieurs à 5000 les classant parmi les pesticides à mobilité extrêmement faible P. J. [143]. Par contre, les carbamates que sont le carbofuran et le méthomyl présentent une solubilité dans l'eau et des  $K_{OC}$  faibles les faisant figurer parmi les molécules hautement mobiles. Ils sont donc de potentiels polluants des eaux souterraines [144].

D'après les résultats de notre enquête, on a conclu que les familles chimiques les plus utilisées par nos agriculteurs sont les **pyréthrinoïdes et les carbamates**, donc on pourrait déduire et selon la littérature que les échantillons du sol de pomme de terre et de la laitue, contiennent des composés font partie de la famille des pyréthrinoïdes, et bien sur les échantillons d'eaux présentent au moins des traces de la famille des carbamates.

Par ailleurs, le nombre de molécules détectées dans le sol est plus important que celui retrouvé dans les eaux souterraines. Cette situation s'explique par le fait que le sol est directement exposé, contrairement aux eaux souterraines. Il s'y ajoute que les pesticides ayant un  $K_{OC}$  élevé peuvent s'adsorber fortement sur les particules du sol diminuant la probabilité de leur transfert vers les eaux souterraines [145].



### 4.5. Contamination de la laitue et de la pomme de terre

Lorsqu'on pulvérise des pesticides, 5% des substances toxiques restent sur la plante, 10% vont dans l'air et 85% dans le sol. 10% de ces 85% aboutissent dans l'eau.

Cette étude a ciblé deux des spéculations les plus cultivées dans région de Mascara en termes de quantité produite et de surfaces emblavées mais aussi les plus consommées, donc il s'agit de la pomme de terre et de la laitue.

Les résultats obtenus par la technique CCM, sont globalement différentes entre la pomme de terre et la laitue.

L'analyse des extraits de la laitue issue des différentes régions, visualisé sous la lampe UV à une longueur d'onde égale à 365 nm, à révéler la présence de plusieurs spots et d'un facteur de rétention différents, comme on note aussi, la présence d'autre type de spots visualisé a une longueur de 254 nm. Par contre, on ne détecte aucune trace de résidus de pesticide dans les extraits de la pomme de terre issue des différentes régions.

On remarque un niveau de contamination beaucoup plus élevés pour la laitue par rapport à la pomme de terre, ces résultats s'explique par le faite certains légumes comme la laitue, le chou vert ou rouge etc sont sensibles aux attaques par les ravageurs. Les fellahs affirment qu'en l'absence de traitement (surtout en période de fortes chaleurs associée à des taux d'humidité élevés), les cultures sont systématiquement détruites. Parmi les insecticides utilisés, deux viennent en tête le Décis® (deltaméthrine EC 10,75g/l).

Par ailleurs, comme nous l'avons montré dans notre étude, c'est la laitue qui contient le plus de résidu, en effet cela concorde avec les résultats obtenu pour un autre insecticide en l'occurrence le malathion par une équipe en Arabie Saoudite. Au Ghana, Bempah *et al* ont rapporté des pourcentages de contamination de 18, 30 et 39% pour la salade, la tomate et le chou respectivement [147].

Plusieurs études ont montré que des pesticides ou résidus de pesticides pouvaient être transférés dans les plantes [146].généralement l'absorption racinaire d'une plante décroît avec des teneurs en matière organique croissantes dans le sol, cela explique le transfert des pesticides du sol vers les racines de la laitue en se dirigeant à la partie aérienne.

En ajoutant que, les composés **peu lipophiles** ne s'adsorbent pas sur les tissus des plantes et sont transférés dans les plantes par voie systémique, les vaisseaux de xylème, comme l'imidaclopride (principe actif du Gaucho®), un insecticide néonicotinique, qui est transféré dans le tournesol et les plants de tomate [148, 149]



## Résultats et discussion

---

Malgré ses avantages, la CCM ne reste qu'une technique analytique qualitative qui se base sur l'interprétation des taches apparues par UV ou par la pulvérisation qui se fait par les substances chimiques spécifiques aux produits recherchés. Donc cette méthode ne nous permet pas d'identifier le produit révélé par ces 2 méthodes cités ci haut (pulvérisation ou par UV). Toutefois il peut y avoir des interférents qui par conséquent peuvent engendrer des résultats faux positifs.

En effet, comme le précise l'OMS, la CCM reste une méthode officiellement encore utilisée dans les différents laboratoires surtout dans le domaine de toxicologie d'urgence vu son prix moindre, sa rapidité et sa simplicité.