

N° d'ordre : 17/2010-M/C-I

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Génie des Procédés et de Génie Mécanique



Option : Génie de l'Environnement

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

Magister

En : Génie des Procédés.

Spécialité : Génie de l'Environnement

Par : M^{me} KEDDAD ép BOUMENDJEL Amina

Sujet :

**Suivi de la dégradation de la cyperméthrine et de la
lambda cyhalothrine dans le sol et dans la laitue**

Soutenu publiquement, le 14 / 06 /2010, devant le jury composé de :

Mr Belkacem Mohammed, Professeur/ à l'USTHB,.....Président
Mr Baaliouamer Aoumeur, Professeur/ à l'USTHB,.....Directeur de Mémoire
Mr Boudina Ali, Maître de Conférence A/ à l'USTHB,.....Examineur
Mme Salem Zineb, Maître de Conférence A/ à l'USTHB,Examineur
Mr Taleb Ahmed, Maître de Conférence A/ à l'USTHB,.....Examineur

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle à la Faculté de Chimie de l'USTHB et associé au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC).

❖ Je remercie respectueusement Monsieur le Professeur B. Y. MEKLATI, Directeur du CRAPC, de m'avoir permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

❖ Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M^R AOUMEUR BAALIOUAMER, Professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB et Directeur de Recherche associé au CRAPC, d'avoir accepté de diriger ce mémoire. Ses conseils judicieux, son incessante préoccupation de voir ce travail aboutir m'ont été sans aucun doute indispensables.

❖ Je tiens à remercier M^r le Professeur BELKACEM MOHAMMED, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de cette thèse.

❖ Je remercie très vivement M^r BOUDINA ALI Maître de conférence classe A, à la Faculté de Chimie de l'USTHB ainsi que M^{me} SALEM ZINEB et M^r TALEB AHMED Maîtres de conférence classe A, à la Faculté de Génie des Procédés et de Génie Mécanique d'avoir accepté d'examiner ce travail.

❖ Que tous mes collègues du Laboratoire trouvent ici l'expression de ma sympathie pour l'atmosphère agréable qu'ils ont créée et entretenue au sein de l'équipe.

❖ Je tiens à témoigner ma profonde gratitude au personnel de la pépinière de la Faculté de Biologie de m'avoir aidée à planter et à effectuer des essais sur la laitue romaine.

Sommaire

- Introduction.....	1
---------------------	---

CHAPITRE I : Généralités sur les pesticides

I- Définition :.....	2
II- Composition d'un pesticide :.....	2
- Ingrédient actif :.....	2
- Produit de formulation :.....	2
III- Devenir des pesticides dans l'environnement :.....	3
III- La dégradation :.....	4
III- 1- La biodégradation :.....	4
III- 2- La photo dégradation :.....	4
III- 3 - La dégradation abiotique :.....	5
IV- Domaines d'utilisation des pesticides :.....	5
V- Classification des pesticides :.....	5
V- a- Catégorie d'usage :.....	6
V- b- Origine :.....	6
V- b- 1- Pesticides inorganiques:.....	6
V – b- 2- Pesticides organiques:.....	6
V- b- 3- Pesticides biologiques:.....	7
V- c- Groupe chimique :.....	7
V- d- Type d'activité :.....	7
V- d- 1- Les insecticides :.....	8
V- d- 1- 1- Classification des insecticides :.....	8
a) Les insecticides de première génération :.....	8
➤ Les insecticides d'origine végétale :.....	8
➤ Les insecticides minéraux :.....	8
b) Les insecticides de seconde génération :.....	9
c) Les insecticides de troisième génération (les pyréthrinoides de synthèse) :.....	9
c)- 1- Définition :.....	9
c)- 2- Structure chimique :.....	9
c)- 3- Mode d'action :.....	12

c)- 4- Toxicité :.....	12
c)- 5- Domaines d'application :.....	13

CHAPITRE- II:

Suivi de la dégradation de la cyperméthrine et de la lambda- cyhalothrine dans le sol

I- Introduction :.....	14
II- Produits phytopharmaceutiques utilisés dans ce travail :.....	15
II- a- Origine :	15
II- b- Analyse chromatographique :.....	15
II- b- 1- Définition et principe :.....	15
- Détecteur à capture d'électrons (ECD) :.....	16
- Chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) :.....	16
II- b -2- Conditions chromatographiques en (GC/ECD):.....	19
II- b- 3- Conditions chromatographiques en (GC/MS):	19
III- Suivi de la dégradation, de la lambda cyhalothrine et de la Cyperméthrine dans le sol, sous l'effet :	
- Des rayons solaires en absence de l'eau.	
- De l'eau à l'abri du soleil.....	27
III- a- Mode opératoire :.....	27
III- a- 1- Echantillonnage :.....	27
III- a- 2- Contamination du sol :.....	27
III- a- 3- Extraction et concentration :.....	30
- Choix du meilleur solvant 'extraction :.....	31
III- b- Analyse chromatographique :.....	34
IV- Résultats et discussion :	35
IV- 1- Suivi de la dégradation de la cyperméthrine au cours du temps :.....	35
IV- 1- a- Effet des rayons solaires en absence de l'eau : (Cas-I-).....	35
IV- 1- b- Effet de l'eau à l'abri du soleil : (Cas-II-).....	37
IV- 1- c- Comparaison entre l'effet des rayons solaires en absence de l'eau et l'effet de l'eau à l'abri du soleil, sur la dégradation de la cyperméthrine et de ses isomères dans le sol :.....	39
IV- 2- Suivi de la dégradation de la λ-cyhalothrine au cours du temps :....	41
IV- 2- a- Effet des rayons solaires en absence de l'eau : (Cas-I-).....	41
IV- 2- b- Effet de l'eau à l'abri du soleil : (Cas-II-).....	43

IV- 2- c– Comparaison entre l’effet des rayons solaire en absence de l’eau et l’effet de l’eau à l’abri du soleil, sur la dégradation de la lambda cyhalothrine et de ses isomères dans le sol:.....	45
VI- Conclusion :.....	45

CHAPITRE-III:

Identification et analyse des produits de dégradation de la cyperméthrine et de la lambda-cyhalothrine dans le sol par GC/MS.

I- Introduction :.....	46
II- Résultats et discussion :.....	51
II- 1- Analyse semi quantitative des produits de dégradation de la cyperméthrine :.....	58
II-1- a- Effet des rayons solaires en absence de l’eau :.....	58
II-1 -b- Effet de l’eau à l’abri du soleil:.....	60
II- 1- c- Comparaison de la variation des pourcentages des produits de dégradation de la cyperméthrine dans le sol, au cours du temps, et obtenus dans le cas-I- par rapport au cas-II- :	61
II- 2- Analyse semi-quantitative des produits de dégradation de la lambda-cyhalothrine :.....	64
II- 2- a- Effet des rayons solaires en absence de l’eau :.....	64
II- 2- b- Effet de l’eau à l’abri du soleil:.....	65
II-2-c- Comparaison de la variation des pourcentages des produits de dégradation de la lambda cyhalothrine au cours du temps, dans le sol, et obtenus dans le cas-I- par rapport au cas-II- :.....	67
III- Conclusion :.....	69

Chapitre- IV:

Extraction et analyse des résidus de cyperméthrine et de lambda cyhalothrine dans la laitue

I- Introduction :.....	70
II- Mode opératoire :.....	72
II- a- Traitement de la laitue :.....	72
II- b- Extraction et concentration :.....	74

II- b- 1- Définition :	74
II- b- 2- Principe d'extraction par la technique MSPD :	75
III- Analyse chromatographique :	78
IV- Résultats et discussion :	78
VI- Conclusion :	85
- <i>Conclusion générale</i>	86
- <i>Bibliographie</i>	88
- <i>ANNEXES</i>	96

INTRODUCTION

Toute activité humaine affecte généralement l'écosystème ; ainsi l'agriculture, notamment intensive et moderne, en est un des exemples les plus importants [1]. L'intérêt de l'usage des pesticides en agriculture, pour la protection et la conservation des cultures, n'est plus à démontrer. Ces produits, sont largement utilisés à travers le monde, et il existe une corrélation directe, entre l'utilisation des pesticides et le rendement des récoltes. Cependant, l'usage des produits phytosanitaires, s'accompagne souvent, d'une contamination des écosystèmes terrestres et aquatiques, voire de l'ensemble de la biosphère pour les persistants d'entre eux. [2]

Le comportement et le devenir des pesticides dans l'environnement, dépendent de leurs propriétés chimiques et physiques, et de la nature de l'environnement. En effet ces produits phytosanitaires épandus, ne sont pas totalement absorbés par les plantes, l'excès se répartit entre évaporation, ruissellement, drainage en profondeur, adsorption sur des constituants du sol. Dans les différents compartiments sol, air, ou eau les pesticides peuvent subir des dégradations microbiologiques, chimiques ou photochimiques. [3]

Notre travail, porte sur le suivi de la dégradation de deux pesticides, appartenant à la famille des pyrethrinoides de synthèse, à savoir la cypermethrine et la lambda cyhalothrine, et ceci dans le compartiment sol d'une part, et dans le milieu végétal d'une autre part.

Dans cette présente étude, nous présenterons quatre chapitres :

- ❖ En premier lieu, nous donnerons un aperçu sur les pesticides en général et sur les insecticides pyrethrinoides de synthèse en particulier.
- ❖ Dans le deuxième chapitre, nous suivrons la dégradation de la cypermethrine et de la lambda cyhalothrine dans le sol, au cours du temps, sous l'effet des rayons solaires en absence de l'eau d'une part, et sous l'effet de l'eau à l'abri du soleil d'une autre part et ceci par GC/MS.
- ❖ Le troisième chapitre, sera consacré à l'identification des produits de dégradation de ces deux pyrethrinoides de synthèse, et à suivre leur évolution au cours du temps.
- ❖ En dernier lieu, nous procéderons à la recherche des résidus et des métabolites de la cypermethrine et de la lambda cyhalothrine, dans la laitue romaine (*Lactuca sativa* var. *longifolia*).

CHAPITRE-I :

Généralités sur les pesticides

I- Définition :

La phytopharmacie est au règne végétal ce qu'est la pharmacie au règne animal : l'une et l'autre, sont destinées à lutter contre les parasites dommageables, ou à réguler et à limiter des processus non désirés. La phytopharmacie a pour vocation d'atteindre, par la mise à disposition de produits et de méthodes appropriés, trois objectifs majeurs :

- ❖ Augmenter le rendement des cultures.
- ❖ En maintenir ou en améliorer la qualité.
- ❖ Faciliter le travail de l'agriculteur. [4]

Le mot pesticide, vient du mot anglais « pest », qui signifie animal, ou plante nuisible à la culture [5]. Les pesticides sont des substances chimiques ou biologiques, utilisées pour tuer ou lutter contre les ravageurs. [6]

Selon la définition adoptée au niveau mondial par la FAO (Food and Agricultural Organization), et par la UN (United Nations), pesticide signifie toute substance ou mélange de substances, visant à prévenir, détruire, attirer, ou combattre les ravageurs incluant les espèces indésirables de plantes, ou d'animaux, durant la production, le stockage, le transport, la distribution et la transformation des denrées alimentaires, produits agricoles de base, ou aliments d'origine animale, ou qui peut être administré aux animaux pour le contrôle des ectoparasites. Le terme, comprend les substances destinées à servir, de régulateur de croissance végétale, desséchant, inhibiteur de germination, et les substances appliquées avant ou après les cultures. [7]

II- Composition d'un pesticide :

Les produits phytosanitaires, retrouvés sur le marché, renferment, un ou plusieurs ingrédients actifs, ainsi que des produits de formulation.

- **Ingrédient actif** : Constituant d'un produit phytopharmaceutique, auquel l'effet pesticide est attribué.
- **Produit de formulation** : Substance, ou groupe de substances, autres que l'ingrédient actif, ajouté intentionnellement à celui-ci, afin d'améliorer ses propriétés physiques, (par exemple, indice de pulvérisation, solubilité, pouvoir d'étalement et stabilité). Contrairement aux ingrédients actifs, les produits de formulation qui entrent dans la composition d'un produit commercial ne sont pas inscrits sur son étiquette. Le kérosène, l'éthanol, la gélatine et l'huile de soja, sont des exemples de produits de formulation [8]. Dans le cas des pyréthrinoides de synthèse, l'adjuvant le plus utilisé

est le PBO (piperonyl butoxide), qui est classé par l'EPA (Environmental Protection Agency), comme étant un produit cancérigène pour l'homme. [9]

III- Devenir des pesticides dans l'environnement :

Les aspects d'environnement, prennent une importance de plus en plus grande dans le monde, mais aussi pour chacun d'entre nous [10]. Le fait d'utiliser des produits phytosanitaires met entre les mains du producteur un pouvoir considérable. Tout en protégeant ses cultures, il doit éviter de nuire d'une façon immédiate à la conservation de la nature : faune sauvage, gibier, poissons, abeilles, et tous les points d'eau potable. [11]

Malgré un souci de protection de l'environnement constant et croissant lors de l'utilisation des produits phytosanitaires, il y a toujours une forte partie de ces produits qui n'atteint pas sa cible (la plante à protéger) et qui se retrouve dans l'environnement, principalement, dans l'air sous forme de gouttelettes ou sur le sol. [12]

La dissipation de ces polluants englobe deux processus majeurs:

- La dégradation.
- La dispersion (entraînement du produit, hors du point d'application). Il peut se volatiliser, ruisseler, ou être lessivé, et ainsi atteindre les eaux de surface ou souterraines. Il peut aussi être absorbé par des plantes et des organismes du sol. [13]

Dans la figure I₁, est schématisée la relation entre les produits phytosanitaires, et le milieu naturel.

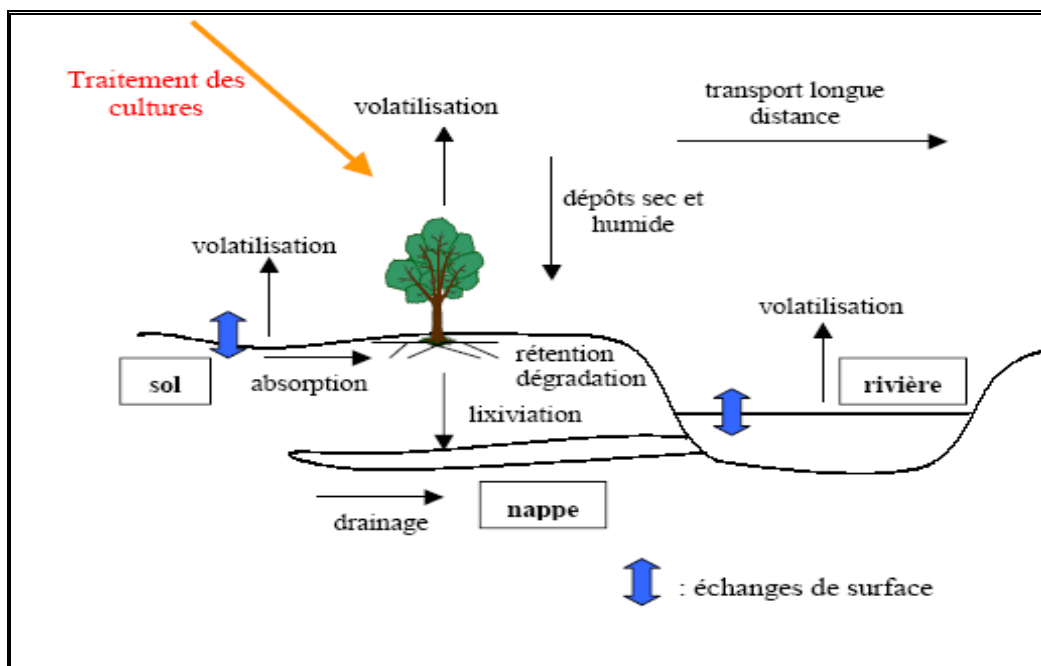


Figure I₁ : Devenir des pesticides dans l'environnement. [13]

Nous nous intéressons principalement dans cette présente étude, aux processus de dégradation.

III- La dégradation :

Les contaminants phytosanitaires peuvent être transformés, éventuellement totalement dégradés, par diverses réactions de nature chimique, photochimique ou biologique. La durée de vie des pesticides et donc leur persistance dans l'environnement est conditionnée par leur réactivité vis-à-vis des processus, que l'on qualifie d'abiotique (photolyse, hydrolyse, oxydo-réduction...), ou biotique (biodégradation). [14], [15]

III- 1- La biodégradation :

La biodégradation est la voie de transformation qui conduit à une disparition des phytosanitaires sous l'action, des micro-organismes du sol. Dans la majorité des cas, elle n'aboutit pas à une disparition totale de la molécule mère. En conditions naturelles, ce phénomène, n'est généralement pas lié à une unique espèce microbienne, mais à un consortium. La disponibilité de nutriments essentiels comme le carbone, l'azote et le phosphore et d'un accepteur d'électrons comme l'oxygène, influe fortement sur le taux de dégradation. Des effets de concurrence entre la matière organique naturelle et celle constituée par les phytosanitaires de synthèse, peuvent être observés. Généralement, toutes les molécules sont susceptibles d'être dégradées, car elles peuvent servir de substances de croissances aux micro-organismes [14], [15]. Quelques unes d'entre elles, peuvent se transformer en produits plus toxiques ou plus persistants que les molécules mères [16]. Il est à noter que ces pesticides, lorsqu'ils sont utilisés comme insecticides du sol, peuvent éliminer certains micro-organismes utiles. [17]

III- 2- La photodégradation :

En phase aqueuse, dans les premiers millimètres superficiels du sol ou à la surface des végétaux, les phytosanitaires peuvent être dégradés sous l'effet de la lumière. L'intensité de la lumière et la proportion de rayonnement ultraviolet, de longueur d'onde comprise entre 10 et 400 nm, influent fortement sur le taux de dégradation. L'énergie ainsi transmise aux molécules entraîne des hydroxylations et des pertes de chaînes aliphatiques, qui sont les mécanismes les plus fréquents de photo dégradation. [14], [15]

La photolyse peut être directe ou indirecte. Lorsque l'énergie absorbée par la molécule phytosanitaire induit une transformation directe de la molécule, il s'agit d'une photolyse directe. Dans certains cas, l'énergie est absorbée par les autres constituants du milieu (l'eau

ou le sol); les espèces excitées, transfèrent cette énergie à la substance phytosanitaire. Il s'agit alors d'une photolyse indirecte. [14], [15]

III- 3 - La dégradation abiotique :

Les voies de transformation abiotiques majeures sont l'hydrolyse [14] qui se déroule notamment dans la phase aqueuse du sol, et qui dépend fortement du pH. Ces dégradations sont en concurrence avec celles causées par les micro-organismes [12].

Ces phénomènes naturels, incluant les processus de biodégradation, d'hydrolyse et de photolyse, permettent la transformation des produits parents, en sous produits (métabolites), qui participent au devenir des pesticides dans l'environnement et proviennent, des réactions d'hydroxylation, de déalkylation, d'élimination de groupements carbonyle, d'hydrolyse, et d'oxydation. [14], [15]

Des développements analytiques sont nécessaires, depuis leur extraction, jusqu'aux dosages finaux. Néanmoins, il se pose le problème de la disponibilité des étalons, pour réaliser ces développements et, subséquemment, les contrôles dans le cadre des programmes de surveillance. [14], [15]

IV- Domaines d'utilisation des pesticides :

Les pesticides avec leurs différentes natures chimiques, sont utilisés dans plusieurs domaines :

- ❖ Le traitement des sols et des cultures, dans le but d'augmenter la production agricole. [18]
- ❖ Les élevages et le stockage des produits agricoles. [19]
- ❖ La santé publique et l'hygiène. [20]
- ❖ Médicament pour usage externe sur les animaux. [8]
- ❖ Peinture antisalissure. [8]
- ❖ Répulsif pour les animaux. [8]

V- Classification des pesticides :

Plus de 800 pesticides, ont été largement utilisés à travers le monde, depuis le milieu du vingtième siècle. Ces produits phytosanitaires appartiennent à plus de 100 classes de substances et leurs propriétés chimiques et physiques, diffèrent considérablement [19].

Un pesticide peut être classé selon sa catégorie d'usage, son origine, son groupe chimique et son type d'activité.

V- a- Catégorie d'usage :

Les pesticides, pouvant être regroupés selon la cible qu'ils visent, sont représentés dans le **tableau 1**.

Tableau -1- : Différentes classes de pesticides selon la cible visée. [8]

Catégorie d'usage	Cibles visées
Acaricide	Acariens
Avicide	Oiseaux
Insecticide	Insectes
Herbicide	Plantes indésirables
Fongicide	Champignons microscopiques causant des maladies des plantes.
Piscicide	Poissons
Rodenticide	Rongeurs
Molluscicide	Mollusques terrestres
Nématocide	Nématodes causant des maladies des plantes

V- b- Origine :

V- b- 1- Pesticides inorganiques:

Ce sont des pesticides qui ne contiennent pas de carbone dans leur structure chimique, mais généralement de l'arsenic, du cuivre, du mercure, des sulfures, du zinc. Ils ont été considérés comme étant les principaux éléments utilisés pour la lutte antiparasitaire avant la deuxième guerre mondiale, ils sont toujours utilisés jusqu'à ce jour. Ils sont généralement moins efficaces que les pesticides organiques.

Les produits contenant du mercure et de l'arsenic sont considérés très dangereux pour l'homme et pour l'environnement, pour cette raison, ils ont été interdits ou fortement réduits.[6]

V – b- 2- Pesticides organiques:

Ce type de pesticide contient du carbone et également de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du phosphore et d'autres éléments dans sa structure chimique. Il a fait l'objet principal des préoccupations de la santé et de l'environnement. Ce sont les pesticides les plus fréquemment associés aux problèmes de l'utilisation abusive des produits phytosanitaires. Ils peuvent être divisés en deux groupes :

- Les pesticides de synthèse (développés au laboratoire et produits en usine).
- Les pesticides naturels (d'origine animale ou végétale). [8]

V- b- 3- Pesticides biologiques:

C'est un groupe distinct d'agents antiparasitaires appelés « pesticides microbiens ». Même s'ils sont présents naturellement dans certaines surfaces, ils sont parfois introduits intentionnellement en quantités suffisantes, pour que le niveau de contrôle soit possible. Ils ont tendance à être très spécifiques dans leur activité et sont souvent quasiment sans danger pour les espèces non ciblées. [6]

V- c- Groupe chimique :

Un groupe chimique, est constitué de pesticides qui possèdent une structure chimique semblable [8], exemples: les organophosphorés, les organochlorés,

V- d- Type d'activité :

Les herbicides, les fongicides et les insecticides, peuvent être désignés, selon leur façon d'agir sur les organismes indésirables [8]. Ceci est illustré dans le **tableau 2**.

Tableau-2- : Classement des pesticides selon le type d'activité [8].

Pesticide	Activité
Herbicide	
De contact	Agit, sur les parties de la plante, avec lesquelles il entre en contact.
Systémique	Absorbé par la plante, et se déplace à l'intérieur de celle-ci.
Sélectif	Ne contrôle que certaines plantes, parmi celles qui sont traitées.
Non-sélectif	Contrôle toutes les plantes traitées.
Résiduaire	Se dégrade lentement et contrôle les plantes pour une longue période.
Non-résiduaire	Est rapidement inactif après son application et ne contrôle les plantes que sur une courte période.
Fongicide	
Préventif	Protège la plante en empêchant que la maladie se développe.
Curatif	Réprime une maladie qui est déjà développée.
Insecticide	
De contact	Agit lorsque l'insecte entre en contact avec le produit.
D'inhalation	Agit lorsque l'insecte respire le produit
D'ingestion	Agit lorsque l'insecte se nourrit du produit

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés, à une catégorie de pesticides très couramment utilisés, nous citerons les insecticides et plus précisément les pyrethrinoides de synthèse.

V- d- 1- Les insecticides :

Les cultures agricoles peuvent être affectées par différentes sortes de ravageurs causant ainsi de sérieux dommages aux plantes, en provoquant une réduction importante du rendement. Cependant, les insecticides sont largement utilisés pour le contrôle des ravageurs dans ces cultures [21]. D'un autre côté, c'est le groupe de pesticides qui présente le plus de risques pour l'homme. [22]

Le choix d'un insecticide compte parmi les éléments clés d'une bonne stratégie de lutte, mais cet aspect est souvent négligé dans le feu de l'action.

Les différents facteurs dont il faut tenir compte au moment de choisir un insecticide sont :

- ❖ Son mode d'action.
- ❖ Son efficacité contre le ou les ravageurs visés.
- ❖ Son impact sur les organismes utiles. [23]

V- d- 1- 1- Classification des insecticides :

a) Les insecticides de première génération :

Ils se subdivisent en insecticides d'origine végétale et d'origine minérale.

➤ Les insecticides d'origine végétale :

Ils sont les premiers dont l'activité à l'égard des insectes a été observés. Selon des écrits chinois, datant d'il y a 2000 ans, les fleurs de pyrèthre broyées, étaient utilisées comme insecticides, après que les chinois, aient observé que ces fleurs ne sont jamais attaquées par les pucerons [4]. De nos jours, les pyrethrines, toujours extraites des fleurs de pyrèthre, sont encore utilisées dans le monde. Ces molécules sont instables, ce qui les rend non persistantes. Cependant, elles subissent une très forte concurrence de la part des molécules similaires synthétiques, appelées pyrethrinoides. Celles-ci sont obtenues par modification plus ou moins importante de la structure de base des pyréthrines. [4]

➤ Les insecticides minéraux :

Ce sont principalement des dérivés de l'arsenic. Ils sont hautement toxiques et non biodégradables ; c'est pour cette raison qu'ils ont été abandonnés. [4]

b) Les insecticides de seconde génération :

C'est des produits organiques de synthèse, ils se composent d'hydrocarbures polyaromatiques, organochlorés et organophosphorés ainsi que des carbamates. [4]

c) Les insecticides de troisième génération (les pyréthrinoides de synthèse) :

c)- 1- Définition :

Les pesticides, pyréthrinoides de synthèse sont des produits chimiques qui ont été fabriqués depuis les années 1950, sur la base de la structure des pyréthrines naturels [24]. Ces derniers sont obtenus à partir des fleurs de *pyrèthre* ou de *chrysanthème* [25], [26]. Les pyréthrines sont très instables dans l'environnement, sous l'effet de la lumière et de la chaleur [24]; contrairement aux pyréthrinoides de synthèse qui présentent une relative stabilité au soleil [27] ; par conséquent, ils sont plus rémanents et plus puissants [28]. En raison de leur large spectre d'activité et de la nécessité d'utiliser de faibles doses d'application, leur utilisation a considérablement augmenté ces dernières années. [29]

Ces pesticides ont permis d'améliorer les propriétés physiques et chimiques, ainsi que l'activité biologique, par rapport à leurs ressources naturelles [30]. Néanmoins, leurs résidus, dans les légumes, le sol et l'eau, après application sur les cultures, continuent de poser des risques pour la santé humaine. Par conséquent, la surveillance des niveaux de ces résidus est particulièrement préoccupante. [31]

c)- 2- Structure chimique :

Pyréthrinoides de synthèse est un nom donné aux molécules qui sont des esters de l'acide chrysanthémique. Ils sont constitués d'un cyclopropane, substitué en position 1 par un groupement carboxylate, en position 2, par deux groupements méthyles et en position 3, par un groupement isobutényle. Les groupements méthyles, rattachés à la liaison double dans le groupe isobutényle, peuvent être substitués par des atomes d'halogène.

La plupart de ces insecticides, forment une famille de composés homologues, qui changent de structure en fonction de la nature de R_1 , R_2 , R_3 , et R_4 [32]. Comme nous pouvons le constater dans la figure I₂ et le tableau 3.

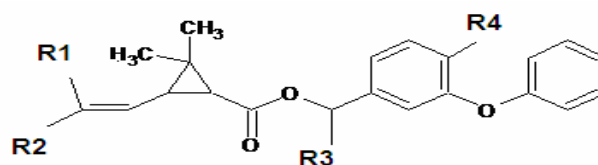
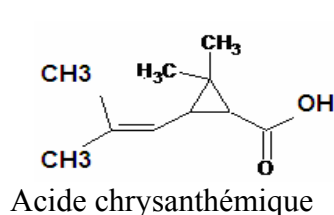


Figure I₂ : Structure chimique générale de la plupart des pyrethrinoides de synthèse.

Le caractère insecticide des pyréthrinoides de synthèse est dû à la présence du groupe acide chrysanthémique, dans leur structure.

Tableau -3-: Exemple de quelques pyréthrinoides de synthèse, selon la nature de **R₁**, **R₂**, **R₃**, et **R₄** [32].

Composé	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Cypermethrine	Cl	Cl	CN	H
Lambda-cyhalothrine	CF ₃	Cl	CN	H
Permethrine	Cl	Cl	H	H
Delthamethrine	Br	Br	CN	H

En 1942, Saudinger et Ruzicka ont établi la formule chimique des substances actives, extraites des fleurs de pyrèthre. Puis, des composés proches de ces pyréthrinoides furent synthétisés et fabriqués industriellement : l'alléthrine en 1949, la resméthrine en 1967. Enfin apparurent la perméthrine, en 1973, puis la cypermethrine, les premiers pyréthrinoides stables à la lumière du jour. [26]

La figure I₃, nous montre le développement de la structure chimique des pyréthrinoides de synthèse, à partir des pyréthrinoides naturels, en passant par les premiers dérivés synthétiques aux composés modernes avec une photo stabilité améliorée, du fait de l'ajout du groupement α - cyano.

D'autres modifications, dans les deux principales moitiés acides et alcool des pyrethrinoides, ont été introduites à savoir :

- Variations de la nature et de la position des halogènes (tel qu'il a été cité précédemment).
- Arrangements stéréochimiques des groupements hydrophobes. [33]

Dans cette présente étude, nous avons choisi d'étudier deux pyrethrinoides de synthèse, très largement utilisés en agriculture, nous citerons, la cypermethrine et la lambda cyhalothrine. Afin de mieux connaître ces deux insecticides, nous avons résumé leurs caractéristiques chimiques dans le **tableau 4**.

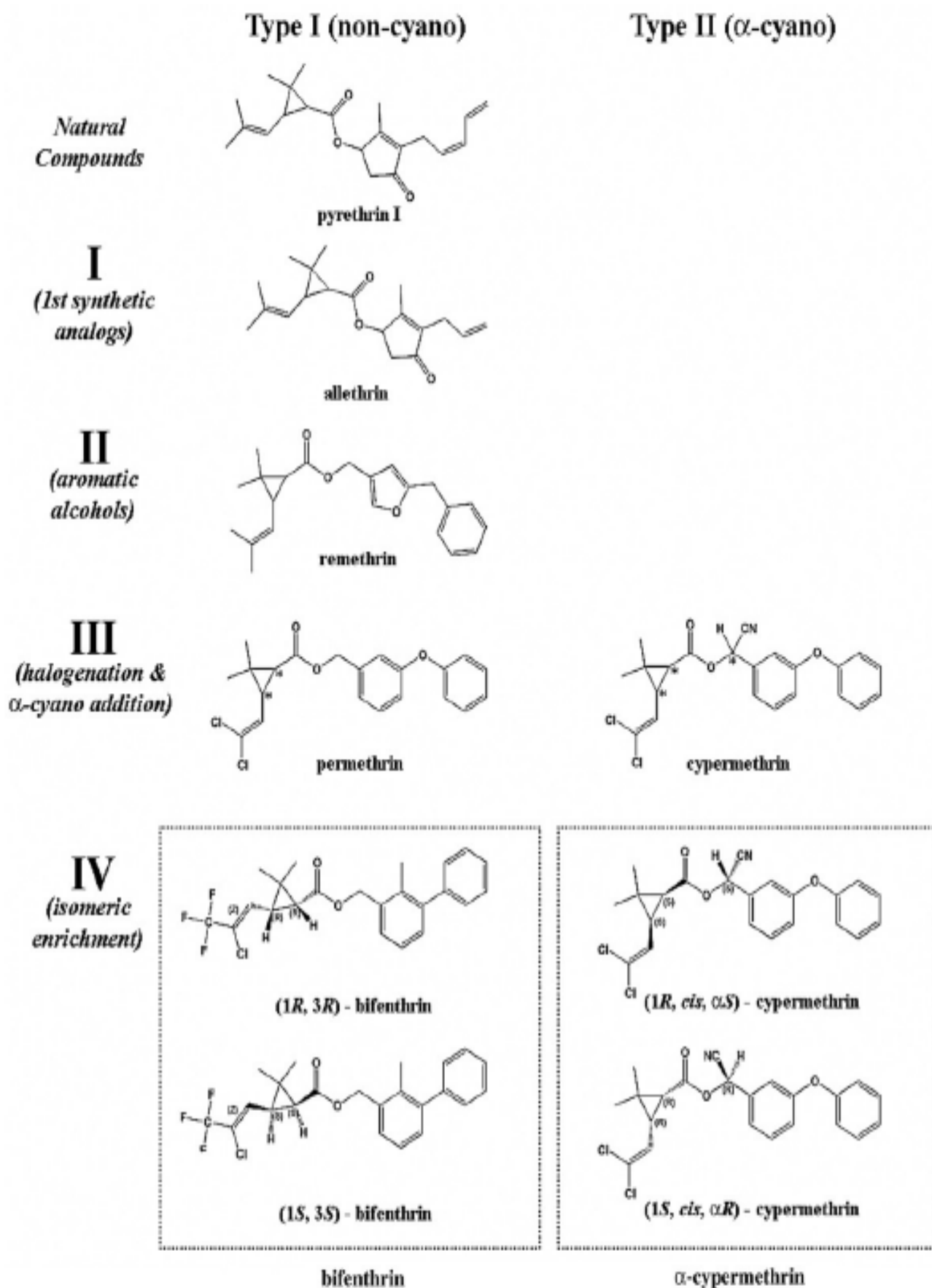
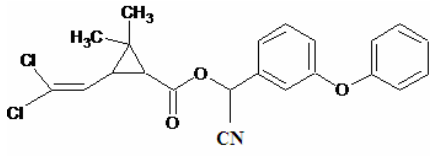
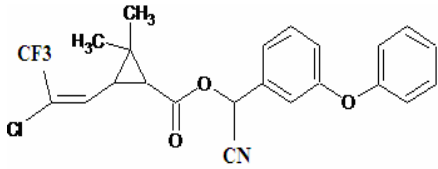


Figure I₃ : Développement, de la structure chimique des pyrethrinoides, à partir de la Pyréthrine [33].

Tableau-4- : Caractéristiques chimiques, des deux pyrethrinoides de synthèse étudiés :

Pyrethrinoides de synthèse	Formule développée	Caractéristiques
Cyperméthrine $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$		-Etat physique : solide -Point de fusion : 60- 83°C -Solubilité dans l'eau : 9×10^{-3} mg/l -Coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) à 20°C : 6,6 -Pression de vapeur à 20°C: 2×10^{-4} mPa -DL50 rat : 287 mg/kg - DT50 (sol, au champs) :68 jours -Mobilité dans le sol : Adsorption. [34] -DJA (mg/kg/jour) : 0,05 [28]
Lambda cyhalothrine $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$		-Etat physique : solide -Point de fusion : 49,2°C -Solubilité dans l'eau : 5×10^{-3} mg/l - (K_{ow}) à 20°C : 7 -Pression de vapeur à 20°C: 2×10^{-7} Pa -DL50 rat : 79 mg/kg -DT50 (sol, au champs) :25 jours -Mobilité dans le sol : Adsorption. [34] -DJA (mg/kg/jour) : 0,005 [28]

- DL50 : Dose létale 50.

- DJA : Dose journalière admissible dans le sol.

- DT50 : Demi-vie de la substance active.

c)- 3- Mode d'action :

Comme les pyréthrines naturelles, les pyrethrinoides de synthèse, agissent très rapidement sur les insectes, par effet de choc au niveau du système nerveux.

c)- 4- Toxicité :

- Des tests de laboratoires, ont montré, que ces insecticides sont toxiques pour les poissons et les abeilles [24], ainsi que pour les oiseaux, même à très faibles concentrations. [35]
- Dangereux pour l'environnement. [34]
- Irritants pour les voies respiratoires. [34]

- Lors de la pulvérisation, l'homme est contaminé par ces insecticides à travers la peau et par inhalation. [36]

c)- 5- Domaines d'application :

Les pesticides pyrethrinoides de synthèse, constituent un groupe important d'insecticides. Ils sont utilisés dans les domaines suivants :

- ❖ Insecticides domestiques. [37]
- ❖ Ils sont largement utilisés, pour protéger différents groupes de cultures, notamment les fruits dans de nombreux pays. [37]
- ❖ Dans le domaine de la santé publique (exp : dans les hôpitaux..). [38], [30]

V1- Conclusion :

Ce premier chapitre nous a permis de mieux connaître les pesticides en général et les insecticides pyrethrinoides de synthèse en particulier.

CHAPITRE- II :

*Suivi de la dégradation de la
cyperméthrine et de la lambda-
cyhalothrine dans le sol*

I- Introduction :

Des informations sur la contribution effective des pesticides dans l'environnement sont cruciales pour l'évaluation et la conception rationnelle des mesures de réduction de leurs risques [39]. Parmi ces mesures, nous citerons la dégradation qui résulte de l'action du milieu naturel sur la matière active de la formulation chimique. Elle peut être biotique (action des microorganismes contenus dans le sol), ou abiotique (elle s'effectue sur le sol sous l'effet des rayons solaires: réactions photochimiques), ou dans le sol par des réactions chimiques sous l'effet des matières organiques ou d'argiles [5]. Ces actions contribuent à diminuer la quantité de matière active dans le sol et donc, à réduire les risques de pollution. Le sol reste un écosystème qui possède une capacité de détoxification très élevée [28]. Les pyrethrinoides de synthèse sont un groupe de pesticides largement utilisé dans l'agriculture. Certains de ces insecticides développés récemment, peuvent persister dans l'environnement pendant plusieurs mois avant leur dégradation [9]. Ce sont des molécules chirales et la conformation spatiale d'un composé pyréthrinoloïde est un déterminant majeur de son activité biologique. Les pyrethrinoides de synthèse peuvent avoir 2 à 4 centres chiraux. Les stéréo-isomères de ces mêmes composés peuvent présenter une grande activité envers les espèces cibles et les espèces non cibles. Il est donc évident, que la détoxification dépend de près de la conformation spatiale des pesticides [28]. La cyperméthrine[(R,S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-(R,S)-cis,trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-1,1-diméthylcyclopropanecarboxylate] et la lambda cyhalothrine[(S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl-(1R)-3-(2, chloro-3,3,3-trifluoropropenyl)-2,2- diméthylcyclopropanecarboxylate], sont deux pyrethrinoides de synthèse, les plus utilisés dans la lutte contre les insectes nuisibles. Ces deux composés, sont similaires dans leur structure chimique, sauf qu'un des deux chlore de la cyperméthrine est remplacé par un CF₃ dans le deuxième composé. Ils sont tous les deux chiraux avec trois centres asymétriques chacun. Les formules spatiales de ces deux insecticides sont présentées dans les figures II₁ et II₂.

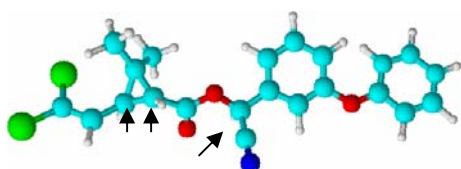


Figure II₁: Formule spatiale de la cyperméthrine.

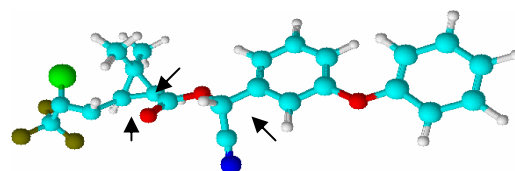


Figure II₂: Formule spatiale de la lambda Cyhalothrine

Dans cette présente étude, nous avons suivi la dégradation des différents isomères de ces deux pyréthrinoides de synthèse dans le sol, au cours du temps (14, 27, 35, 76 jours), ceci sous l'effet des rayons solaires en absence de l'eau, et sous l'effet de l'eau à l'abri du soleil.

II- Produits phytopharmaceutiques utilisés dans ce travail :

II- a- Origine :

Les deux échantillons de pyréthrinoides de synthèse à usage agricole présentés dans le [tableau 5](#), et utilisés dans ce travail, ont été procurés auprès du Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural.

Tableau-5- : Pesticides à usage agricoles utilisés :

Produit	Matière active
JUDOKA 50EC	Lambda-cyhalothrine (50g/l)
CIRTAN EC	Cypermethrine (100g/l)

II- b- Analyse chromatographique :

Généralement, dans le contrôle de la présence des résidus de pesticides, plusieurs méthodes chromatographiques sont habituellement nécessaires, pour l'analyse qualitative et quantitative de ces produits phytosanitaires, tel que la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), la chromatographie en phase gazeuse, munie de plusieurs détecteurs, tels que les détecteurs thermoïonique (azote-phosphore) NPD, à capture d'électron (ECD) et la spectrométrie de masse. [\[40\]](#)

II- b- 1- Définition et principe :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse par séparation, qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage, sans décomposition.

L'instrument qui permet la mise en œuvre de la chromatographie en phase gazeuse, le chromatographe, réalise à la fois la séparation des constituants de l'échantillon et la mesure des quantités de produits séparés. Le cœur de cet instrument est la *colonne*, qui est un tube renfermant une substance active, solide ou liquide, appelée phase stationnaire. La colonne est balayée en permanence par un gaz appelé gaz vecteur. L'échantillon liquide et volatil est introduit en tête de colonne à travers l'*injecteur*, au moyen d'une *microseringue*. Ainsi, les constituants de l'échantillon partis en même temps de l'injecteur et entraînés par le gaz

vecteur (azote, hydrogène ou hélium), vont se détacher les uns des autres dans la course à travers la colonne, selon leur affinité pour la phase stationnaire. Les arrivées, sont enregistrées par un organe essentiel appelé *détecteur*. Au fur et à mesure que les composés sortent, on observera l'apparition de pics. [41]

Dans le cas des pyrethrinoides de synthèse, la (GC/ECD) est la méthode la plus populaire pour la détermination de leurs résidus, dans les différentes matrices [42], [44]. Néanmoins, la nécessité de l'utilisation d'une détection par spectrométrie de masse est indispensable, car elle permet l'élucidation et la confirmation de la structure des composés recherchés. [44]

❖ Détecteur à capture d'électrons (ECD) :

C'est un des plus courants des détecteurs sélectifs, décrit dès 1960 par Lovelock [41]. Il est d'une très grande sensibilité pour les composés électronégatifs, notamment dérivés halogénés, nitrés et cyanés. [41]

Le gaz vecteur pénétrant dans la cellule est ionisé par des particules β émises par une source radioactive; deux électrodes créent un champ électrique. Les molécules du gaz vecteur freinent les électrons, si bien, que le courant de polarisation ne varie pas, quand des effluents sans affinité avec ces électrons passent dans le détecteur. Au contraire, un soluté ayant une forte affinité pour ces électrons, donc électronégatif, capte une partie de ceux-ci, ce qui entraîne une diminution du courant de polarisation, enregistré après amplification. [41]

Le schéma de la figure II₃, permet d'explicitier le fonctionnement de ce détecteur. [41]

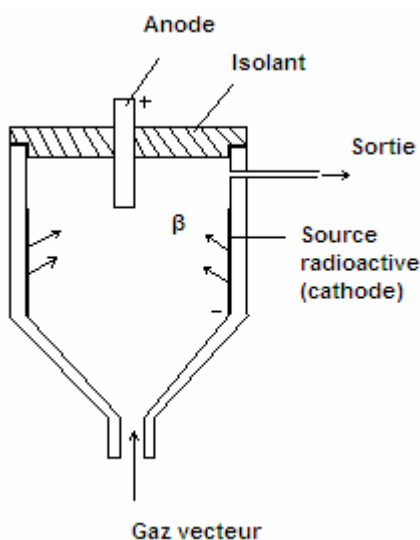


Figure II₃ : Schéma de principe, d'un détecteur à capture d'électrons (ECD). [41]

❖ Chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) :

La spectrométrie de masse joue aujourd'hui un rôle crucial dans les études de pollution de l'environnement, du fait de sa sensibilité et de sa capacité d'analyses qualitatives et quantitatives rapides [45]. Elle sert à établir les masses moléculaires et la structure des substances inconnues. L'identification se fait en analysant les ions formés à partir de la substance. [46]

Un *spectromètre de masse* est constitué des parties suivantes :

- 1) Une *source d'ions*, où a lieu la formation des ions, à partir d'un échantillon à analyser [46]. Les ionisations EI (ionisation électronique), et CI (ionisation chimique), sont préférentiellement utilisées en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse [28]. Néanmoins, l'ionisation par impact électronique (EI), donne de meilleurs résultats pour les produits en phase gazeuse et essentiellement dans le cas des produits organiques [46].

Des électrons émis par un filament rencontrent les molécules qui entrent dans la source [28]; au cours de l'ionisation, une certaine quantité d'énergie est communiquée à l'atome ou à la molécule. Cette énergie, est variable et détermine selon sa valeur, une ou plusieurs réactions de fragmentation. [46]

a- *Energie*= 9 à 15 eV : Arrachement d'un e^- de chaque molécule $\longrightarrow$
Transformation en ion radical M^+ et de ce fait formation
d'ions moléculaires (ions parents), qui permet de déterminer
la masse moléculaire du composé inconnu. [47]

b- *Energie*= 70 eV : On obtient le spectre de masse proprement dit; chaque
molécule se brise et de nombreux fragments ioniques sont
formés. [47]

- 2) Un *analyseur* qui sépare les ions suivant le rapport m/z [46]. L'analyseur quadripolaire, est généralement le plus utilisé. Il est constitué, par un assemblage de quatre électrodes parallèles de section hyperbolique ou cylindrique. [45]
- 3) Un *détecteur*, qui donne l'intensité du faisceau ionique correspondant à chaque espèce. Le spectre de masse ainsi obtenu, peut être visualisé et enregistré, sous la forme d'un spectrogramme ou stocké dans la mémoire d'un ordinateur. [46]

4) Plusieurs *systèmes de pompage* [46] :

Quel que soit le spectromètre utilisé, l'appareil devra être sous vide poussé, la pression régnant est de l'ordre de 10^{-5} torr; ceci pour éviter les collisions intermoléculaires, qui peuvent entraîner, des réactions qui, si elles ne sont pas désirées, compliqueront inutilement le spectre. [45]

Il est maintenant communément admis, que la combinaison en ligne de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse, ou GC/MS, offre de multiples possibilités analytiques, essentiellement dans le domaine de l'environnement; car il réunit le meilleur de ces deux méthodes analytiques puissantes. Le raccordement d'un chromatographe à un spectromètre de masse est effectué grâce à une interface [41]. Ceci est illustré par le schéma de la **figure II₄**.

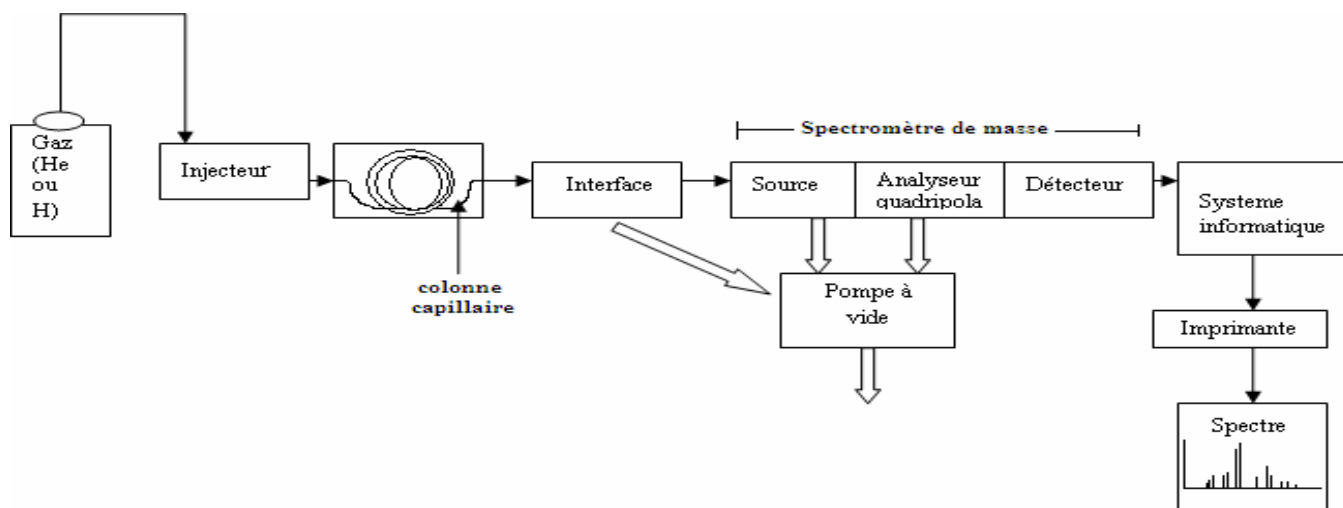


Figure II₄ : Schéma de la structure d'un chromatographe en phase gazeuse, couplé à un spectromètre de masse (GC/MS). [48]

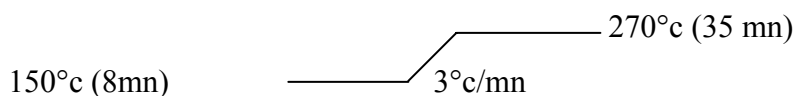
Afin de confirmer la présence de la cyperméthrine et de la lambda-cyhalothrine dans les deux produits phytosanitaires utilisés dans ce travail, nous les avons dilués dans l'acétone et par la suite, nous les avons injectés en premier lieu, en chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à capture d'électron (GC/ECD) et en deuxième lieu, en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Les chromatogrammes obtenus, les spectres de masse de la cyperméthrine et de la lambda-

cyhalothrine, ainsi que leurs propositions de fragmentation apparaissent respectivement dans les figures II₅ à II₁₂.

II- b -2- Conditions chromatographiques en (GC/ECD):

❖ Appareil : HP 6890

❖ T°Four :



❖ T° de l'injecteur : 280°C (splitless)

❖ T° du détecteur : 300°C

❖ Colonne : HP5MS (30m x 0.25 mm x 0.25 µm)

❖ Volume injecté : 1 µl

❖ Débit du gaz vecteur : 0.36 ml/mn

❖ Make up : 57.67 ml/mn

❖ Anode purge : 5.2 ml/mn

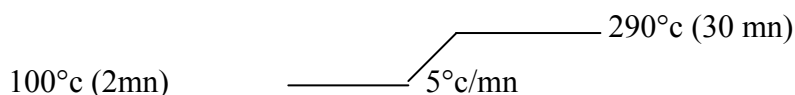
❖ Temps de purge : 0.5mn

II- b- 3- Conditions chromatographiques en (GC/MS):

❖ Appareil : HP 6890

❖ Détecteur de masse : HP 5973

❖ T°Four :



❖ T° de l'injecteur : 280°C (splitless)

❖ T° du détecteur (masse) :

- Source : 230°C
- Quadripole : 150°C
- Auxiliaire : 280°C

❖ Colonne : HP5MS (30m x 0.25mm x 0.25 µm)

❖ Volume injecté : 1 µl

❖ Gaz vecteur : Hélium (99.99%)

❖ Débit du gaz vecteur : 0.7 ml/mn

❖ Solvent delay : 5mn

❖ Mode d'ionisation : Electronique (70 ev)

❖ Mode Scan : Intervalle de masse (50 à 500m/z)

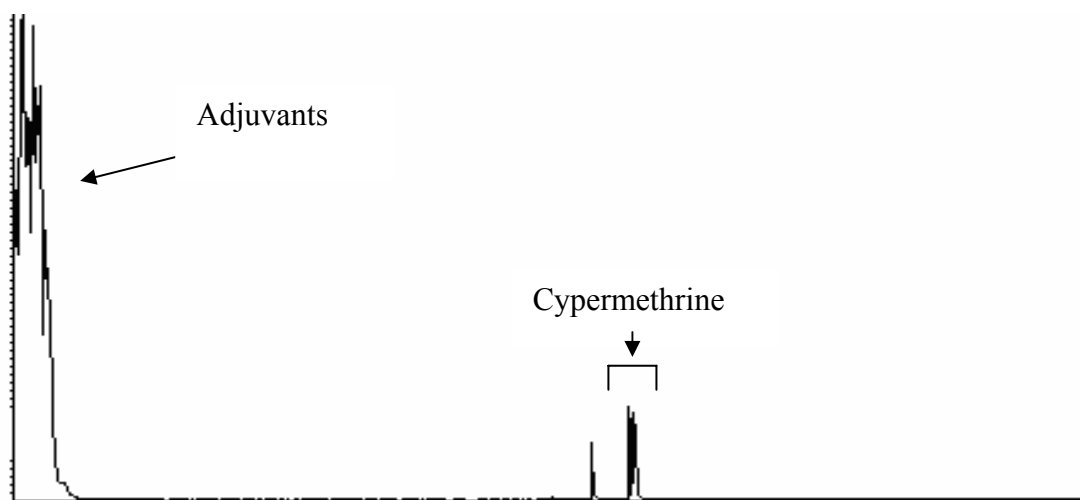


Figure II₅ : Chromatogramme de la cypermethrine contenue dans le Produit phytosanitaire CIRTAN EC et obtenu par GC/MS en courant ionique total.

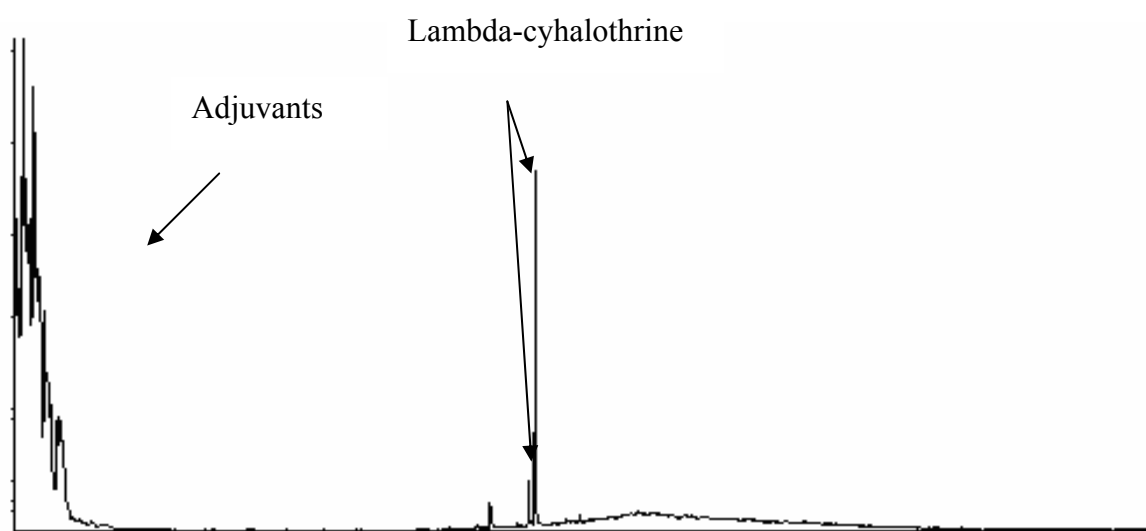


Figure II₆ : Chromatogramme de la lambda-cyhalothrine, contenue dans le produit phytosanitaire JUDOKA 50EC et obtenu par GC/MS en courant ionique total.

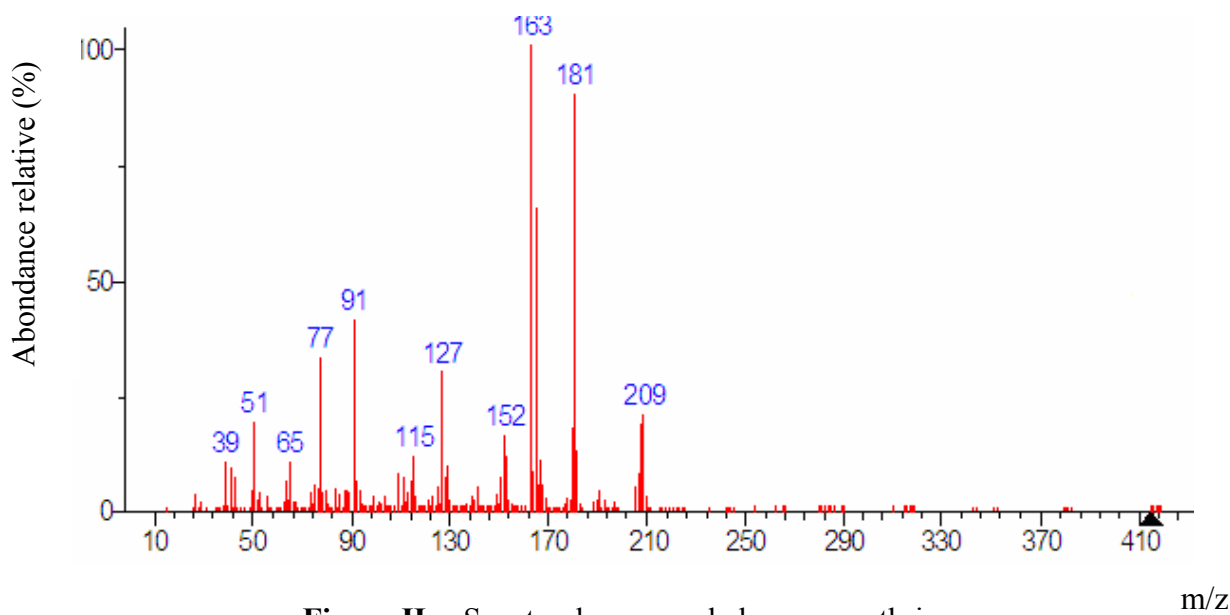


Figure II₉ : Spectre de masse de la cypermethrine.

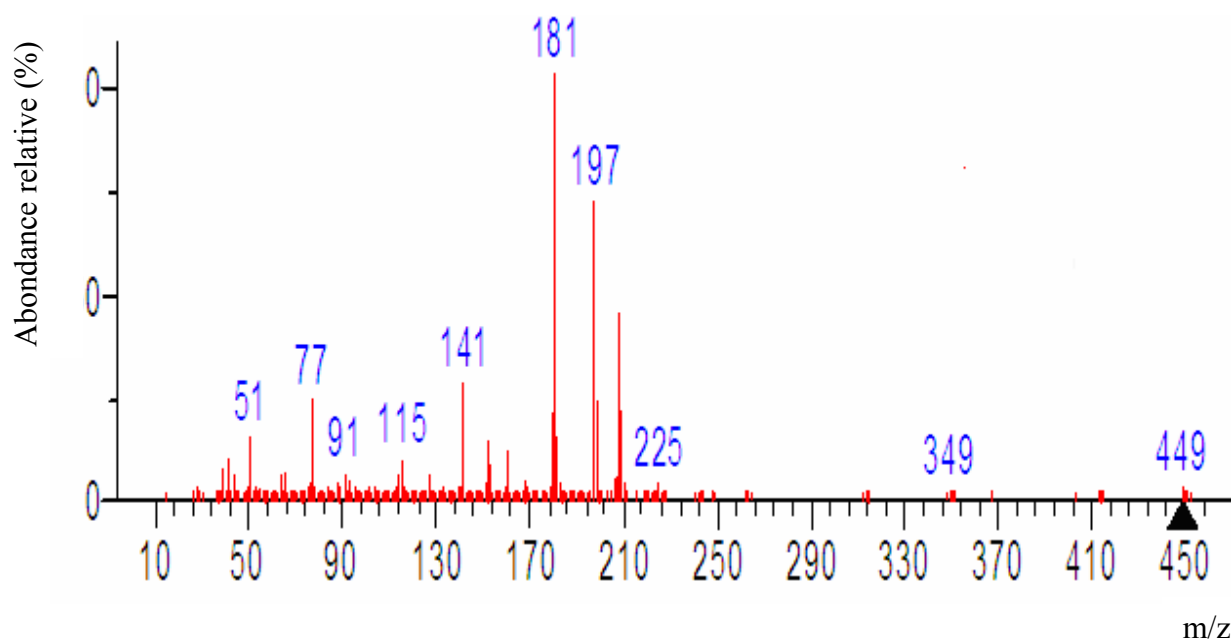


Figure II₁₀ : Spectre de masse de la lambda-cyhalothrine.

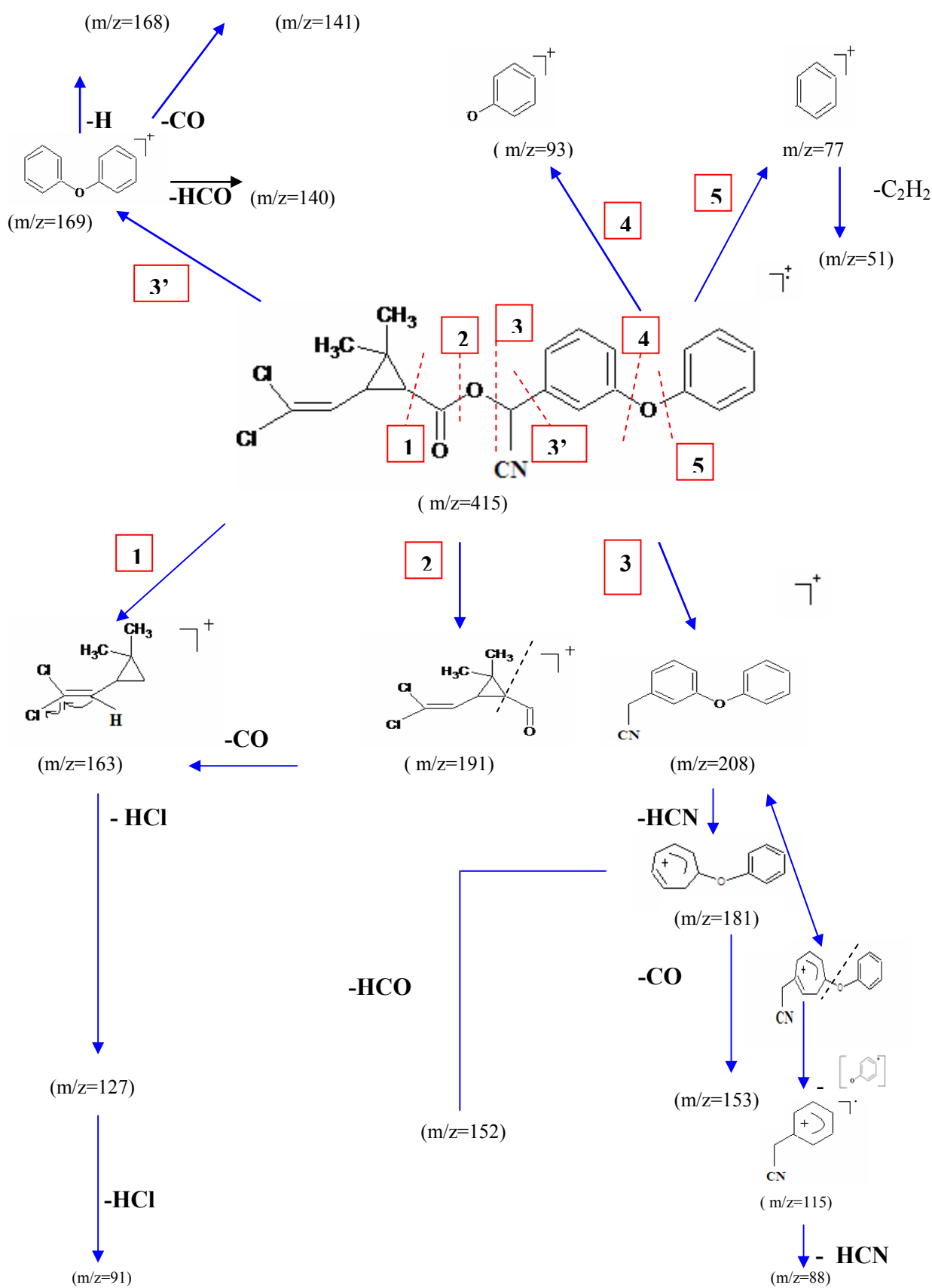


Figure II₁₁: Schéma de fragmentation (GC/MS-EI), proposé pour la Cypermethrine.

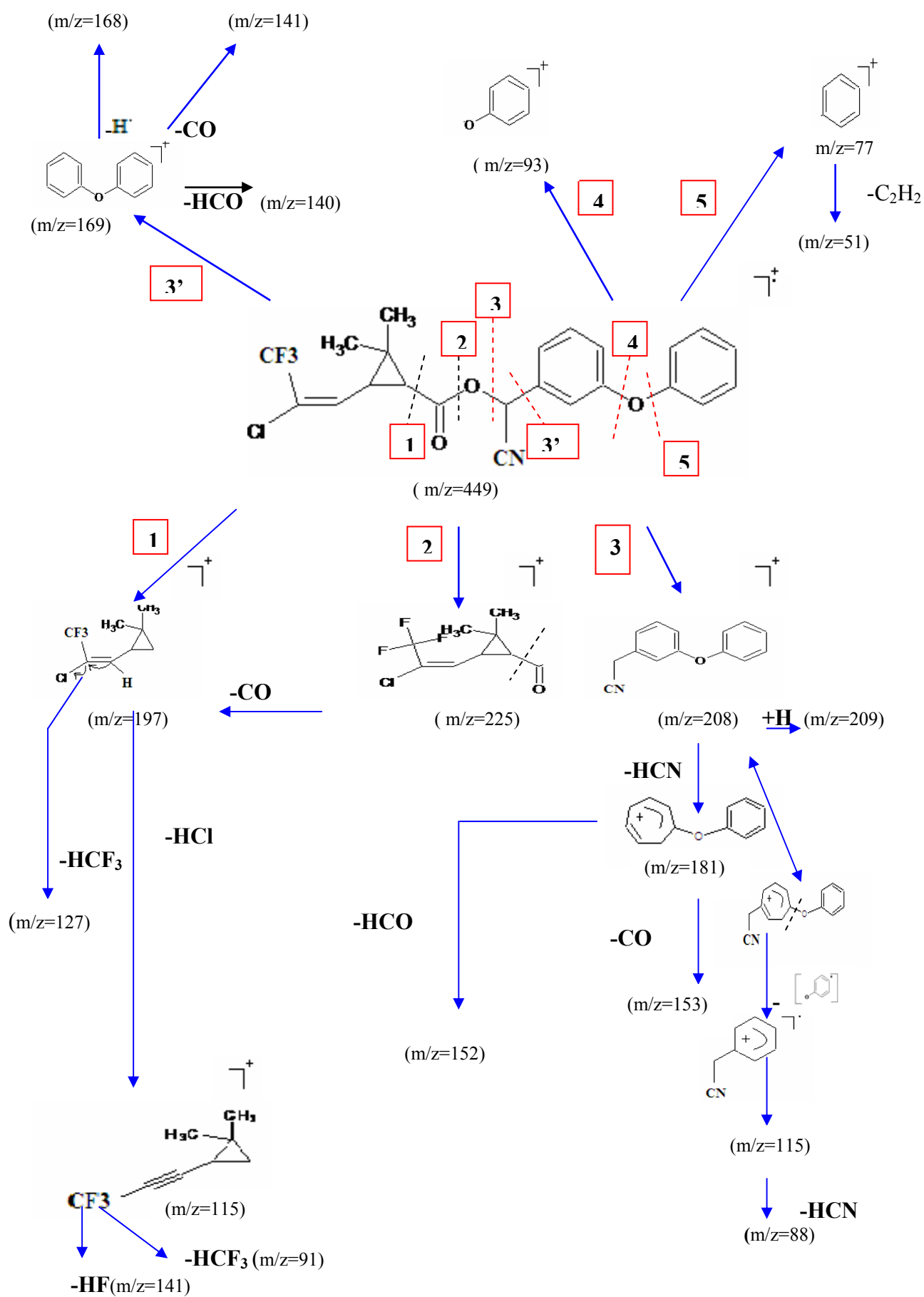


Figure II₁₂ : Schéma de fragmentation (GC/MS-EI), proposé pour la λ -Cyhalothrine.

Dans les chromatogrammes, obtenus par GC/MS et par GC/ECD, nous avons remarqué respectivement, la présence de quatre pics qui représentent les quatre isomères de la cyperméthrine et deux pics représentant les deux isomères de la lambda cyhalothrine, en plus d'un groupe de pics, sortant dans les premières minutes de l'analyse, qui représentent probablement, les adjuvants existants dans les deux produits phytopharmaceutiques, parmi ces adjuvants nous avons pu identifier le benzène, 1-éthyl-2, 4-diméthyl.

La cyperméthrine est le [(R,S)-alpha-cyano-3-phenoxy-benzyl] -(1R,S)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane carboxylate. Dans la **figure II₁₃**, nous remarquons que c'est une molécule chirale, qui renferme trois centres chiraux, deux dans le cyclopropane et un à la position alpha-cyano, et par conséquent elle a huit isomères optiques [49], [50].

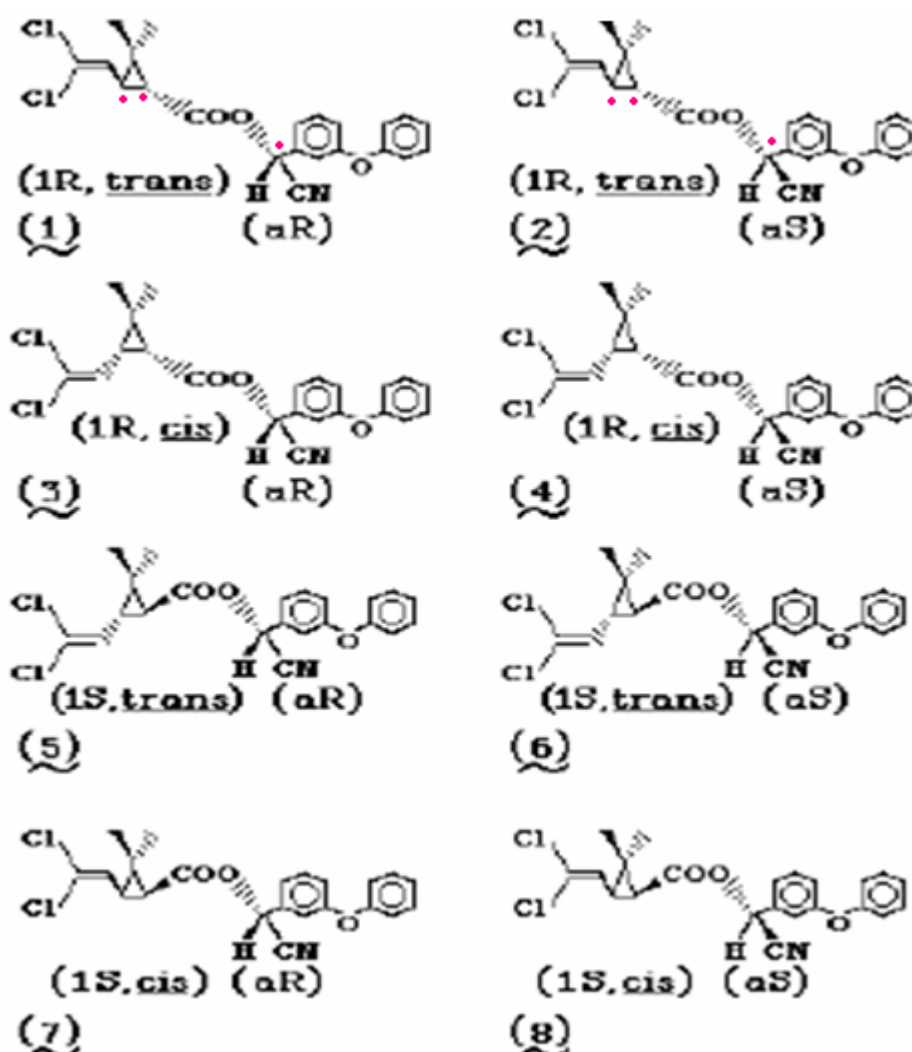
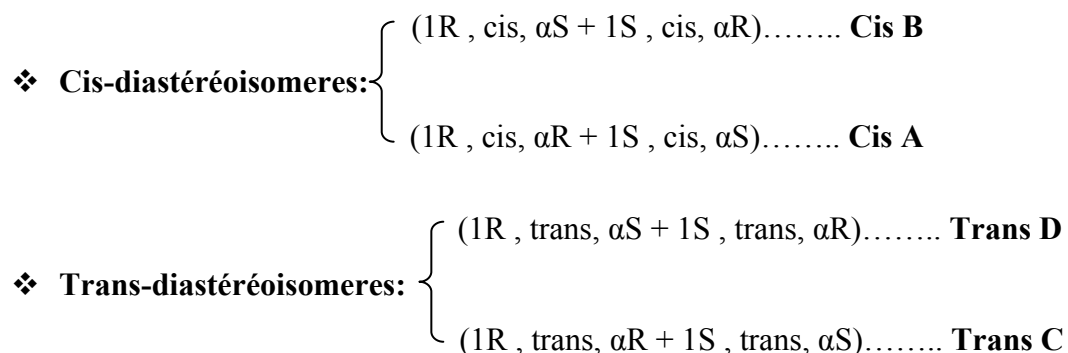


Figure II₁₃: Configuration des huit isomères, qui constituent la cyperméthrine [50].

Par rapport au plan de l'anneau cyclopropyle, ces isomères peuvent être groupés comme suit : [49], [51]



Dans la littérature, une méthode analytique a été développée, pour la détermination des résidus de quatre paires d'énantiomères, de la cyperméthrine dans le sol. Leur ordre d'élution, a été classé comme suit :

- 1 - *Cis-A*, cyperméthrine.
- 2 - *trans-C*, cyperméthrine
- 3 - *Cis-B*, cyperméthrine.
- 4 - *trans-D*, cyperméthrine. [52]

Les pyrethrinoides de synthèse, avec un groupe α -cyano, peuvent avoir des configurations isomériques différentes, basées sur l'orientation spatiale de ce groupe. La configuration (S), confère à la molécule, une activité élevée sur les espèces cibles et non cibles, par rapport à la configuration (R) [33]. Le groupe (cis) est l'insecticide le plus puissant. La cyperméthrine est un mélange des huit isomères et dans cette appréciation, elle se réfère exclusivement au mélange racémique (Cis/trans = 50/50), sauf indication contraire. [8]

La cyhalothrine est formée par une estérification du 3-(2-chloro-3,3,3- trifluoroprop-1-enyl)-2, 2-diméthylcyclopropanecarboxylique acide, avec le α -cyano-3-phénoxybenzyl alcool. Cette molécule renferme trois centres asymétriques ainsi que les formes Z et E il existe donc, 16 formes isomères possibles (huit paires d'énantiomères). Cependant, la cyhalothrine n'est produite, que sous les formes Z et cis, réduisant ainsi le nombre d'isomères à quatre. Ceux-ci comprennent deux paires énantiomériques Cis, représentées dans la figure II₁₄. La lambda cyhalothrine pure est un mélange racémique de deux isomères de l'énantiomère paire (B), qui est la plus active. La paire d'énantiomères (A), est présente en très faible concentration dans le produit commercial. [51]

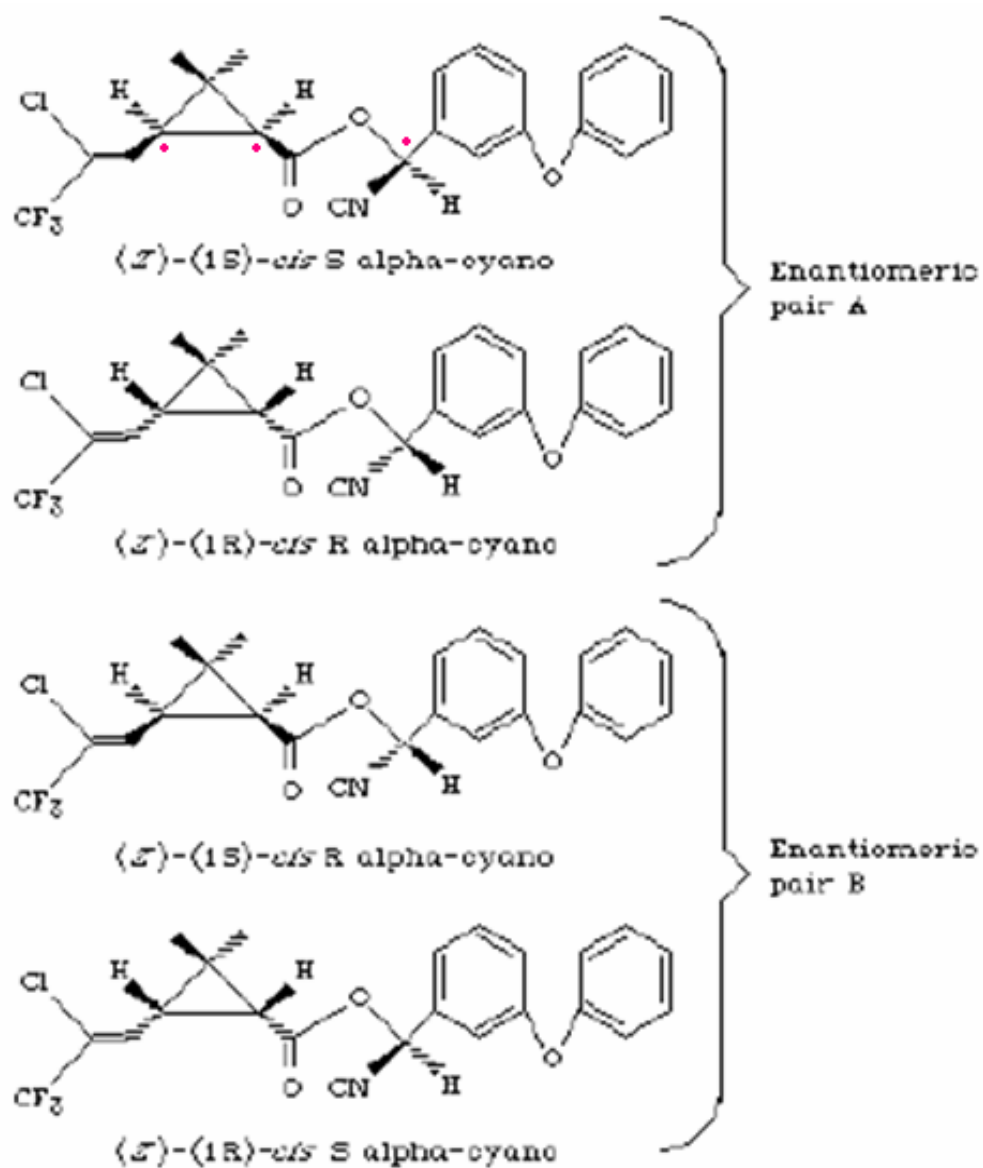


Figure II₁₄ : Structures chimiques des deux paires d'énantiomères, des isomères de la Cyhalothrine [51].

III- Suivi de la dégradation, de la lambda cyhalothrine et de la Cypermethrine dans le sol, sous l'effet :

- Des rayons solaires en absence de l'eau.**
- De l'eau à l'abri du soleil.**

III- a- Mode opératoire :

III- a- 1- Echantillonnage : (voir annexe)

III- a- 2- Contamination du sol :

Le sol a été contaminé avec une solution diluée de cypermethrine (A) préparée à partir de l'échantillon concentré CIRTAN EC et une solution diluée de lambda-cyhalothrine (B) préparée à partir de l'échantillon concentré JUDOKA 50EC séparément, dans le but de suivre la dégradation de chacun de ces deux pyrethrinoides de synthèse, sous l'effet des rayons solaires, en absence de l'eau (***cas -I-***), et sous l'effet de l'eau à l'abri du soleil (***cas -II-***). Les étapes de traitement du sol par les deux insecticides étudiés dans ce travail, sont représentées dans la **figure II₁₅** dans le premier cas, et dans la **figure II₁₆** pour le ***cas -II-***.

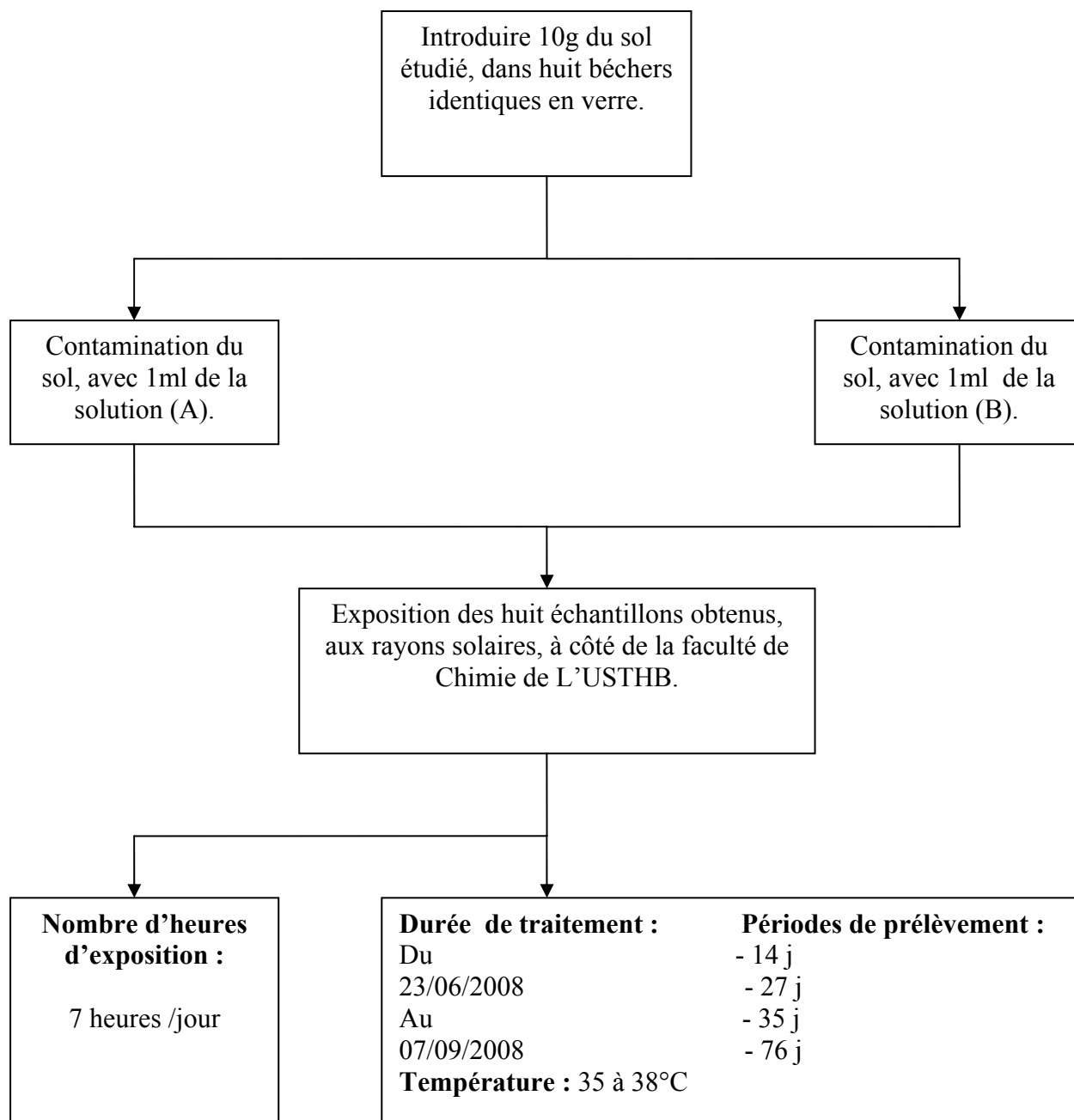


Figure II₁₅ : Contamination du sol avec une solution de cypermethrine (A) et une solution de lambda-cyhalothrine (B), séparément dans le **Cas-I**.

- ❖ **Solution (A) :** (1ml (CIRTAN EC) $\longrightarrow$ dilution dans 100ml d'acétone)
[cypermethrine] = 1g/l
- ❖ **Solution (B) :** (1ml (JUDOKA 50EC) $\longrightarrow$ dilution dans 100ml d'acétone)
[lambda-cyhalothrine] = 0.5g/l

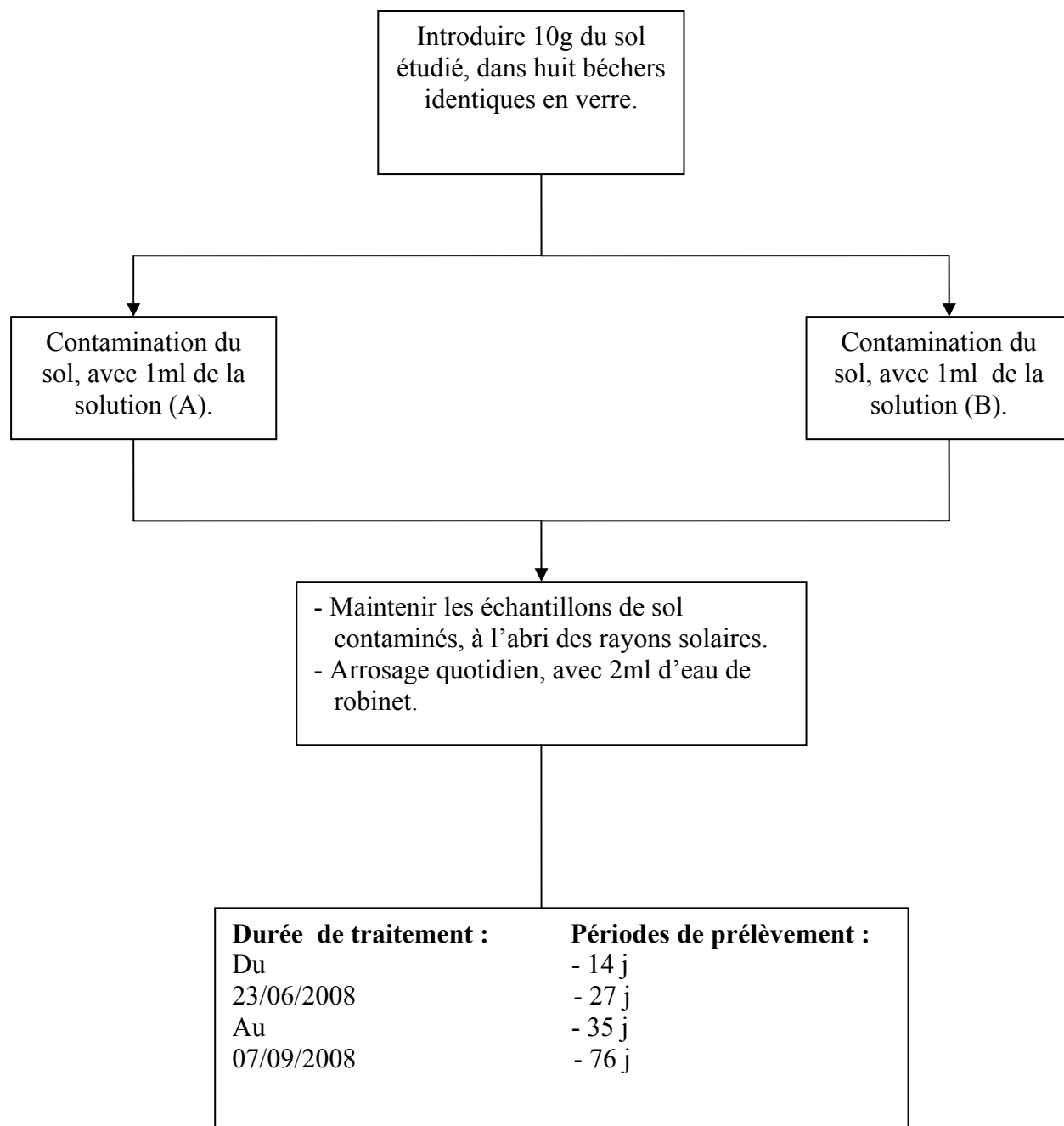


Figure II₁₆ : Contamination du sol avec une solution de cypermethrine: (A) et une solution de lambda-cyhalothrine:(B), séparément dans le **Cas-II**-.

- ❖ **Solution (A) :** (1ml (CIRTAN EC) $\longrightarrow$ dilution dans 100ml d'acétone)
[cypermethrine] = 1g/l
- ❖ **Solution (B) :** (1ml (JUDOKA 50EC) $\longrightarrow$ dilution dans 100ml d'acétone)
[lambda-cyhalothrine] = 0.5g/l

III- a- 3- Extraction et concentration :

Traditionnellement, l'extraction des pesticides du sol est effectuée à l'aide de techniques classiques telles que l'extraction par agitation ou au soxhlet [6]. L'inconvénient de ces méthodes est le temps d'extraction qui est assez lent (plusieurs heures) et ceci pour seulement un échantillon [58]. L'extraction par fluide supercritique (SFE), ainsi que l'extraction assistée par micro-ondes (MAE), sont d'autres techniques employées au cours de ces dernières années, donnant des résultats satisfaisants. Néanmoins, l'optimisation des conditions d'exploitation dans la technique (SFE) est toujours considérée, comme une étape critique pour l'analyse de routine des échantillons réels. D'un autre côté, l'utilisation de l'extraction assistée au micro-onde, requiert un four à micro-onde spécial. [21].

L'extraction par ultrason a également été appliquée dans les analyses du sol, en donnant de bons résultats [21], [59]. Cette technique a surmonté un problème majeur, qui est le temps d'extraction [60]. Selon des études antérieures effectuées par d'autres chercheurs, il a été trouvé également, que les rendements d'extraction obtenus en utilisant le micro-ondes, sont comparables à ceux obtenus en utilisant l'ultrason, comme technique d'extraction des pyrethrinoides de synthèse [43]. L'ultrason a donné des extraits de matrice, moins importants que ceux obtenus avec le soxhlet. [61]

L'extraction par ultrason, présente plusieurs avantages :

- La sonication, permet un contact plus efficace entre le solide et le solvant d'extraction, ce qui entraîne généralement une bonne récupération de l'analyte. [21]
- Un paramétrage adapté (puissance, cavitation, température, agitation), conduit à des durées d'extraction sous ultrasons, de l'ordre de quelques minutes, comparé à des rendements obtenus en quelques heures par des protocoles conventionnels.
- Cette mise en œuvre extrêmement courte, préserve les composés les plus thermolabiles, des réactions de dégradation traditionnelles.

En raison des avantages cités précédemment, nous avons utilisé l'extraction assistée par ultrason (USE), afin d'extraire la cypermethrine et la lambda cyhalothrine du sol, et ceci dans le *cas-I*- et le *cas-II*-.

- Choix du meilleur solvant d'extraction :

En raison des préoccupations environnementales actuelles, les méthodes générales d'analyse des résidus de pesticides, ont été récemment étudiées et revues, par certains chercheurs, afin d'introduire des procédures d'analyse, qui ne nécessitent pas l'utilisation de solvants organiques chlorés, tel que le dichlorométhane, qui est le solvant le plus utilisé pour l'extraction des pesticides à partir de différentes matrices. [62]

Dans cette partie d'étude, nous avons choisi de tester trois solvants organiques dans l'extraction de la cypermethrine et de la lambda cyhalothrine séparément, à savoir, l'acétone, le méthanol, et l'éthyl acétate, et ceci, à partir de 10 g de sol, en utilisant l'ultrason comme technique d'extraction. La **figure II₁₇**, illustre les différentes étapes d'extraction des deux insecticides du sol.

Les différentes solutions obtenues après extraction, ont été analysées par GC/MS. Les résultats obtenus ont été représentés par l'histogramme de la **figure II₁₈**.

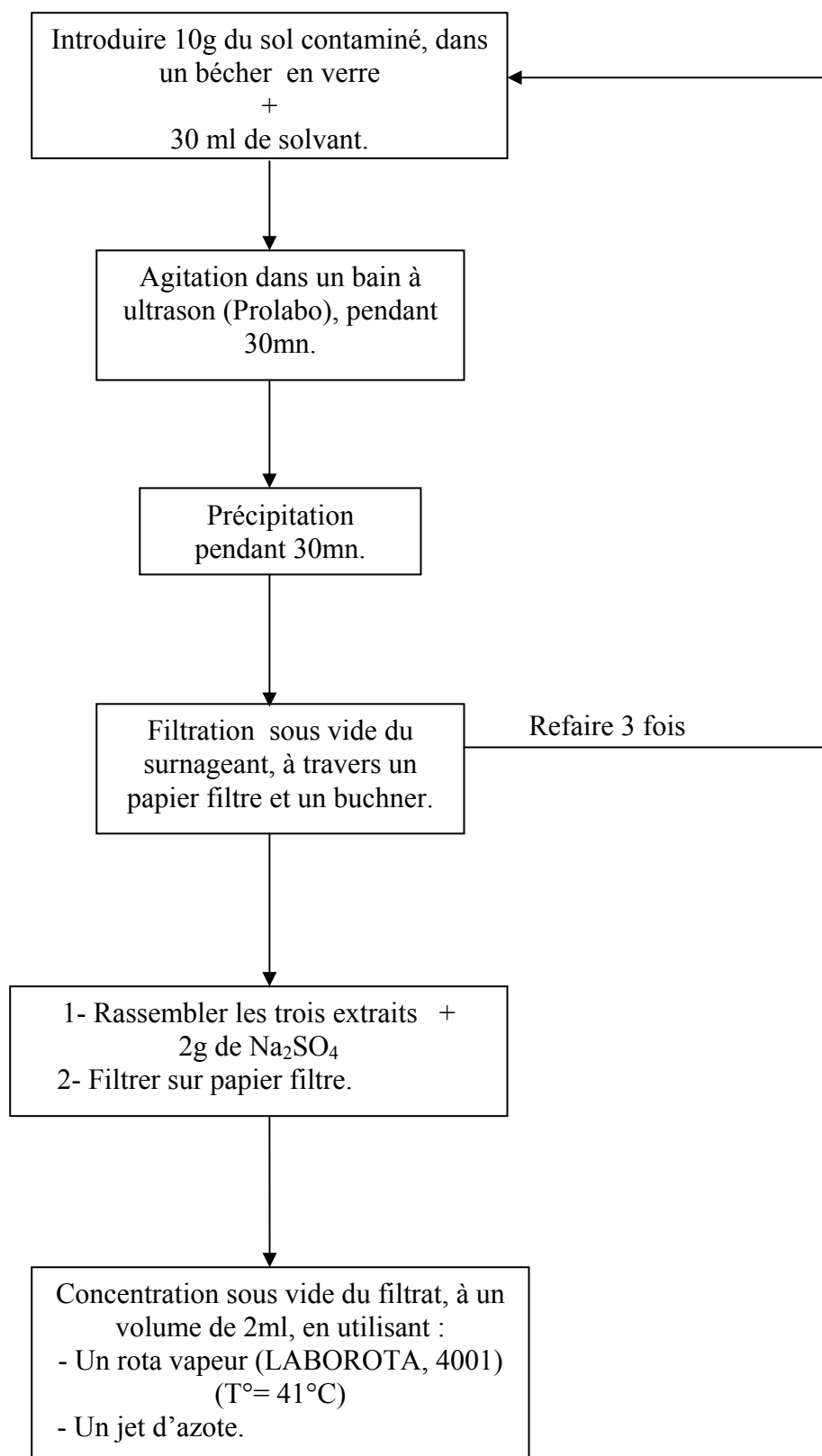


Figure II₁₇ : Etapes d'extraction de la cypermethrine et de la lambda-cyhalothrine du sol.

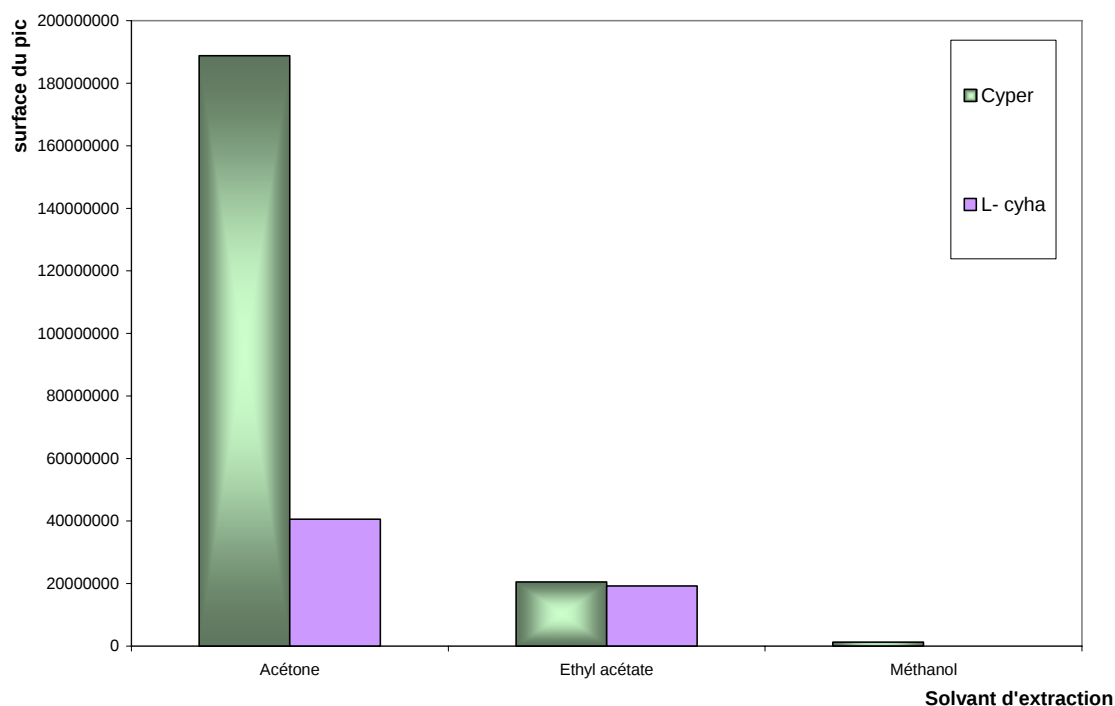


Figure II₁₈: Choix du meilleur solvant d'extraction par ultrason de la cyperméthrine et de la Lambda cyhalothrine du sol, en utilisant l'acétone, le méthanol, et l'éthylacétate comme solvant d'extraction.

Cyper : Cyperméthrine.

L-cyha : Lambda cyhalothrine.

D'après la **figure II₁₈**, nous avons remarqué que :

- 1) Le méthanol a extrait des traces de cyperméthrine, alors qu'il n'a pas pu extraire la lambda cyhalothrine.
- 2) L'extraction des deux insecticides du sol, est meilleure en utilisant l'éthylacétate comme solvant d'extraction par rapport au méthanol. Il est à noter que ce solvant extrait de la même façon ces deux pesticides.
- 3) L'acétone extrait mieux les deux pyrethrinoides de synthèse, comparé à l'éthyl acétate et au méthanol, avec une meilleure affinité pour la cyperméthrine.

En plus du fait que l'acétone soit le meilleur solvant d'extraction, il est plus volatil (point d'ébullition=56°C), comparé à l'éthylacétate (point d'ébullition=77°C) et au méthanol

(point d'ébullition=65°C). Notre choix, s'est donc porté sur l'acétone comme meilleur solvant d'extraction par ultrason, des deux pyrethrinoides de synthèse du sol.

Les échantillons de cypermethrine et de lambda cyhalothrine, obtenus dans l'étude de leur dégradation sous l'effet des rayons solaires en absence de l'eau et sous l'effet de l'eau à l'abri du soleil, sont regroupés dans le **tableau 6**.

Tableau -6-: Extraits de cypermethrine et de λ - cyhalothrine obtenus dans les *cas -I-* et *cas-II-*.

Nombre de jours	Cas-I-		Cas-II-	
	Cypermethrine	λ - Cyhalothrine	Cypermethrine	λ - Cyhalothrine
14	(a) CSE ₁₄	(b) CHSE ₁₄	(c) CSA ₁₄	(d) CHSA ₁₄
27	CSE ₂₇	CHSE ₂₇	CSA ₂₇	CHSA ₂₇
35	CSE ₃₅	CHSE ₃₅	CSA ₃₅	CHSA ₃₅
76	CSE ₇₆	CHSE ₇₆	CSA ₇₆	CHSA ₇₆

(a): La Cypermethrine dans le sol, exposée aux rayons solaires, en absence de l'eau durant 14 jours.

(b): La lambda cyhalothrine dans le sol, exposée aux rayons solaires en absence de l'eau durant 14 jours.

(c): La Cypermethrine, dans le sol, avec arrosage à l'eau, et à l'abri du soleil durant 14 jours.

(d): La lambda cyhalothrine dans le sol avec arrosage à l'eau et à l'abri du soleil durant 14 jours.

III- b- Analyse chromatographique :

L'ensemble des échantillons de cypermethrine et de λ - cyhalothrine obtenus, a été analysé par GC/MS, dans les conditions suivantes :

❖ Appareil GC : HP 6890

❖ Détecteur de masse : HP 5973

❖ T°Four :

150°C (8mn) ——— 3°C/mn ——— 290°C (30 mn)

❖ T° de l'injecteur : 280°C (splitless)

❖ T° du détecteur (masse) :

- Source : 230°C
- Quadripole : 150°C
- Auxiliaire : 280°C

❖ Colonne : HP5MS (30m x 0.25mm x µm0.25)

❖ Volume injecté : 1 µl

❖ Gaz vecteur : Hélium (99.99%)

❖ Débit du gaz vecteur : 0.7 ml/mn

❖ Solvent delay : 5mn

❖ Mode d'ionisation : Electronique (70 ev)

❖ Intervalle de masse : de 50 à 500m/z

IV- Résultats et discussion :

IV- 1- Suivi de la dégradation de la cypermethrine au cours du temps :

IV- 1- a- Effet des rayons solaires en absence de l'eau : (Cas-I-)

La sensibilité des pesticides à la lumière est l'un des facteurs les plus importants, qui déterminent la durée résiduelle de ces produits et la photo stabilité est une considération importante dans la conception et l'utilisation des pesticides pour le contrôle phytosanitaires dans l'agriculture. [63]

Afin de mieux voir les pics des quatre isomères géométriques de la cypermethrine et la variation de leurs pourcentages au cours du temps, nous avons procédé à leur « extraction » des chromatogrammes obtenus, après injection des différents échantillons de sol en GC/MS, suivi de leur agrandissement et de leur superposition; ceci grâce au logiciel Chemstation, utilisé pour l'identification des pics et aussi pour le traitement des données chromatographiques. La représentation superposée des différents chromatogrammes est illustrée par la figure II₁₉.

Entre 14 et 27 jours d'exposition au soleil en absence de l'eau, nous constatons un début de dégradation des quatre isomères de la cyperméthrine, du fait de la diminution claire de la hauteur de leurs pics.

Entre 27 et 76 jours, la dégradation continue puisque nos pics principaux, diminuent de jour en jour jusqu'à s'aplatir, ce qui signifie que la dégradation est presque totale.

La variation du pourcentage des isomères de la cyperméthrine en fonction du temps, est illustrée dans le **tableau 7** ainsi que par la courbe de la **figure II₂₀**.

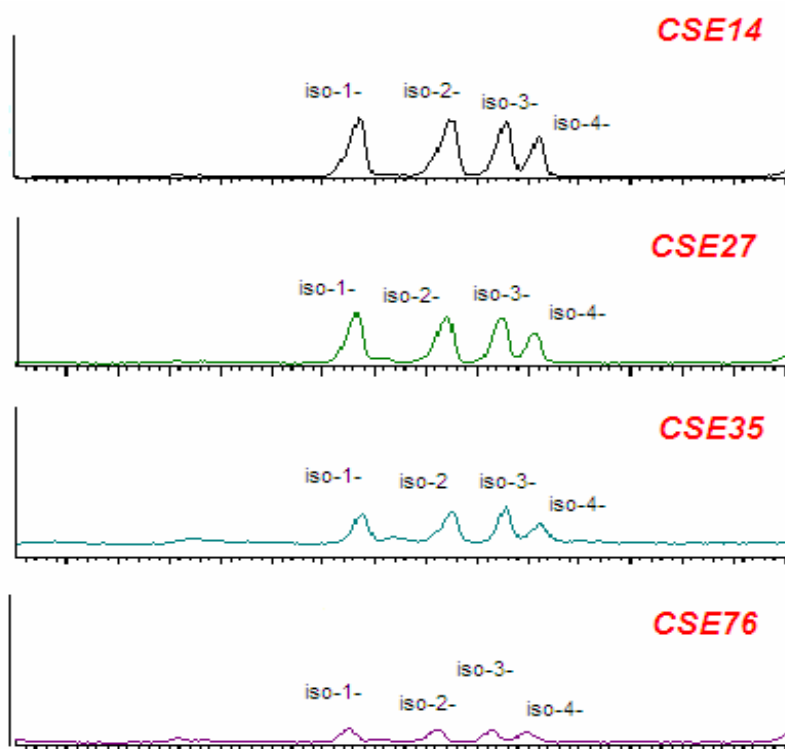


Figure II₁₉ : Chromatogrammes représentant la dégradation des isomères de la cyperméthrine dans le sol, au cours du temps et ceci dans le **cas-I-**.

- ❖ **Iso-1-** : isomère-1-
- ❖ **Iso-2-** : isomère-2-
- ❖ **Iso-3-** : isomère-3-
- ❖ **Iso-4-** : isomère-4-

Les quatre couples d'énantiomères, forment les quatre diastéréoisomères, qui nous donnent quatre pics en GC et GC/MS. Alors que pour les couples d'énantiomères, il faut tout un travail afin de les séparer sur des colonnes chirales.

Tableau-7-: Variation du pourcentage des isomères de la Cyperméthrine en fonction du temps dans le *cas -I-*.

		Nombre de jours d'exposition			
		14 jours	27 jours	35 jours	76 jours
Isomère	tr (mn)	Pourcentage surfacique (%)			
Iso-1-	46,33	5,64	1,78	0,90	0,50
Iso-2-	46,68	5,81	1,57	0,92	0,49
Iso-3-	46,90	4,89	1,43	0,87	0,41
Iso-4-	47,03	3,12	0,92	0,78	0,39
% total de la Cyperméthrine		19,46	5,69	3,48	1,79

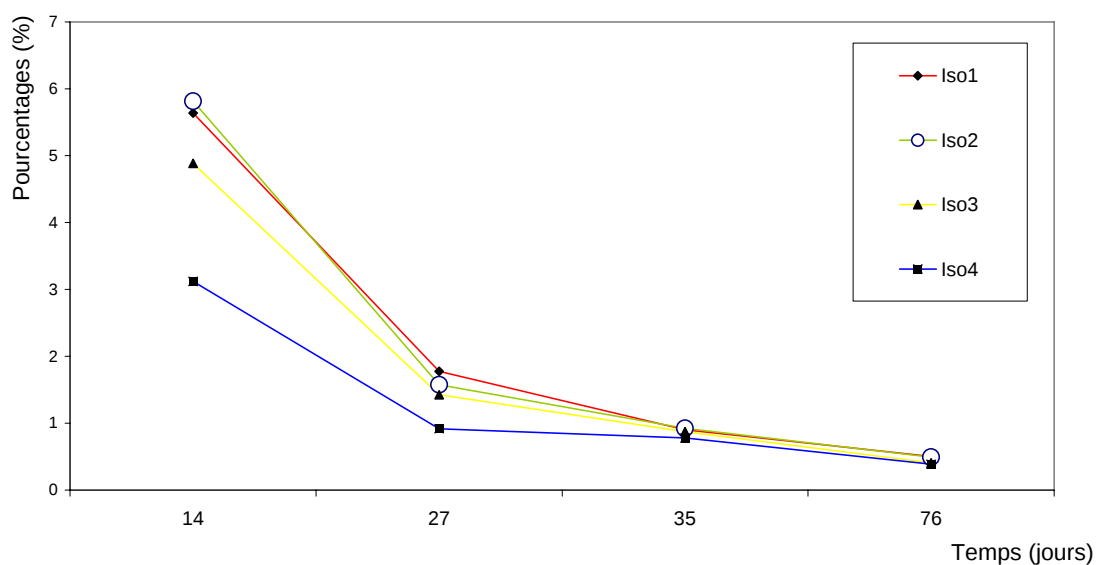


Figure II₂₀ : Variation des pourcentages des isomères de la cyperméthrine dans le sol, au cours du temps, sous l'effet des rayons solaires et en absence de l'eau.

Nous observons une chute brusque du pourcentage des quatre isomères entre (14 et 27 jours), suivi d'un ralentissement jusqu'à 76 jours.

IV- 1- b- Effet de l'eau à l'abri du soleil : (Cas-II-)

Après analyse chromatographique par GC/MS, nous avons obtenu les chromatogrammes de la **figure II₂₁**.

Nous remarquons clairement, qu'entre 14 et 76 jours, la hauteur des deux pics des isomères 2 et 4, diminuent plus rapidement que celle des isomères 1 et 3; ceci est confirmé par les résultats du **tableau 8**, ainsi que par la courbe de la **figure II₂₂**.

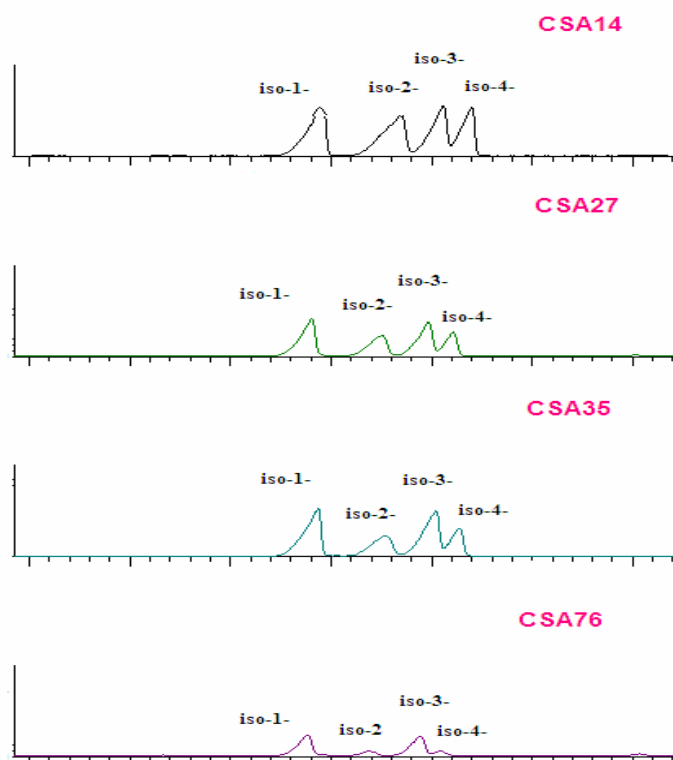


Figure II₂₁ : Chromatogrammes, représentant la dégradation des isomères de la cyperméthrine au cours du temps, et ceci dans le **cas-II**.

- ❖ **Iso-1-** : isomère-1-
- ❖ **Iso-2-** : isomère-2-
- ❖ **Iso-3-** : isomère-3-
- ❖ **Iso-4-** : isomère-4-

Au bout de 76 jours, il ne reste que des traces des isomères 2 et 4, ce qui n'est pas le cas pour les isomères 1 et 3.

Tableau-8- Variation du pourcentage des isomères de la Cyperméthrine en fonction du temps, dans le **cas-II**-

		Nombre de jours			
		14 jours	27 jours	35 jours	76 jours
Isomère	Tr(mn)	Pourcentage surfacique (%)			
Iso-1-	46,42	16,83	13,07	15,64	4,33
Iso-2-	46,76	16,76	8,85	8,53	1,06
Iso-3-	47,00	14,37	11,56	14,70	3,86
Iso-4-	47,12	11,47	6,54	6,70	0,84
% total de la Cyperméthrine		59,44	40,04	45,56	10,08

Nous constatons dans le **tableau 8**, une diminution globale du pourcentage de la cyperméthrine au cours du temps. Mais une légère augmentation, a été remarquée pour cette molécule, après 35 jours. Cette augmentation, pourrait être due à l'apparition de produits de dégradation, ayant des temps de rétention proches de celui de l'insecticide étudié.

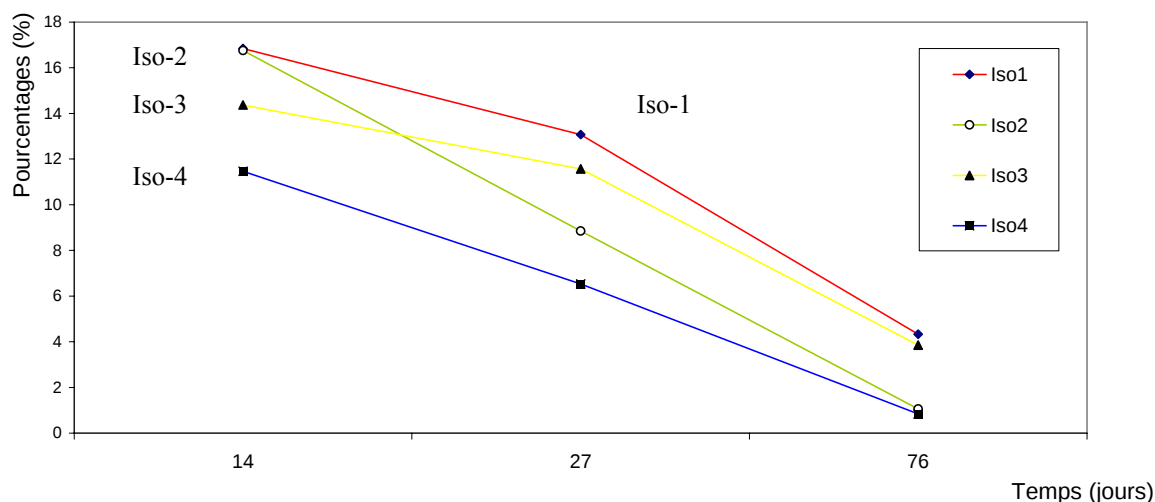


Figure II₂₂ : Variation du pourcentage des isomères de la cyperméthrine dans le sol, sous l'effet de l'eau et à l'abri du soleil.

IV- 1- c- Comparaison entre l'effet des rayons solaires en absence de l'eau et l'effet de l'eau à l'abri du soleil, sur la dégradation de la cyperméthrine et de ses isomères dans le sol :

A la lumière des résultats que nous avons obtenus une disparition presque totale des quatre isomères de la cyperméthrine au cours du temps a été remarquée, dans le **cas-I-**. Alors que dans le **cas-II-** (dégradation sous l'effet de l'eau et à l'abri du soleil), nous avons constaté que les isomères 2 et 4, se sont dégradés plus rapidement, jusqu'à presque disparaître, au bout de 76 jours, contrairement aux isomères restant (iso-1- et iso-3-), dont les pourcentages (4.33% et 3.86% respectivement) à cette période, sont considérés comme relativement élevés.

La cypermethrine est donc plus dégradable, sous l'effet des rayons solaire dans un sol sec que sous l'effet de l'eau à l'abri des rayons solaires. Cette différence est représentée dans la **figure II₂₃**.

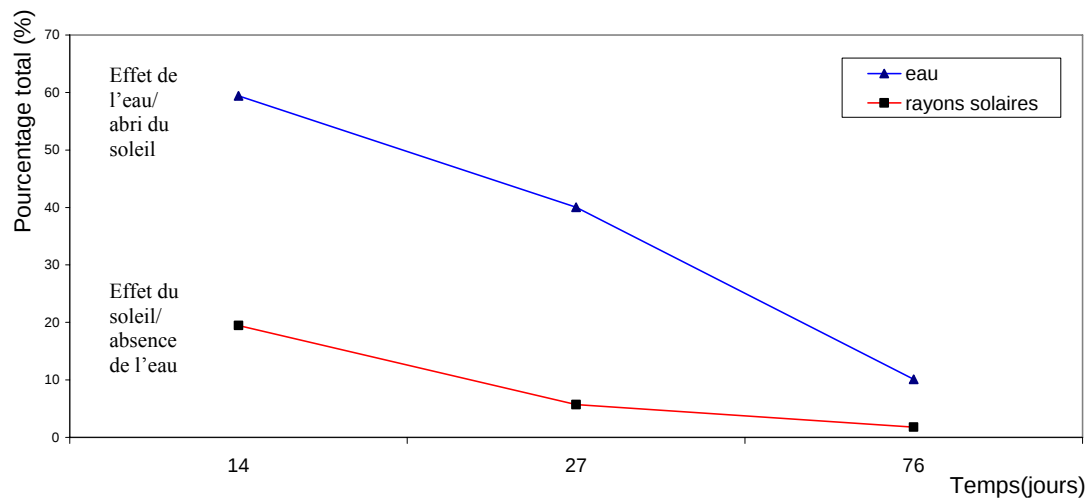


Figure II₂₃: Comparaison entre l'effet de l'eau à l'abri du soleil et l'effet du soleil en absence de l'eau sur la dégradation de la cypermethrine.

IV- 2- Suivi de la dégradation de la λ -cyhalothrine au cours du temps :

IV- 2- a- Effet des rayons solaires en absence de l'eau : (Cas-I-)

L'analyse des différents extraits de la lambda cyhalothrine, a donné les chromatogrammes superposés et regroupés dans la **figure II₂₄** , et ceci au cours du temps (14, 27, 35, 76 jours).

Nous remarquons dans cette figure, une dégradation totale des deux isomères au cours du temps, jusqu'à une disparition presque complète au bout de 76 jours d'exposition. Ceci est confirmé par les résultats reportés dans le **tableau 9**, et par la courbe de la **figure II₂₅**.

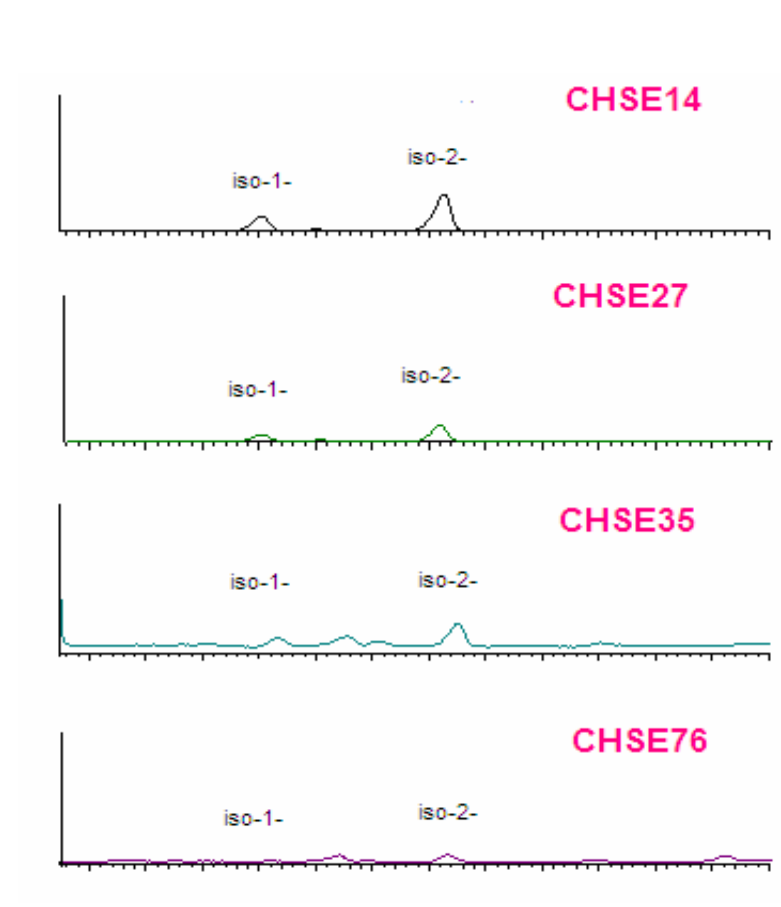


Figure II₂₄ : Chromatogrammes représentant la dégradation des isomères de la lambda cyhalothrine, au cours du temps et ceci dans le **cas-I-**.

- ❖ **Iso-1-** : isomère-1-
- ❖ **Iso-2-** : isomère-2-

L'injection de la lambda cyhalothrine en chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS), a donné deux pics bien séparés représentés par l'iso-1- et l'iso-2-.

- L'isomère-1- ———> est la paire d'énantiomère (A)

- L'isomère-2- ———> est la paire d'énantiomère (B)

Les diastéréoisomères, du fait qu'ils ont des températures d'ébullition différentes, sont séparés par CPG et GC/MS, alors que la séparation des couples d'énantiomères, nécessite des colonnes chirales.

Tableau-9- : Variation du pourcentage des isomères de λ -Cyhalothrine en fonction du temps, dans le cas-1-.

Isomère	Tr(mn)	Nombre de jours d'exposition			
		14 jours	27 jours	35 jours	76 jours
Iso-1-	40,63	1,87	0,63	0,36	0,19
Iso-2-	41,27	4,47	1,33	0,80	0,45
Pourcentage total de la λ -Cyhalothrine (%)		6,34	1,96	1,16	0,63

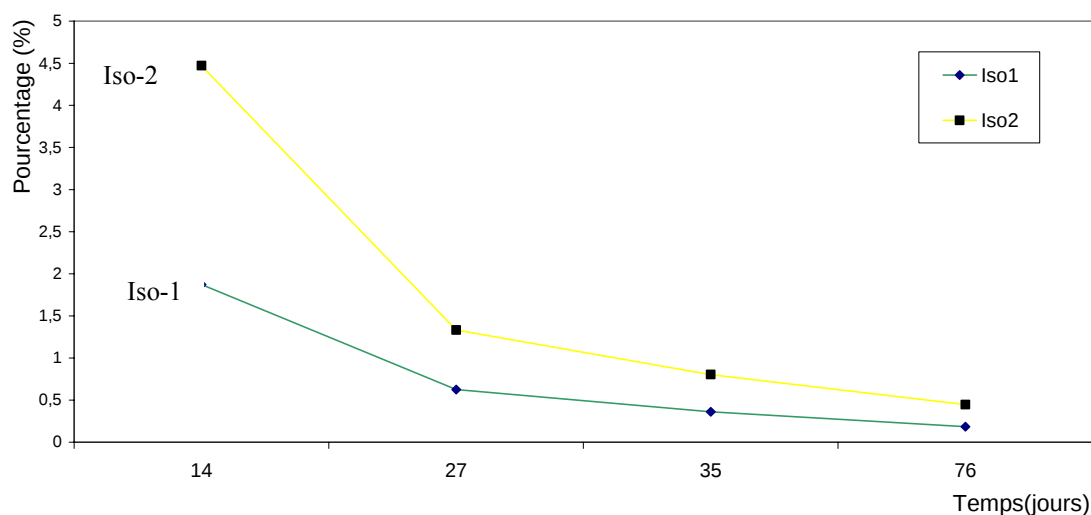


Figure II₂₅: Variation du pourcentage des isomères de la lambda-cyhalothrine dans le sol, au cours du temps, dans le **cas-I**.

Nous constatons une chute brusque du pourcentage des deux isomères entre 14 et 27 jours, suivis d'un ralentissement au cours de la période d'exposition restante.

IV- 2- b- Effet de l'eau à l'abri du soleil : (Cas-II-)

Les chromatogrammes des échantillon de la lambda cyhalothrine, obtenus dans cette partie d'étude, sont regroupés dans la **figure II₂₆**.

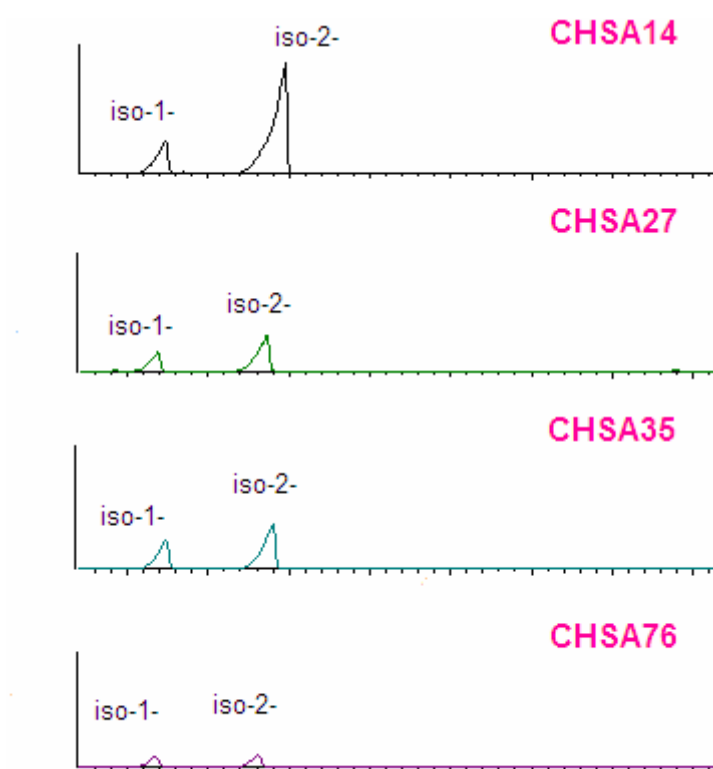


Figure II₂₆ : Chromatogrammes représentant la dégradation des isomères de la lambda cyhalothrine au cours du temps et ceci dans le **cas-II-**.

- ❖ **Iso-1-** : isomère-1-
- ❖ **Iso-2-** : isomère-2-

Dans la **figure II₂₆**, nous constatons des signes de début de dégradation des deux isomères entre 14 et 27 jours.

Au delà de cette période, la dégradation continue puisque nos pics diminuent de jour en jour, avec une légère augmentation pour l'isomère-1- après 35 jours, qui est peut être dû à

l'apparition d'un pic provenant d'un produit de dégradation ou appartenant au sol. Ceci est confirmé par les résultats du **tableau 10** représentés par la courbe de la **figure II₂₇**.

Au bout de 76 jours, les deux isomères ne se sont pas complètement dégradés, étant donné qu'un pourcentage assez important est resté dans le sol.

Tableau-10- : Variation du pourcentage des isomères de λ -Cyhalothrine en fonction du temps, dans le **cas-II-** :

Isomères de la lambda cyhalothrine	Tr(mn)	Nombre de jours de traitement			
		14 jours	27 jours	35 jours	76 jours
Iso-1-	40,71	6,66	8,52	4,98	2,80
Iso-2-	41,39	27,95	19,07	8,58	3,58
Pourcentage total de la λ -Cyhalothrine		34,61	27,59	13,57	6,38

Après 76 jours d'arrosage du sol traité, avec 2ml d'eau quotidiennement et à l'abri du soleil, un pourcentage très important des deux isomères du pyrethrinolide étudié, ne s'est pas dégradé.

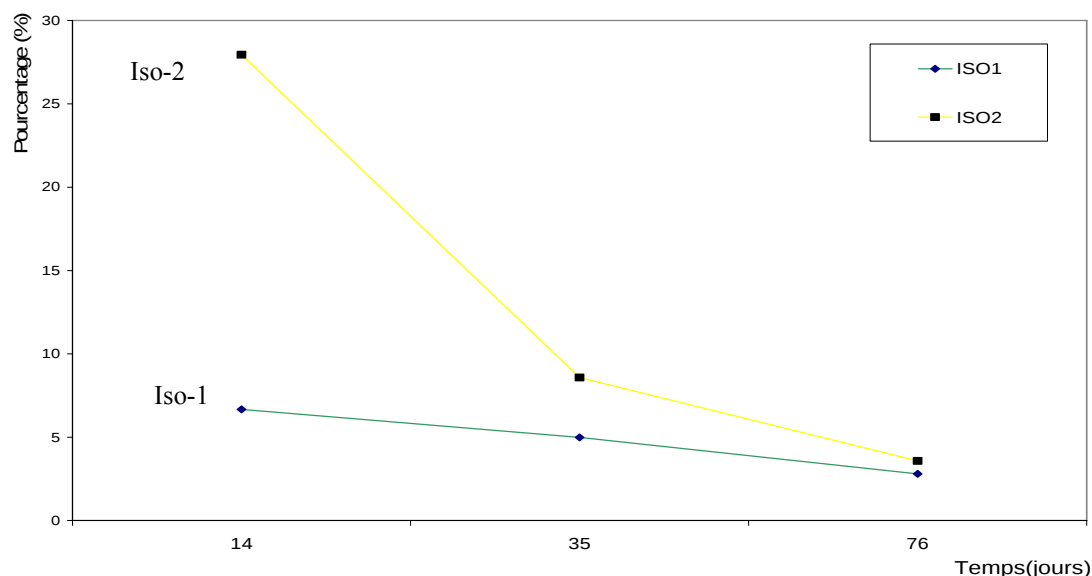


Figure II₂₇ : Variation du pourcentage des isomères de la lambda-cyhalothrine dans le sol, au cours du temps sous l'effet de l'eau et à l'abri du soleil.

Nous constatons une diminution brusque du pourcentage de l'isomère-2-, dans la première période de traitement (14 – 27 jours), avec un ralentissement dans la période restante. Ce qui n'est pas le cas pour le deuxième isomère, dont la dégradation est linéaire au cours de toute la période d'étude.

IV- 2- c- Comparaison entre l'effet des rayons solaire en absence de l'eau et l'effet de l'eau à l'abri du soleil, sur la dégradation de la lambda cyhalothrine et de ses isomères dans le sol:

Sous l'effet des rayons solaires en absence de l'eau, les deux isomères de la lambda cyhalothrine, se sont pratiquement totalement dégradés au bout de 76 jours. Alors que, sous l'effet de l'eau à l'abri du soleil, la dégradation de ces deux isomères est beaucoup plus lente. Arrivés à 76 jours, une quantité importante de l'iso-1- et de l'iso-2- est restée dans le deuxième cas d'étude.

Les rayons solaires dans un sol sec, ont donc plus d'effet de dégradation sur la lambda cyhalothrine que dans un sol mouillé à l'abri des rayons solaires. Dans la courbe de la **figure II₂₈**, est illustrée la comparaison entre les deux effets cités précédemment sur la dégradation de la lambda cyhalothrine dans le sol.

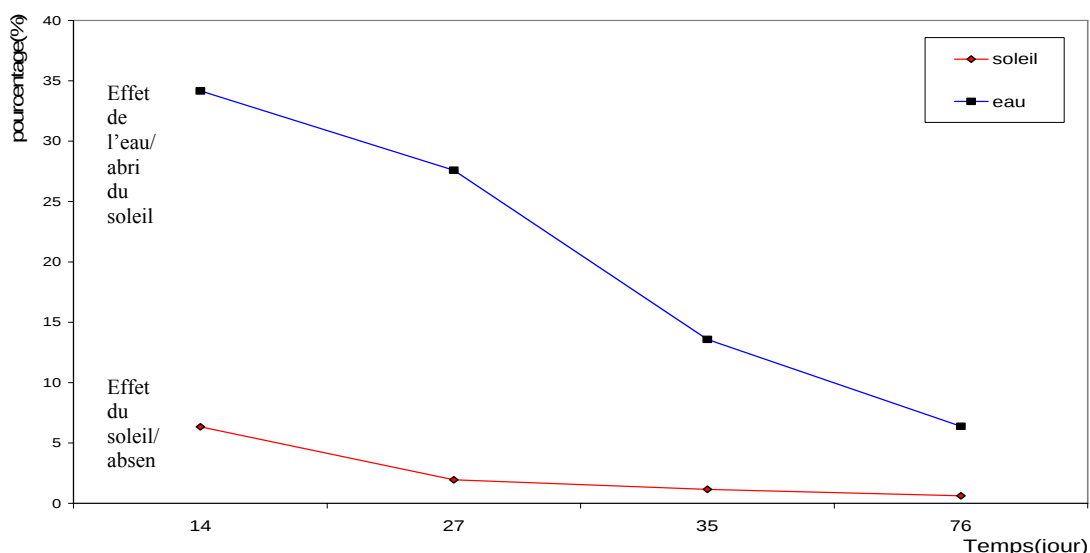


Figure II₂₈ : Comparaison entre l'effet de l'eau à l'abri du soleil et l'effet du soleil en absence de l'eau, sur la dégradation de la lambda cyhalothrine dans le sol.

VI- Conclusion :

Les rayons solaires ont un effet relativement important sur l'élimination des résidus des deux pyrethrinoides étudiés dans ce travail (la cypermethrine et la lambda cyhalothrine) dans un sol sec. Au bout de 76 jours, les pourcentages de ces deux insecticides, sont négligeables (1.79% et 0.63% respectivement) comparés à ceux obtenus dans un sol humide à l'abri du soleil, qui sont assez importants (10.08% et 6.38%).

CHAPITRE-III:

*Identification et analyse des
produits de dégradation de la
cyperméthrine et de la lambda-
cyhalothrine dans le sol par GC/MS.*

I- Introduction :

Dans l'environnement, les pyrethrinoides de synthèse sont lentement dégradés dans le sol et dans les plantes ; ceci est du à leurs hydrophobicité qui entraîne leur forte adsorption sur le sol, et de ce fait, ils sont non utilisables par les micro –organismes, mais d'un autre coté ils sont photodégradables. Peu d'informations sont connues sur la dégradation de ces insecticides; mais ils sont suffisantes, pour identifier et établir le schéma de dégradation de quelques uns d'entre eux. L'hydrolyse de la fonction ester et l'oxydation dans différents sites de la molécule, sont les processus majoritaires de dégradation. [51]

Il a été reporté dans la littérature que généralement, la dégradation de la lambda cyhalothrine dans le sol, se produit principalement par une hydroxylation, suivie par la cassure de la liaison ester, pour donner l'acide 3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2, 2-dimethyl-cyclopropanecarboxylique, et l'acide 3-phenoxybenzoïque, sans oublier le CO₂ , qui résulte de la cassure des deux anneaux cyclopropyl et phényl sous des conditions oxydatives [51]. Concernant la cypermethrine, sa dégradation est principalement due à la cassure de la liaison ester, pour donner le CPA (acide 2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorovinyl) cyclopropane-carboxylique, ainsi que le PBA (acide 3-phenoxybenzoïque) [50]. Ceci est illustré dans les deux figures respectives III₁ et III₂.

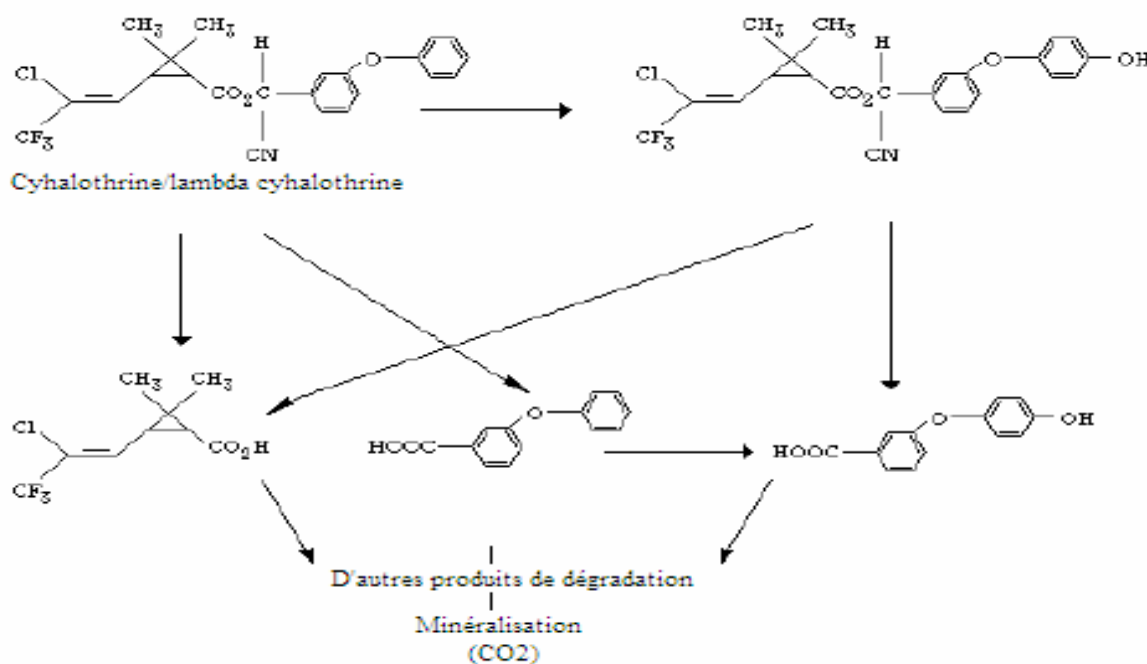


Figure III₁ : Les différentes voies de dégradation de la cyhalothrine et de la lambda cyhalothrine dans le sol. [51]

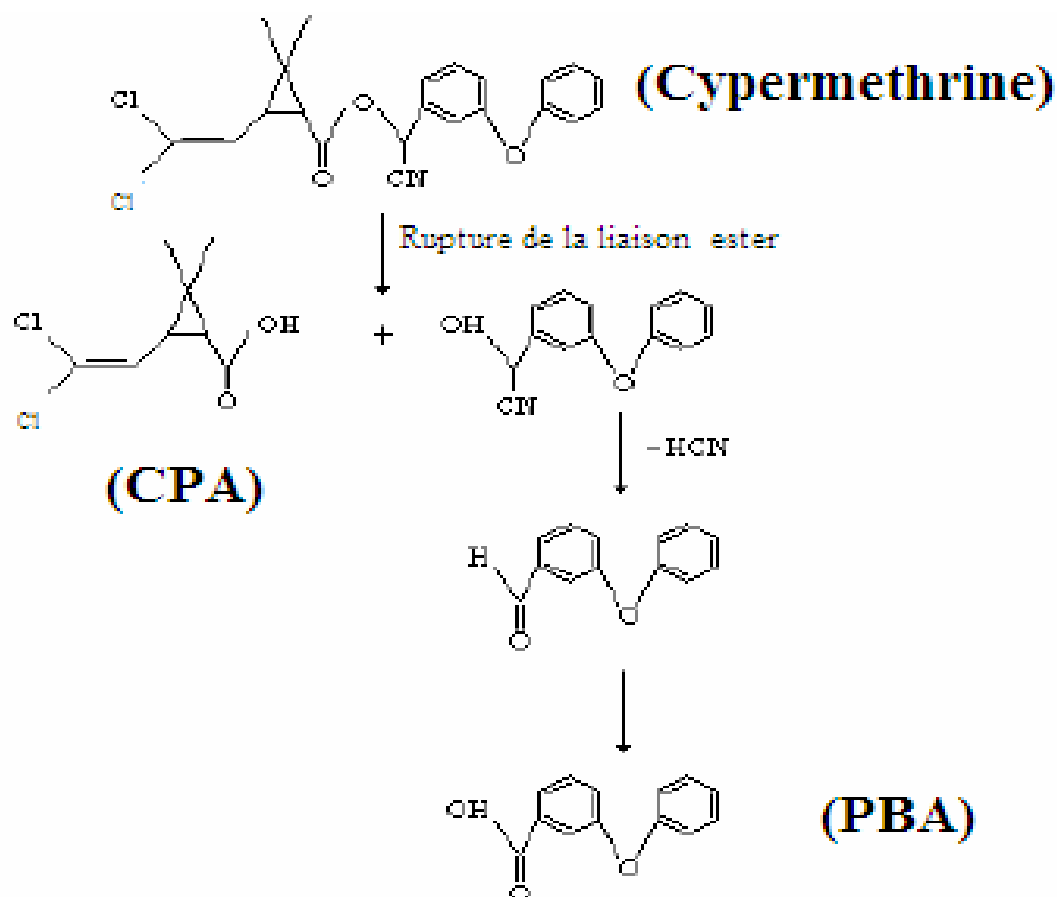
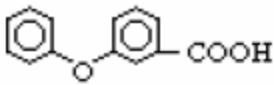
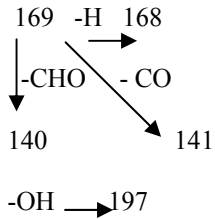
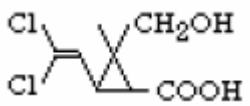
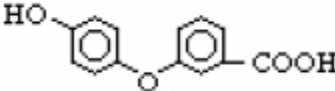
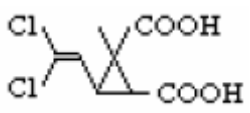
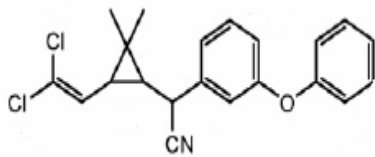
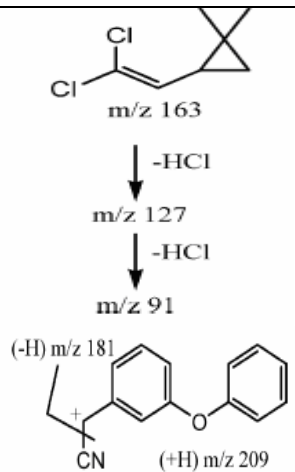


Figure III₂ : Chemin principale de la dégradation de la cypermethrine dans le sol. [22]

Les différents produits de dégradation de la cypermethrine et de la lambda cyhalothrine trouvés par d'autres chercheurs dans des travaux antérieurs dans différentes matrices, ont été résumé dans le [tableau 11](#) pour la cypermethrine et le [tableau 12](#) pour le deuxième insecticide.

Tableau 11: Les différents produits de dégradation de la cyperméthrine trouvés par d'autres chercheurs dans des travaux antérieurs.

Produit de dégradation	Fragments	Matrice	m/z	Référence biblio-graphique
	$\text{-CO}_2\text{H} \rightarrow 163$ $\text{-CH}_3 \rightarrow 193$ $\text{-HCl} \rightarrow 172$ $\text{-Cl} \rightarrow 173$ $\text{-OH} \rightarrow 191$ $\text{-H} \rightarrow 207$	- Plante - Eau - Sol	208	[50], [63]
	77, 51, 39, 93, 121, $\text{-CO}_2\text{H}$  $\text{-OH} \rightarrow 197$	- Plante - Sol	214	[50]
	$\text{-OH} \rightarrow 207$ $\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow 193$ $\text{-Cl} \rightarrow 189$ $\text{-H} \rightarrow 223$	- Sol	224	[50]
	121, 94, 66, 157, 185	- Plante	230	[50]
	$\text{-CO}_2\text{H} \rightarrow 193$ $\text{-CO}_2\text{H} \rightarrow 148$ $\text{-Cl} \rightarrow 203$ $\text{-OH} \rightarrow 221$ $\text{-H} \rightarrow 237$	- Sol	238	[50]
		- Eau	371	[63]

Suite du tableau 11: Les différents produits de dégradation de la cyperméthrine trouvés par d'autres chercheurs dans des travaux antérieurs.

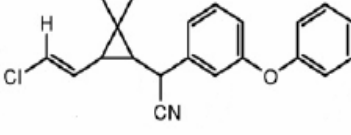
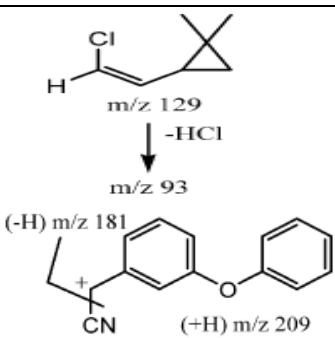
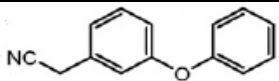
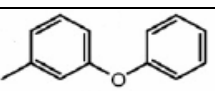
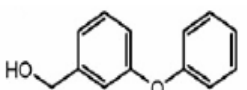
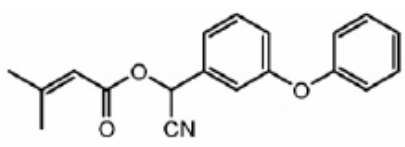
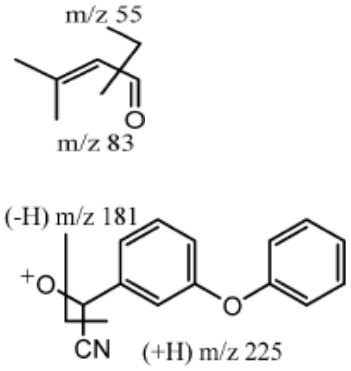
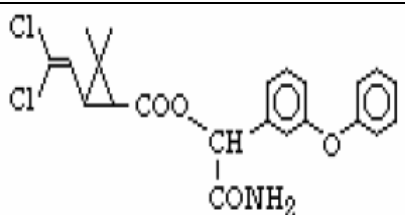
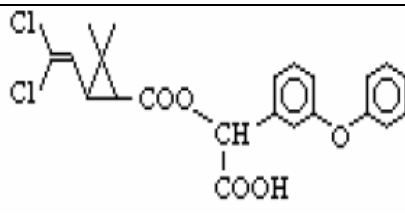
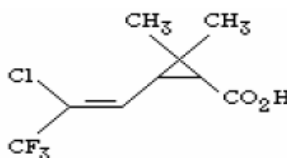
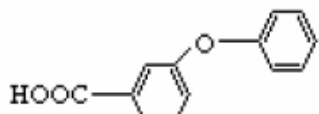
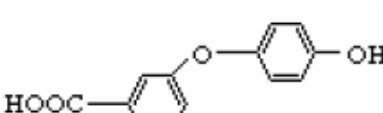
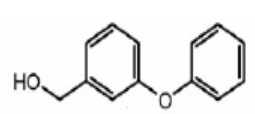
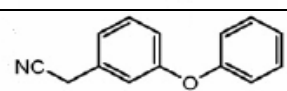
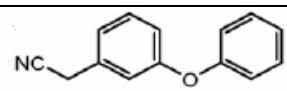
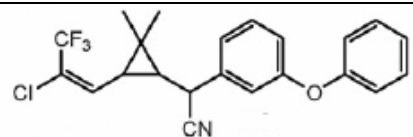
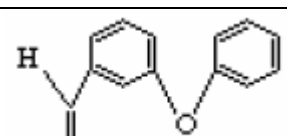
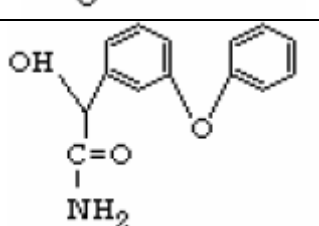
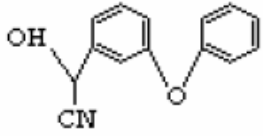
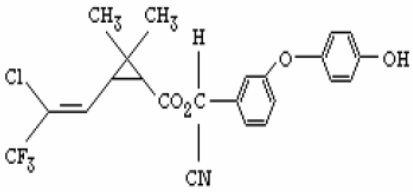
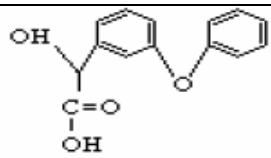
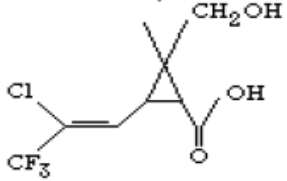
Produit de dégradation	Fragments	Matrice	m/z	Référence biblio-graphique
		- Eau	337	[63]
	169, 183, 77, 51, 39.	- Eau	209	[63]
	183, 91, 77, 51, 39	- Eau - Plante	184	[63]
	$\text{-CO}_2\text{H} \longrightarrow 169$ $\text{-OH} \longrightarrow 183$ 77, 51, 39.	- Eau - Plante	200	[63]
		- Eau	331	[63]
	389, 163, 127, 91, 270, 225, 77, 51, 39	- Sol	433	[50]
	389, 163, 127, 91, 271, 226, 77, 51, 39.	- Sol	434	[50]

Tableau 12: Les différents produits de dégradation de la lambda cyhalothrine trouvés par d'autres chercheurs dans des travaux antérieurs.

Produit de dégradation	Fragments	Matrice	m/z	Référence biblio-graphique
	$-Cl \rightarrow 207$ $-CO_2H \rightarrow 197 \xrightarrow{-HCl} 161$ $\downarrow$ 127 $-OH \rightarrow 214$	-Eau, plante, sol	242	[51], [63]
	$-OH \rightarrow 197$ $-CO_2H \rightarrow 169 \xrightarrow{-CO} 141$ 77, 51, 39	-Plante, -Sol	214	[51]
	$-OH \rightarrow 213$ $-CO_2H \rightarrow 185$ 77, 51, 39	-Plante, -Sol	230	[51]
	$-CO_2H \rightarrow 169$ $-OH \rightarrow 183$ 77, 51, 39.	- Eau - Plante	200	[63]
	169, 183, 77, 51, 39.	- Eau	209	[63]
	169, 183, 77, 51, 39.	- Eau	209	[63]
	$-HCl \rightarrow 369$ $-CHF_3 \rightarrow 335$ 197, 208, 182, 209, 77, 51, 39	- Eau	405	[63]
	$-HCO \rightarrow 169 \xrightarrow{-CO} 141$ 77, 51, 39	- Plante	198	[51]
	199, 169, 77, 51, 39	- Plante	243	[51]

Suite du tableau 12: Les différents produits de dégradation de la lambda cyhalothrine trouvés par d'autres chercheurs dans des travaux antérieurs.

Produit de dégradation	Fragments	Matrice	m/z	Référence bibliographique
	-OH $\rightarrow$ 208 -HCN $\rightarrow$ 198 77, 51, 39 .	- Plante	225	[51]
	225, 197, 77, 51, 39	-Sol	465	[51]
	169, 141, 199, 227, 77, 51, 39	- Plante	244	[51]
	220, 211, 225, 198.	- Plante	256	[51]

L'objet de cette partie du travail, est l'identification et l'étude semi-quantitative des produits de dégradation en fonction du temps de la cyperméthrine et de la lambda cyhalothrine dans le sol, sous l'effet des rayons solaires en absence de l'eau d'une part, et sous l'effet de l'eau à l'abri du soleil d'une autre part.

II- Résultats et discussion :

Les différents échantillons du sol contaminé par les deux pyréthrinoides ont été analysés par GC/MS, dans les mêmes conditions chromatographiques citées dans le chapitre II.

Les schémas probables de leur dégradation dans le sol dans les deux cas d'étude, ont été illustrés dans la **figure III₃**, pour la cyperméthrine et dans la **figure III₄** pour le deuxième pyrethrinoides de synthèse .

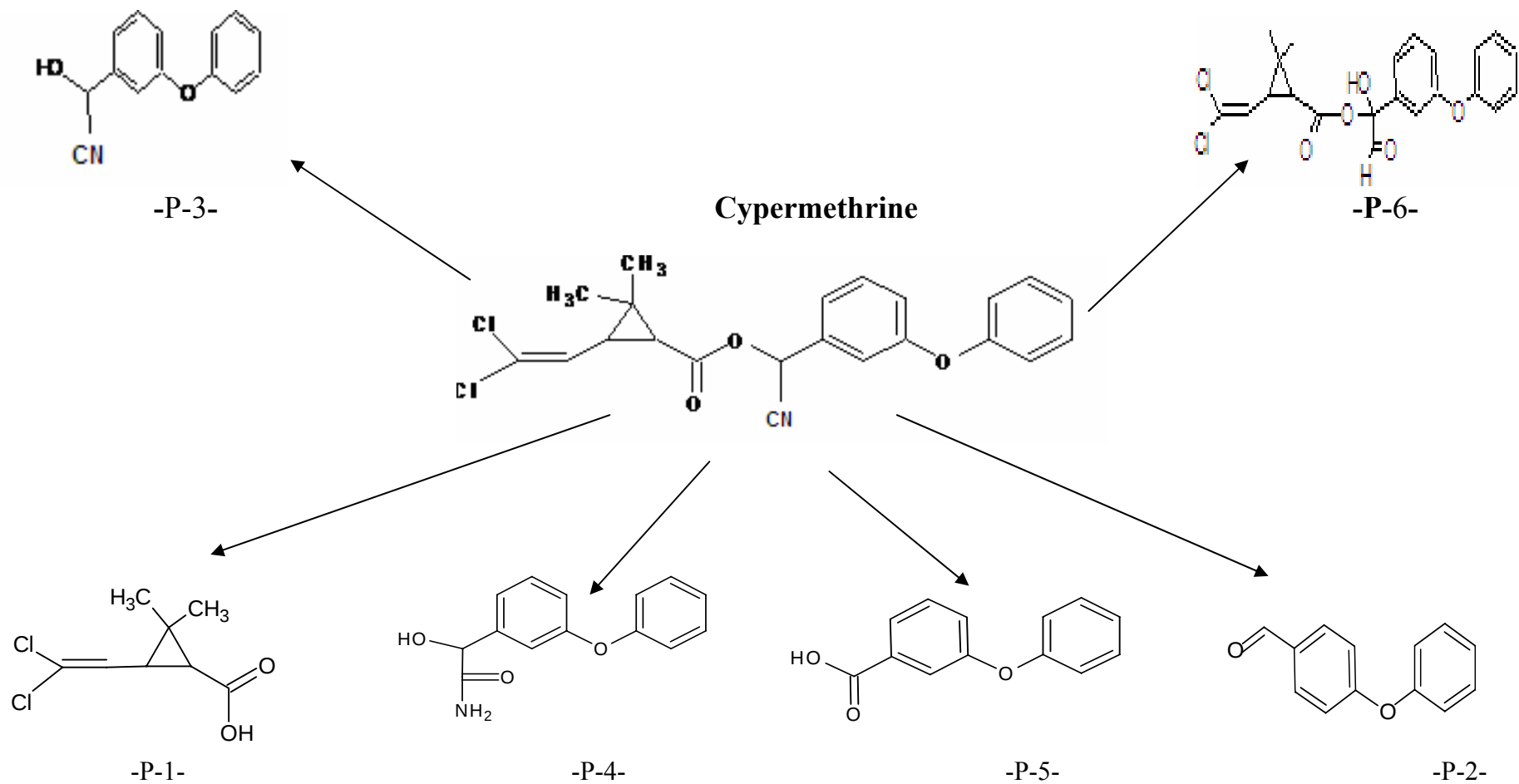


Figure III₃: Schéma probable de la dégradation de la Cypermethrine dans le sol sous l'effet de l'eau et à l'abri du soleil et sous l'effet des rayons solaires en absence de l'eau.

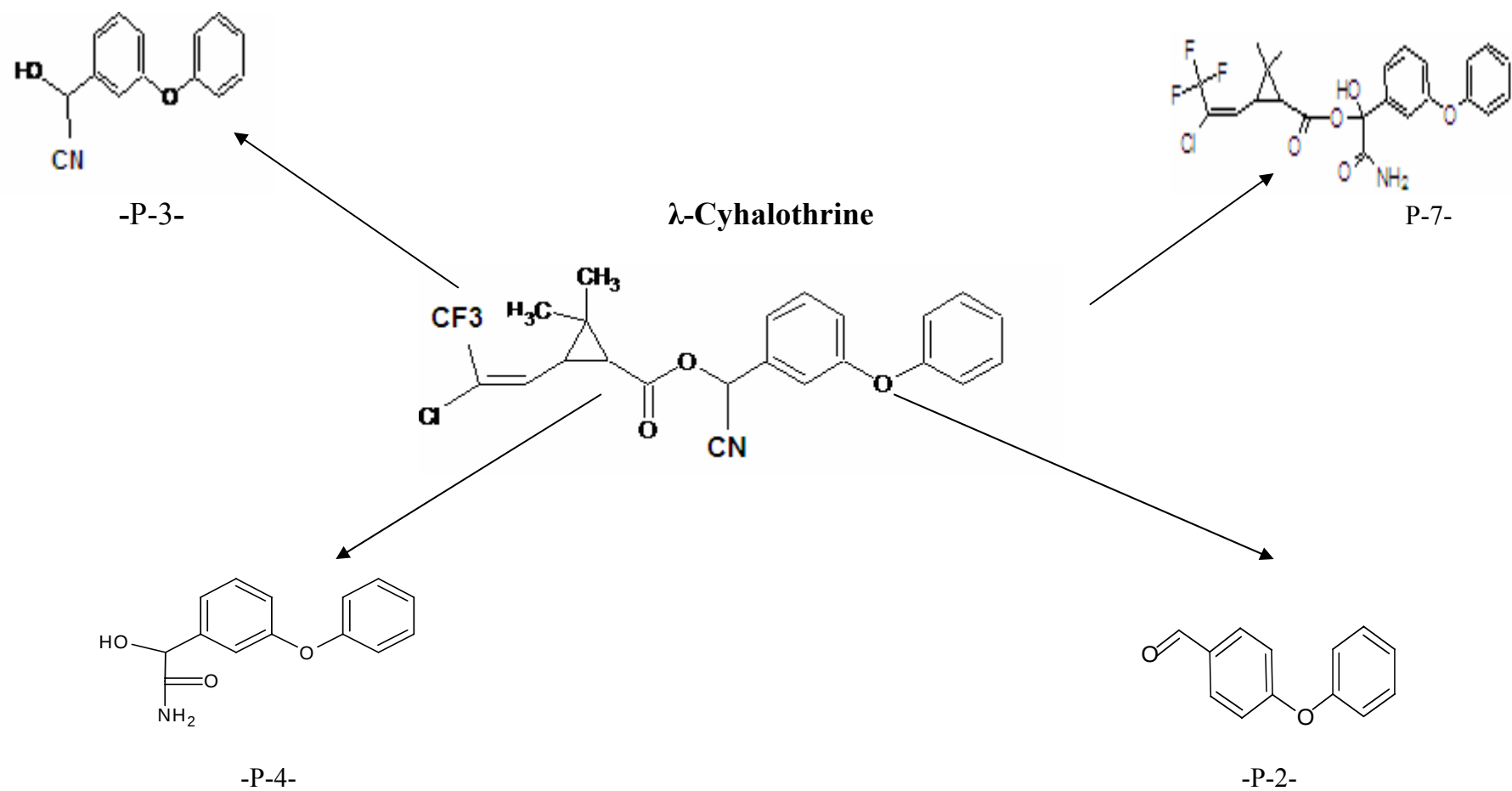


Figure III₄ : Schéma probable de la dégradation de la λ -Cyhalothrine dans le sol sous l'effet des rayons solaires et en absence de l'eau et sous l'effet de l'eau à l'abri des rayons solaires.

Les différents produits de dégradation de la cyperméthrine et de la lambda cyhalothrine, obtenus sous l'effet des rayons solaires en absence de l'eau (*cas-I*), et sous l'effet de l'eau à l'abri du soleil (*cas-II*), et identifiés par GC/MS, ont été présentés respectivement, dans les **tableau 13 et 14**.

Tableau -13- : Les produits de dégradation de la cyperméthrine identifiés dans le sol par GC/MS, dans les deux cas d'études.

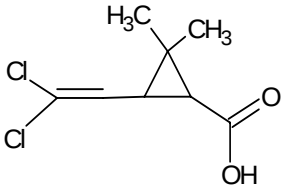
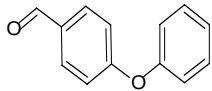
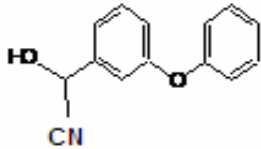
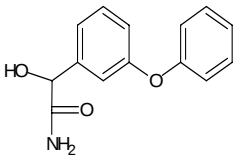
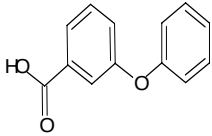
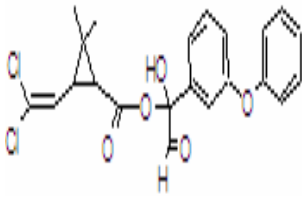
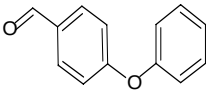
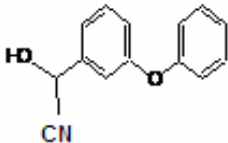
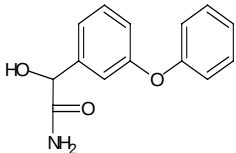
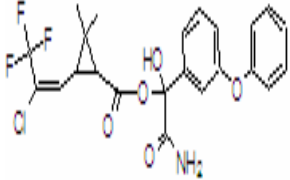
N°	Produit de dégradation	Formule développée	Masse molaire	Principaux fragments (m/z)	Références Bibliographiques
P-1	3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylic acid		208	163, 193, 172, 173, 191, 207.	[18, 19, 8]
P-2	Benzaldéhyde-3-phénoxy		198	169, 141, 77, 51, 39.	[8]
P-3	Hydroxy(3phénoxyphenyl)acétonitrile.		225	208, 198, 169, 141, 77, 51, 39	[8]
P-4	(1-hydroxy, 1-(3-phenoxyphenyl)acétamide)		243	199, 169, 141, 77, 51, 39.	[9]
P-5	Acide, 4-phénoxy, benzoïque		214	197, 169, 141, 77, 51, 39.	[8, 19]
P-6	Oxo, α- hydroxy, 3-phenoxybenzyl- 3-(2,2-dichlorovinyl)-1, 1-Diméthylcyclopropane carboxylate.		434	198, 227, 181, 163, 127, 210, 93, 91, 77, 51, 39.	<u>Nouveau composé proposé</u>

Tableau -14- : Les produits de dégradation, de la lambda cyhalothrine, identifiés par GC/MS dans les deux cas d'étude.

N°	Produit de dégradation	Formule développée	Masse molaire	Principaux fragments (m/z)	Références Bibliographiques
P-2	Benzaldéhyde-3-phénoxy		198	169, 141, 77, 51, 39.	[8]
P-3	Hydroxy(3phénoxy phenyl)acétonitrile.		225	208, 198, 169, 141, 77, 51, 39	[8]
P-4	(1-hydroxy, 1-(3-phenoxyphenyl)acétamide)		243	199, 169, 141, 77, 51, 39.	[9]
P-7	α -acétamide, α -hydroxy, 3-phenoxybenzyl- 3-(2-chloro- 3, 3,3-Trifluoropropenyl)-2, 2-Diméthylcycloprop anecarboxylate.		484	226, 225, 198, 170, 181, 115, 197, 127, 77, 51, 44.	<u>Nouveau composé proposé</u>

Les figures III₅, III₆, III₇, III₈ ci-dessous, nous donnent les spectres de masse ainsi que les schémas de fragmentation correspondants, des produits de dégradation P-6 et P-7, proposés comme étant nouveaux respectivement dans la cypermethrine et la lambda cyhalothrine.

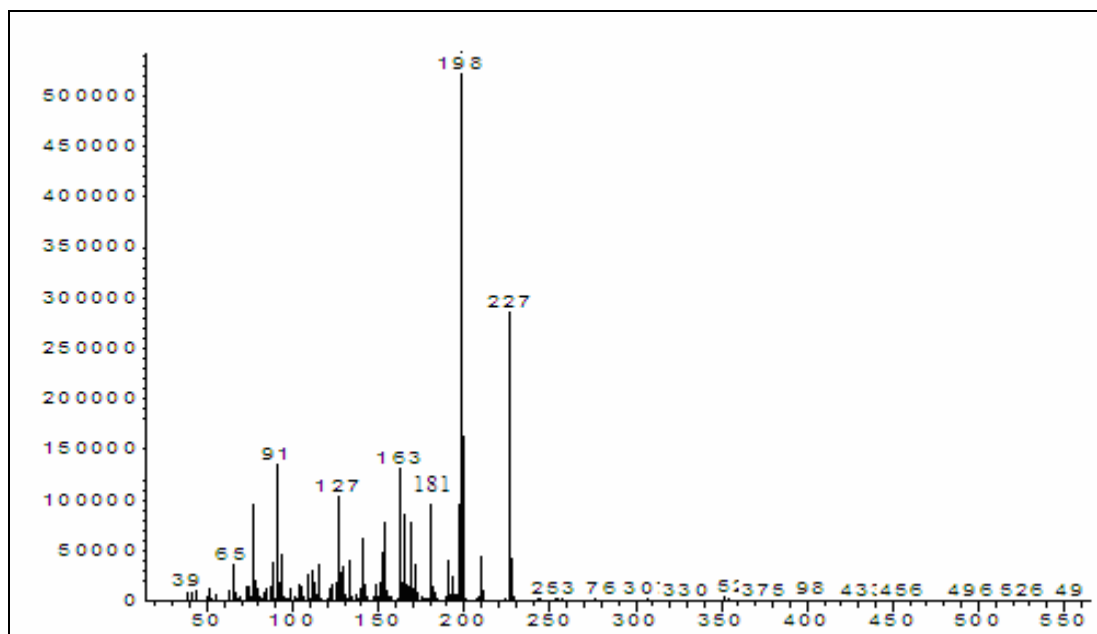


Figure III₅ : Spectre de masse du **P-6** (Oxo, α - hydroxy, 3- phenoxybenzyl- 3-(2,2-dichlorovinyl)- 1, 1- Diméthylcyclopropanecarboxylate.).

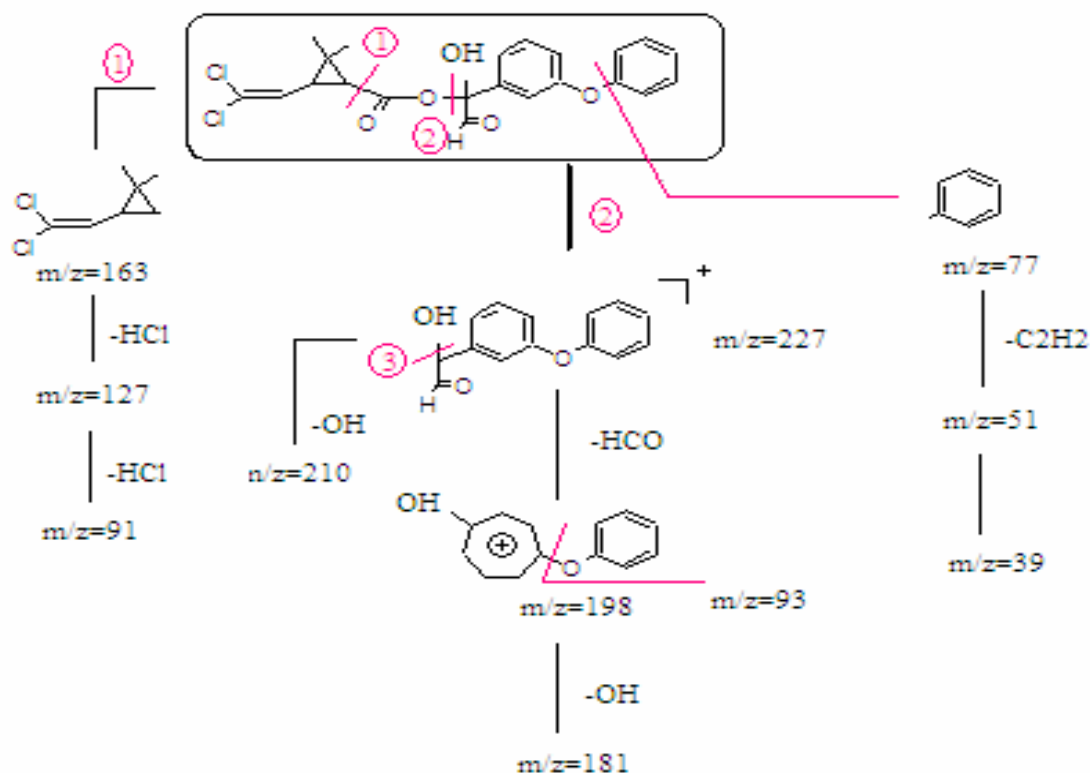


Figure III₆ : Schéma de fragmentation proposé pour le produit de dégradation de la cyperméthrine (**P-6**).

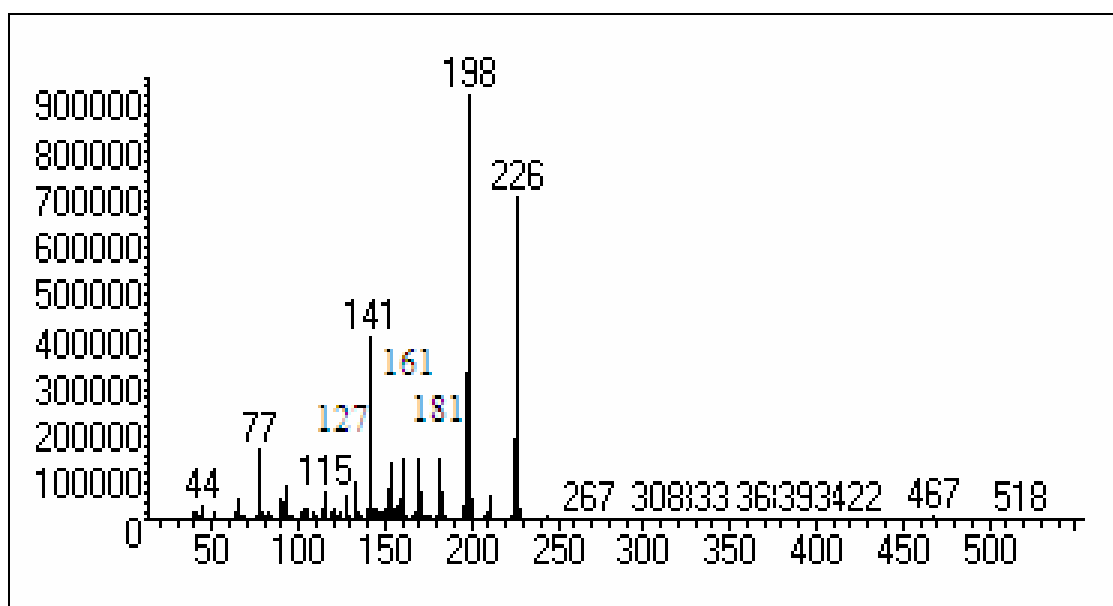


Figure III7 : Spectre de masse du **P-7** (α -acétamide, α - hydroxy, 3- phenoxybenzyl- 3-(2-chloro- 3, 3,3- Trifluoropropenyl)-2, 2- Diméthylcyclopropanecarboxylate.).

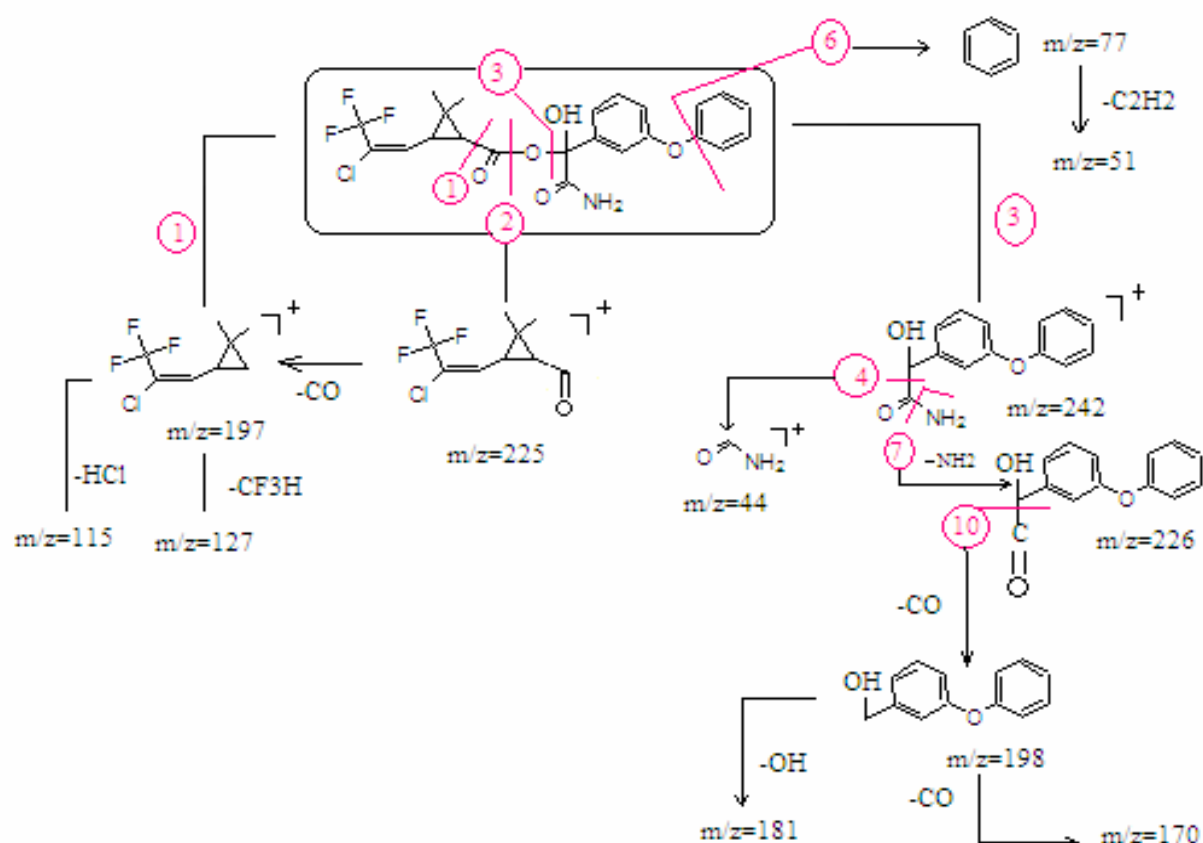


Figure III8 : Schéma de fragmentation proposé pour le produit de dégradation de la Lambda cyhalothrine (**P-7**).

II- 1- Analyse semi quantitative des produits de dégradation de la cypermethrine :

II- 1- a- Effet des rayons solaires en absence de l'eau :

Après avoir identifié les différents produits de dégradation de la cypermethrine, nous avons suivi la variation de leur pourcentage au cours du temps (14, 27, 35, 76 jours), et ceci dans le *cas-I*. Les résultats obtenus, ont été résumés dans le **tableau 15** et illustrés par l'histogramme de la **figure III₉**.

Tableau -15- : Variation du pourcentage des différents produits de dégradation de la Cypermethrine, au cours du temps dans le *cas-I* .

		Pourcentage surfacique (%)			
Produit de dégradation	tr (mn)	14 j	27 j	35 j	76 j
P-1-	5,02	-	0,82	0,71	0,87
P-2-	13,66	2,03	1,40	0,92	0,69
P-3-	17,69	-	0,07	0,12	0,17
P-4-	32,81	1,57	0,69	1,08	0,72
P-5-	42,92	0,25	-	-	0,11
P-6- (4 isomères)	1 ^{er} pic : 54,26 2 ^{eme} pic : 54,62 3 ^{eme} pic : 54,69 4 ^{eme} pic : 54,90	<u>19,03</u>	<u>23,95</u>	<u>11,22</u>	<u>16,46</u>

Nous constatons d'après les résultats du **tableau 15**, que la majeure partie de la cypermethrine, s'est transformée en une nouvelle molécule isomérique, non identifiée dans la littérature. Il s'agit du Oxo, α - hydroxy, 3- phenoxybenzyl- 3-(2,2-dichlorovinyl)- 1, 1- Diméthylcyclopropanecarboxylate (**P-6**).

Entre 14 et 27 jours, une augmentation remarquable est à noter pour ce composé, suivie d'une diminution au cours du temps restant. Au bout de 76 jours, ce produit est toujours persistant dans le sol, avec un pourcentage assez considérable et égal à 16,46%.

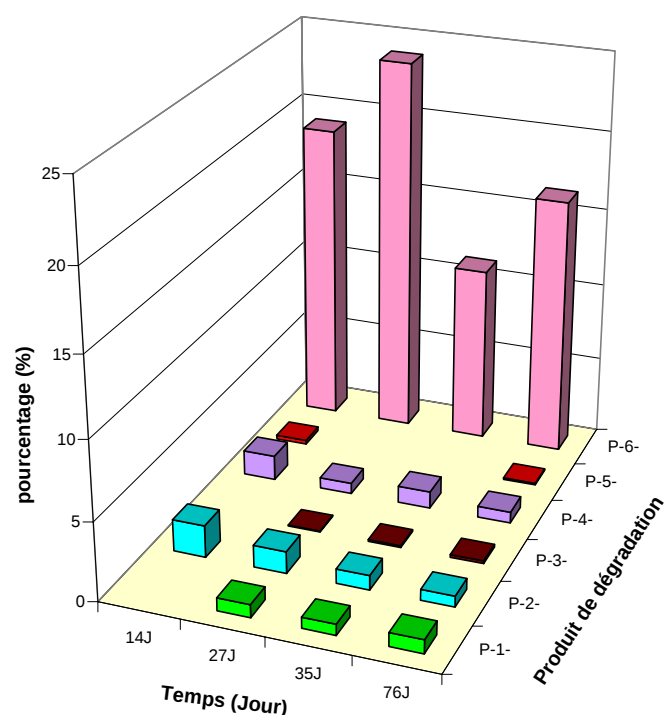


Figure III₉: Composition des différents produits de dégradation de la cyperméthrine, au cours du temps, sous l'effet des rayons solaires en absence de l'eau.

A travers l'histogramme de la **figure III₉**, nous remarquons clairement, l'apparition du (**P-6**), avec un pourcentage important comparé aux autres produits de dégradation.

Le benzaldéhyde-3-phénoxy (**P-2-**), et le 1-hydroxy, 1-(4- phénoxyphényl) acétamide (**P-4**), sont apparus après 14 jours d'exposition, avec des pourcentages respectifs de 2.03% et 1.57%, qui ont diminué jusqu'à devenir négligeables, au bout de 76 jours d'exposition.

De 27 à 76 jours, nous constatons l'apparition de traces du composé **P-1-** qui est l'acide 3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthyl cyclopropanecarboxylique ; son pourcentage est relativement constant au cours de cette période.

Des pourcentages négligeables des deux produits de dégradation, hydroxy (3-phénoxyphényl) acétonitrile (**P-3-**) et acide, 4-phénoxy benzoïque (**P-5-**), ont été identifiés et ont pratiquement disparu au cours du temps.

II-1-b- Effet de l'eau à l'abri du soleil:

L'analyse chromatographique par GC/MS des différents extraits de cyperméthrine, issus de l'étude de sa dégradation, nous a permis de suivre le pourcentage de ses produits de dégradation au cours du temps, ce qui nous a donné les résultats reportés dans le **tableau 16** et illustrés par l'histogramme de la **figure III₁₀**.

Tableau -16- : Variation du pourcentage des différents produits de dégradation de la cyperméthrine, au cours du temps dans le cas-II-.

Produit de dégradation	tr(mn)	Pourcentage surfacique (%)			
		14j	27j	35j	76j
P-1-	5,043	0,16	0,86	1,29	1,65
P-2-	13,71	0,07	-	0,30	-
P-3-	17,70	-	-	0,13	0,10
P-4-	32,80	0,17	-	0,60	0,27
P-5-	42,93	-	0,27	0,13	-
P-6- (4 isomères)	1 ^{er} pic : 54,19 2 ^{eme} pic : 54,50 3 ^{eme} pic : 54,59 4 ^{eme} pic : 54,81	<u>3,10</u>	<u>5,95</u>	<u>9,72</u>	<u>2,14</u>

Le Oxo, α - hydroxy, 3- phenoxybenzyl- 3-(2,2- dichlorovinyl)- 1, 1-Diméthylcyclopropanecarboxylate (**P-6**), est également majoritaire dans ce cas d'étude, avec un pourcentage moins important que celui obtenu dans le **cas-I**-. Nous remarquons une légère augmentation de son pourcentage dans le sol, entre 14 et 35 jours et une nette diminution dans la période qui suit. Le pourcentage des résidus de ce produit de dégradation, est moins alarmant comparé à celui obtenu dans le premier cas, il est équivalent à 2.14%.

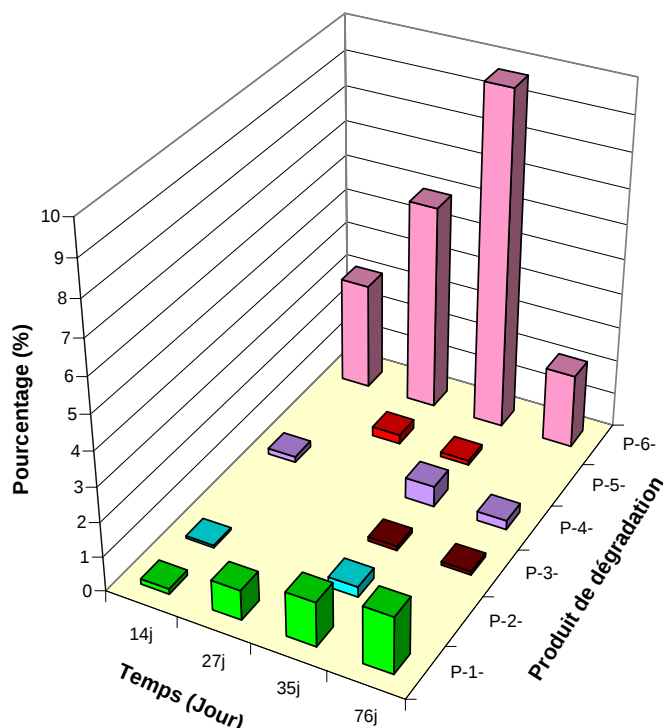


Figure III₁₀: Composition des différents produits de dégradation de la cypermethrine au cours du temps, sous l'effet de l'eau et à l'abri du soleil.

Concernant le composé (**P-1**), un pourcentage négligeable a été identifié dans les premiers 14 jours, et qui a augmenté au bout de 76 jours jusqu'à atteindre 1,65%.

Nous avons également noté, l'apparition de traces des produits de dégradation **P-2-**, **P-3-**, **P-4-**, **P-5-**, qui ont pratiquement disparu dans la période qui reste.

II- 1- c- Comparaison de la variation des pourcentages des produits de dégradation de la cypermethrine dans le sol, au cours du temps, et obtenus dans le cas-I- par rapport au cas-II- :

La dégradation des pesticides dans le sol, permet l'élimination de leurs résidus dans l'environnement. Mais ceci ne satisfait pas vraiment l'agronome, du fait de la formation de produits de dégradation pouvant être encore plus dangereux que le produit lui-même.

D'après les résultats obtenus, le produit de dégradation majoritaire, qui est le Oxo, α -hydroxy, 3- phenoxybenzyl- 3-(2,2- dichlorovinyl)- 1, 1- Diméthylcyclopropanecarboxylate. (**P-6**), a été identifié dans les deux cas d'étude, avec un pourcentage plus faible (2.14%) dans le cas-II- comparé, à celui obtenu dans le premier cas, dont la valeur était équivalente à 16,46% et ceci au bout de 76 jours.

Dans la **figure III₁₁**, nous pouvons suivre l'évolution chromatographique de ce produit de dégradation par rapport à la cypermethrine (produit parent), au cours du temps, et ceci dans les deux cas d'étude. Il est clair que dans un sol sec exposé aux rayons solaires, les pics des quatre isomères de la cypermethrine ont diminué au cours du temps, jusqu'à presque disparaître au bout de 76 jours, ce qui n'est pas le cas pour son produit de dégradation (**P-6**), dont l'allure du pic a considérablement augmenté dans les premiers 14 jours et légèrement diminué dans la période restante. Par contre dans un sol humide à l'abri du soleil, l'allure des deux isomères **2 et 4** de la cypermethrine, ont remarquablement diminué au cours du temps, contrairement à celle des pics des deux isomères **1 et 3**, pendant cette période, des traces du produit (**P-6**), sont apparus.

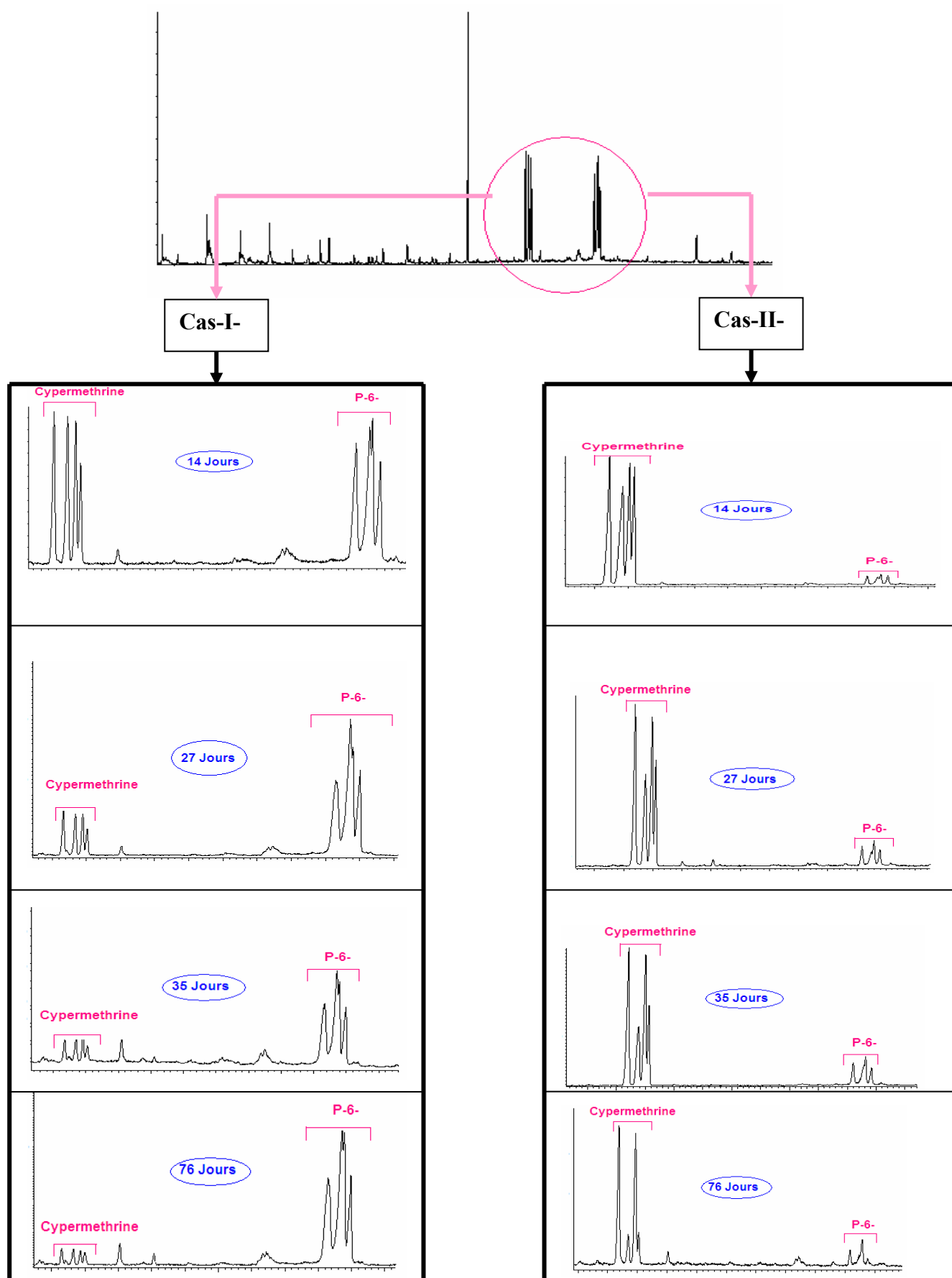


Figure III₁₁ : Evolution chromatographique du P-6- au cours du temps dans les cas-I- et II.

Concernant le produit de dégradation (**P-1-**), acide 3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthyl cyclopropanecarboxylique, des traces sont apparues dans les premiers 14 jours dans les deux cas d'étude, avec une augmentation plus visible de son pourcentage, après 76 jours dans le deuxième cas.

Dans le premier cas d'étude, le benzaldéhyde-3-phénoxy (**P-2-**) et le 1-hydroxy, 1-(4-phenoxyphenyl)acétamide (**P-4-**), sont apparus après 14 jours d'exposition, avec des pourcentages respectifs de 2.03% et 1.57%, et qui ont diminué jusqu'à devenir négligeables au bout de 76 jours d'exposition. Alors que dans le cas-II-, des traces de ces deux composés ont été identifiées au cours de la même période.

Nous avons obtenu de très faibles pourcentages des deux produits de dégradation de la cyperméthrine restant à savoir, l'hydroxy (3-phénoxyphenyl)acétonitrile (**P-3-**) et l'acide 4-phénoxy benzoïque (**P-5-**) et ceci dans les deux cas.

II- 2- Analyse semi-quantitative des produits de dégradation de la lambda-cyhalothrine :

II- 2- a- Effet des rayons solaires en absence de l'eau :

La composition des différents produits de dégradation de cet insecticide dans le sol, a été suivie pendant 76 jours. La variation de leurs pourcentages au cours de cette période, a été illustrée par les résultats du **tableau 17** et par l'histogramme de la **figure III₁₂**.

Tableau -17- : Variation du pourcentage des différents produits de dégradation de la lambda cyhalothrine au cours du temps, dans le cas-I-.

Produit de dégradation	Tr(mn)	Pourcentage surfacique (%)			
		14j	27j	35j	76j
P-2-	13,58	0,65	0,55	-	0,19
P-3-	17,68	0,10	0,12	0,12	0,08
P-4-	32,70	0,36	0,26	0,26	0,33
P-7-	1 ^{er} pic :48,98 2 ^{eme} pic :49,42	<u>35,01</u>	<u>39,18</u>	<u>21,21</u>	<u>34,71</u>

Un pourcentage très élevé du produit de dégradation (**P-7-**) (α -acétamide, α -hydroxy, 3-phénoxybenzyl-3-(2-chloro-3,3,3-Trifluoropropenyl)-2,2- diméthylcyclopropanecarboxylate.,

a été identifié dans le sol, durant toute la période d'exposition. Ce nouveau composé est également constitué d'isomères et non cité dans la littérature.

Le pourcentage de ce composé a augmenté considérablement entre 14 et 27 jours. Une diminution a été remarquée entre 27 et 35 jours, suivie d'une augmentation jusqu'à la valeur de 34,71%, au bout de 76 jours.

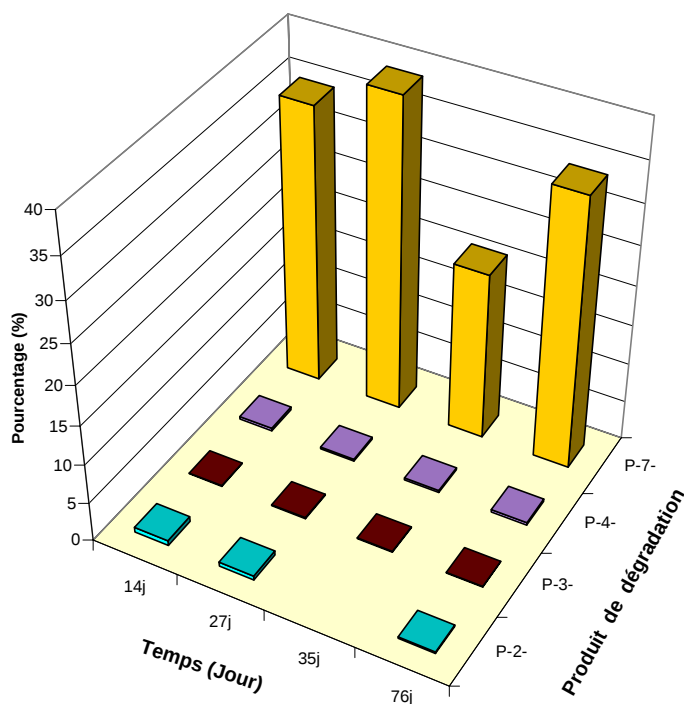


Figure III₁₂: Composition des différents produits de dégradation de la lambda cyhalothrine au cours du temps, sous l'effet des rayons solaires en absence de l'eau.

Le produit (**P-2-**) (benzaldéhyde-3-phénoxy), a été trouvé dans le sol, avec un pourcentage relativement faible après 14journées d'exposition, et qui a diminué au cours du temps, jusqu'à presque disparaître après 76journées d'exposition.

Des traces des photo produits (**P-3-**) (Hydroxy (3phénoxyphenyl)acétonitrile) et (**P-4**) ((1-hydroxy, 1-(4- phénoxyphenyl)acétamide), ont été identifiés dans le sol, durant toute la période d'exposition.

II- 2- b- Effet de l'eau à l'abri du soleil:

Dans ce cas d'étude, nous avons résumé les pourcentages des différents produits de dégradation de la lambda cyhalothrine dans le sol, au cours du temps et identifiés par

GC/MS, dans le **tableau 18** et leur variation au cours de cette période a été illustrée par l'histogramme de la **figure III₁₃**.

Tableau -18- : Variation du pourcentage des différents produits de dégradation, de la lambda Cyhalothrine au cours du temps dans le cas-II-.

Produit de dégradation	tr(mn)	Pourcentage surfacique (%)			
		14j	27j	35j	76j
P-2-	13,57	0,06	-	-	-
P-3-	17,68	0,10	0,08	0,13	0,15
P-4-	32,81	0,18	-	0,23	0,32
P-7-	1^{er} pic :48,87 2^{eme} pic :49,28	<u>9,53</u>	<u>14,77</u>	<u>13,45</u>	<u>7,65</u>

Après 14 jours, une composition relativement élevée du composé (**P-7-**) a été également identifiée dans ce cas d'étude, et qui a augmenté après 27 et 35 jours de traitement et diminué dans la période qui reste. Au bout de 76 jours, il a atteint 7,65%, ce qui est relativement élevé. Néanmoins, cette valeur est inférieure à celle obtenue dans le premier cas.

Une faible apparition du produit de dégradation (**P-2-**) a été notée après 14 jours. Ce composé a disparu après cette période.

Les pourcentages des composés restants (**P-3-**) et (**P-4-**), sont négligeables au cours du temps, avec une légère augmentation de ce dernier (0.32%), après 76 jours.

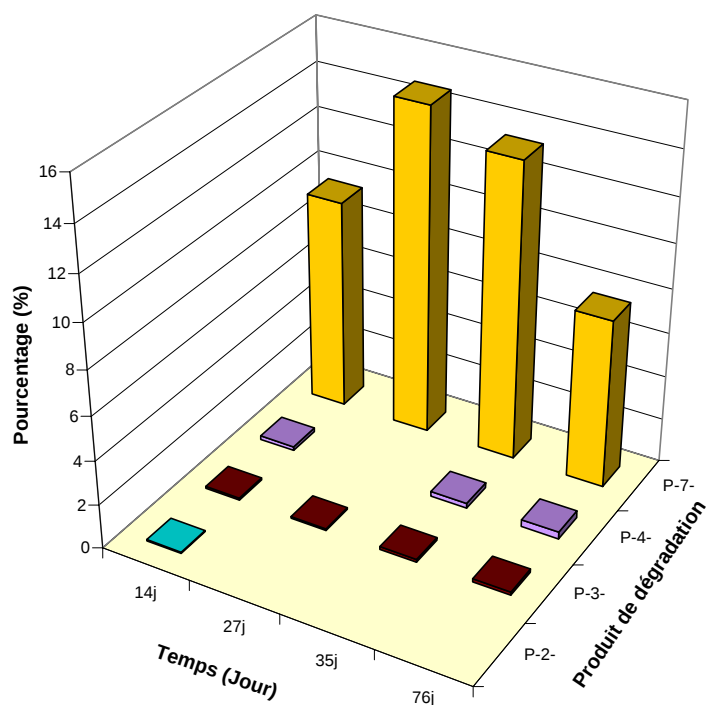


Figure III₁₃: Composition des différents produits de dégradation de la lambda cyhalothrine au cours du temps, sous l'effet de l'eau et à l'abri du soleil.

II-2-c- Comparaison de la variation des pourcentages des produits de dégradation de la lambda cyhalothrine au cours du temps, dans le sol, et obtenus dans le cas-I- par rapport au cas-II- :

Nous constatons clairement, que le produit de dégradation majoritaire qui est le (P-7-) (α -acétamide, α - hydroxy, 3- phenoxybenzyl- 3-(2- chloro- 3, 3,3- Trifluoropropenyl)-2, 2-Diméthylcyclopropanecarboxylate), a été trouvé dans les deux cas d'étude, avec un pourcentage plus faible dans le cas-II-. Ce qui est démontré par la [figure III₁₄](#).

Concernant le benzaldéhyde-3-phénoxy (P-2-), un pourcentage légèrement plus élevé a été remarqué dans le cas-II- par rapport au cas-I-.

L' Hydroxy (3phénoxyphenyl) acétonitrile (P-3-) est apparu avec des pourcentages très faibles dans les deux cas.

Un faible pourcentage, du 1-hydroxy, 1-(4- phenoxyphenyl)acétamide (P-4-), a été identifié dans les deux cas d'étude, avec une valeur équivalente à 0.33% et ceci après 76 jours.

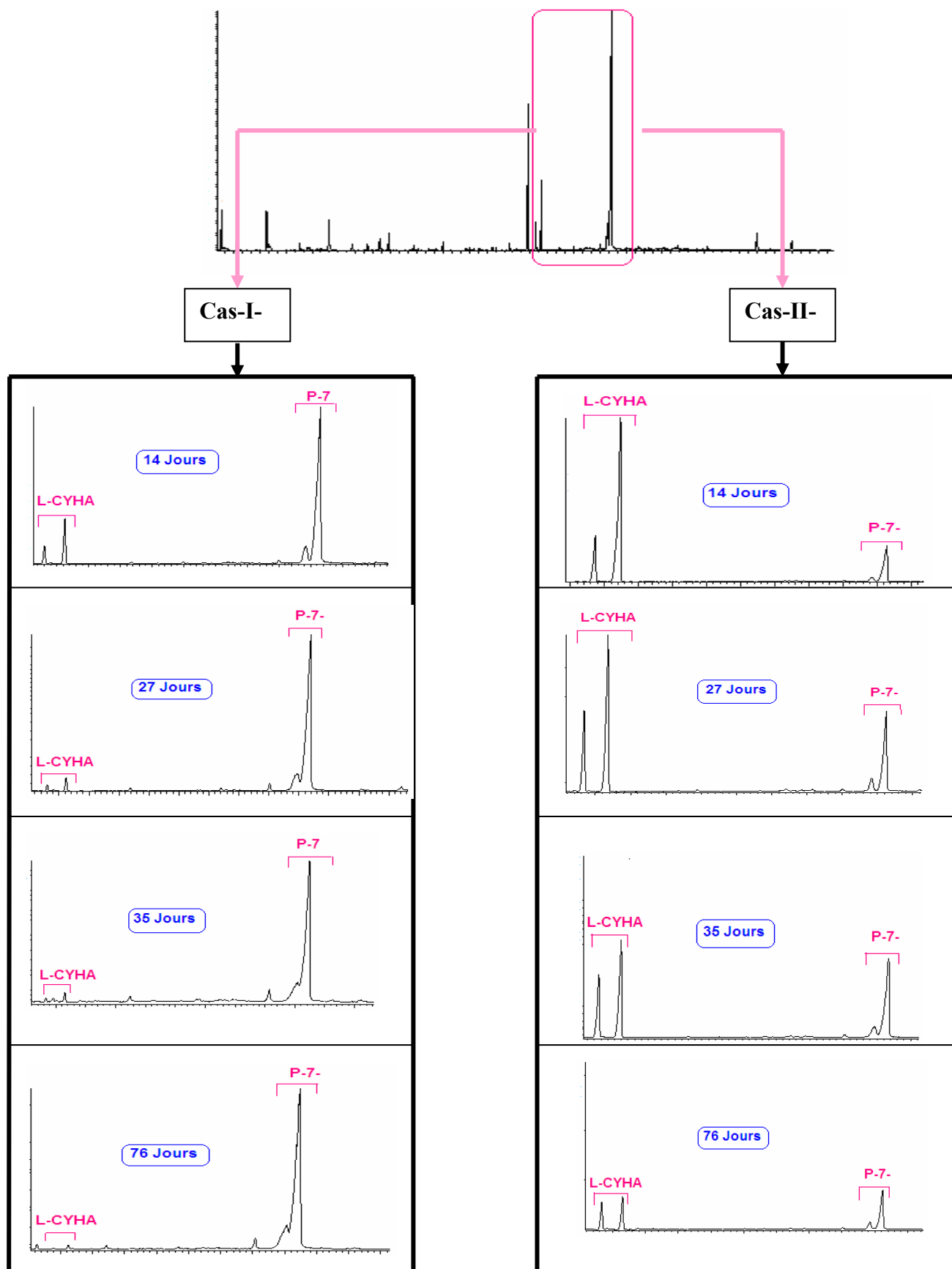


Figure III₁₄ : Evolution chromatographique du P-7- au cours du temps dans les cas-I- et II.

Dans la **figure III₁₄**, nous remarquons que dans un sol sec exposé au rayons solaires, les pics de la lambda cyhalothrine ont totalement disparu au bout de 76 jours d'exposition, alors que la hauteur des pics de son produit de dégradation (**P-7**), a augmenté remarquablement au cours de cette période. Ce qui n'est pas le cas, dans un sol humide à l'abri du soleil, car la hauteur des pics du (**P-7**), a faiblement augmenté de 14 à 35 jours, et par la suite diminué jusqu'à 76 jours d'étude.

III- Conclusion :

Sous l'effet des rayons solaires en absence de l'eau, et sous l'effet de l'eau à l'abri du soleil, nous avons pu identifier six produits de dégradation dans le sol, issus de la cypermethrine et quatre issus de la lambda cyhalothrine.

La majeure partie de ces deux pyrethrinoides de synthèse, s'est transformée pour donner le Oxo, α - hydroxy, 3- phenoxybenzyl- 3-(2,2-dichlorovinyl)- 1, 1-Diméthylcyclopropanecarboxylate (**P-6**) issu de la cypermethrine, et le (**P-7**)(α -acétamide, α - hydroxy, 3- phenoxybenzyl- 3-(2-chloro- 3, 3,3- Trifluoropropenyl)-2, 2-Diméthylcyclopropanecarboxylate.), issu du deuxième pyréthrinolide.

En raison de la ressemblance dans la structure chimique des deux pyréthrinoides de synthèse, les composés (**P-2**), (**P-3**), (**P-4**), ont été identifiés comme étant des produits de dégradation en commun, dans les deux cas d'étude.

Nous confirmons par ailleurs que la dégradation des deux produits est plus sensible dans le cas-I- (effet des rayons solaires en absence de l'eau) que dans le cas-II- (effet de l'eau à l'abri du soleil). L'hydrophobicité de ces deux insecticides pourrait être l'une des raisons de cette différence de dégradation.

Chapitre- IV:

*Extraction et analyse des résidus de
cyperméthrine et de lambda
cyhalothrine dans la laitue .*

I- Introduction :

Pour assurer sa nourriture, l'homme est en concurrence permanente avec les autres êtres vivants. Depuis des milliers d'années, il essaie de garantir sa survie, en modifiant l'équilibre de la chaîne de nourriture et le rythme de production de celle-ci, en se livrant à des activités agricoles. Il s'arme contre les attaques que ces cultures subissent, qu'il s'agisse d'insectes nocifs, de mauvaises herbes, de maladies, de bactéries ou de moisissures. [4]

Depuis quelques dizaines d'années, les produits phytopharmaceutiques utilisés pour la protection des plantes, protègent d'avantage les cultures nécessaires à une alimentation humaine équilibrée. Ils ont également et surtout, permis d'augmenter la production alimentaire qui, dans nos pays, nécessite d'être toujours abondante, régulière et disponible [4]. Cependant, la nourriture est la principale source d'exposition de la population aux pesticides, et représente plus de 90% de l'exposition totale [64]. C'est pour cette raison, qu'ils doivent être appliqués, avec précaution en respectant des doses bien définies, dans le but de minimiser leur impact souvent néfaste sur la santé humaine. [65]

Plusieurs organisations mondiales telles que l'union européennes (EU), ont fixé des limites maximales de résidus de pesticides dans l'alimentation (MRL), allant de 0.01 à 10 mg/kg [66]. Concernant les deux pyrethrinoides de synthèse étudiés dans ce travail, à savoir la cyperméthrine et la lambda cyhalothrine, les limites maximales de résidus dans les légumes varient entre 0.5 et 1 mg/kg respectivement. [40]

Sur les plantes, le constituant majeur des résidus de la lambda cyhalothrine est généralement la molécule mère, on trouve aussi des traces de métabolites résultants d'une gamme de réactions hydrolytiques et oxydatives [51]. Concernant la cyperméthrine, le plus grand pourcentage des résidus est attribué à la cyperméthrine unchanged. [50].

La **laitue romaine** (*Lactuca sativa* var. *longifolia*) est une variété de laitue qui pousse avec un cœur ferme, et une longue tête de feuilles robustes. [28]



La laitue Romaine

Elle est la plus consommée à l'échelle mondiale. La multiplication se fait par semis en pépinière ; les plants sont par la suite repiqués au stade 4-5 feuilles en pleine terre, sous tunnel en plastique ou sous serre. Les salades, sont récoltées 5 à 7 mois après le semis. Plusieurs sortes de Pucerons, s'attaquent aux feuilles ou aux racines. Nous pouvons citer, le Puceron vert du pêcher (*Myzus persicae*), le Puceron de la laitue (*Hyperomyzus lactucae*) et le (*Nasonovia ribis-nigri*). Le Mulot (*Apodemus sylvaticus*), et le Campagnol des champs (*Microtus arvalis*), peuvent sectionner les tiges à leur base. Les Nématodes, peuvent poser aussi de sérieux problèmes. Le Puceron laineux (*Pemphigus bursarius*) ainsi que le Gros Puceron attaquent les racines [67]. Ces Pucerons sont dangereux, car ils sont considérés comme étant des vecteurs de virus.

La cypermethrine et la lambda cyhalothrine sont deux insecticides utilisés pour combattre plusieurs sortes de ravageurs, tels que les pucerons dans la laitue. L'objectif de cette partie du travail est :

- 1- Le traitement de la laitue romaine, avec deux concentrations différentes de la lambda cyhalothrine et de la cypermethrine, séparément. La première est une concentration bien définie par le fabricant du produit phytosanitaire et qui doit être respectée par l'agriculteur ; elle est généralement indiquée sur l'emballage du produit. Elle est équivalente à 0,1% dans le cas de la cypermethrine et à 0,25 ml/L dans le cas de la lambda cyhalothrine. Dans certains cas, l'agriculteur utilise un excès de pesticides dans le traitement de ses cultures, ce qui pourrait donner lieu à la récolte de légumes contaminés par ces produits phytosanitaires qui seront par la suite consommés par l'homme pouvant provoquer ainsi, des maladies graves. C'est pour cette raison que nous avons voulu utiliser une deuxième concentration beaucoup plus élevée que la première, dans le traitement de la salade étudiée dans ce travail.
- 2- Extraire séparément les résidus de ces deux pyrethrinoides de synthèse de la laitue romaine (*Lactuca sativa* var. *longifolia*) en utilisant la **MSPD** (Matrix Solid Phase Extraction), (Dispersion de la matrice en phase solide), comme méthode d'extraction, afin de les analyser par la suite en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).
- 3- La recherche des résidus et des produits de dégradation de ces deux insecticides, dans la laitue romaine.

II- Mode opératoire :

Les graines de la laitue utilisée dans cette présente étude, ont été plantées à la pépinière de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumeïène (USTHB). Les plants obtenus ont été repiqués au stade 4-5 feuilles en pleine terre, en les séparant en trois groupes, chaque groupe constituant deux parties. Par la suite, ils ont été recouverts par un film en matière plastique transparent (figure IV₁).

Le premier groupe a été traité par la cyperméthrine, le deuxième, par la lambda cyhalothrine, et enfin, le dernier groupe n'a pas été traité.

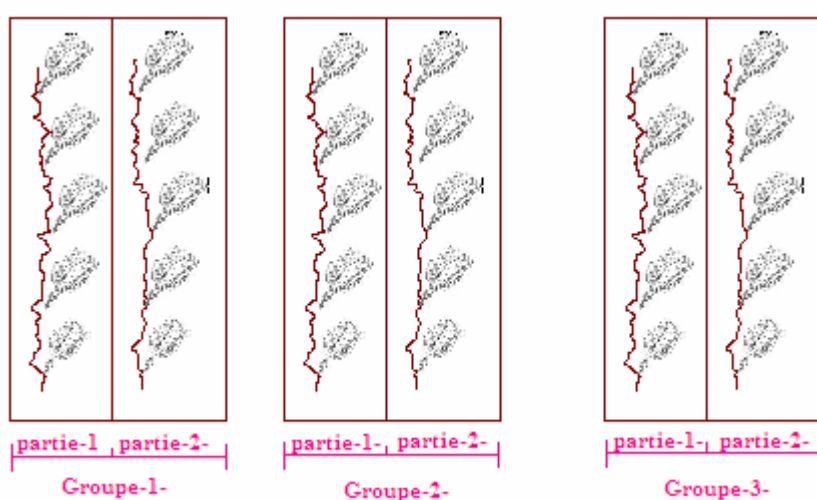


Figure IV₁: schéma représentant les trois groupes de laitue, le premier traité par la cyperméthrine, le deuxième, par la lambda cyhalothrine et le troisième, non traité..

II- a- Traitement de la laitue :

Un mois environ, après le repiquage des plants de laitue, nous avons procédé à son traitement avec les deux pyrethrinoides. Les différentes étapes de traitement de la laitue romaine par la cyperméthrine et la lambda cyhalothrine séparément, ont été résumées dans la figure IV₂.

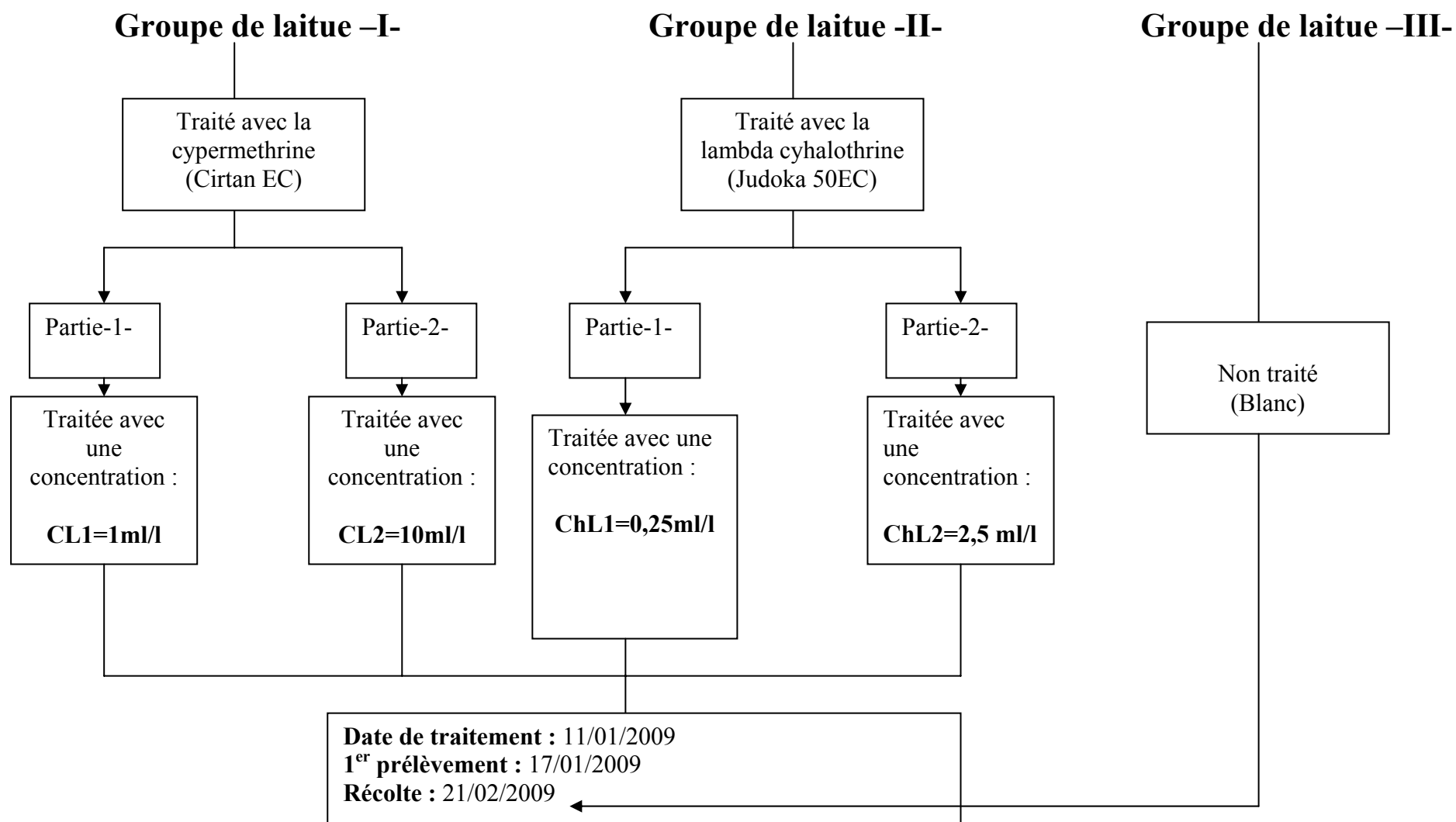


Figure IV₂ : Traitement de la laitue romaine, par deux concentrations différentes de cypermethrine et de lambda cyhalothrine séparément.

II- b- Extraction et concentration :

Les différentes procédures suivies habituellement pour l'extraction des pyrethrinoides de synthèse à partir des légumes, incluent l'homogénéisation des échantillons, l'extraction des solutés avec un solvant organique adéquat, une étape de partition liquide/liquide, une étape de concentration par évaporation et enfin une étape de purification de l'extrait en phase solide utilisant soit la florisil, le charbon actif, le gel de silice ou l'alumine, en nous aidant d'une colonne en verre, servant ainsi à éliminer les composés de la matrice interférant avec les solutés recherchés.[37], [58].[31]

Les techniques de séparation qui jouent un rôle important dans l'analyse des résidus de pesticides, sont généralement l'extraction liquide/liquide (LLE), l'extraction en phase solide (SPE), la micro extraction en phase solide (SPME), l'extraction sur carbone graphite noir (GCB), l'extraction par fluide supercritique (SFE) et l'extraction assistée par micro-onde (MAE). Toutefois, l'utilisation de la plupart de ces techniques de pointe, qui sont très coûteuses, n'est certainement pas abordable pour les analyses de routine d'un grand nombre d'échantillons. [69], [70]

Pour surmonter les coûts d'analyse et assurer une meilleure qualité dans les procédures d'analyse, de multiples techniques d'extraction de résidus tel que la MSPD (Dispersion de la matrice en phase solide), ont été employées avec succès [70]. Cette nouvelle technique regroupe l'homogénéisation des échantillons, l'extraction de l'analyte, ainsi que sa purification en une seule étape. Des travaux antérieurs ont comparé entre trois phases solides, utilisées dans la MSPD, à savoir l'alumine, la silice et la florisil, pour l'analyse de multi-résidus de pesticides tels que les pyrethrinoides de synthèse dans les légumes (artichauts, haricots verts, laitue et tomates). Ils ont constaté que les extraits de florisil étaient les plus propres. [69]

Dans notre travail, nous avons choisi la technique MSPD avec la florisil, comme méthode d'extraction et de purification de la cypermethrine et de la lambda cyhalothrine de la laitue, en raison de sa rapidité et de son efficacité.

II- b- 1- Définition :

En 1989, un nouveau processus d'extraction d'échantillons solides a été introduit : il s'agit de la MSPD. C'est une technique d'analyse distincte qui possède de nombreuses caractéristiques en commun avec d'autres méthodes chromatographiques. Toutefois, sa capacité de gérer en direct des échantillons solides, semi solides et visqueux, de fournir un mécanisme permettant de disperser un échantillon à la surface de la phase solide, permet de donner une nouvelle dimension de fractionnement des échantillons ce qui la rend unique [69]. Elle a été largement utilisée au cours de ces dernières années, dans l'extraction de médicaments, de pesticides, de constituants d'origine naturelle et autres composés, à partir de matrices d'origine végétale et animale, en fournissant dans

de nombreux cas, des résultats équivalents, ou supérieurs à ceux donnés par les anciennes méthodes d'extraction classiques, ou/et par la technique (SPE).

Comparée à d'autres méthodes d'extraction, cette nouvelle technique a les qualités suivantes :

- ❖ Une réduction considérable du temps d'analyse.
- ❖ Une moindre consommation de la quantité et ainsi des frais d'achat des solvants organiques utilisés à la fois, dans l'extraction et la purification des extraits.
- ❖ L'utilisation de faibles quantités d'échantillon. [71]
- ❖ Robuste et fiable. [69]

La technique MSPD est utilisée de préférence, pour la séparation de résidus de pesticides, à partir d'échantillons d'origine végétale et animale, ayant un pourcentage élevé en eau et une faible teneur en matières grasses. La laitue contient une très grande quantité d'eau et peu de constituants énergétiques, comme c'est le cas de tous les légumes feuilles. L'extraction de l'analyte se fait avec un mélange de solvants organiques polaires ou moyennement polaires, permettant ainsi, d'extraire l'eau se trouvant dans la matrice végétale. Le pourcentage du solvant le plus polaire tel que l'acétone, le méthanol et l'acétonitrile doit être $\leq 20\%$.

Dans notre cas, nous avons utilisé pour l'extraction des deux pyrethrinoides à partir de la laitue romaine, le mélange de solvants n-hexane /acétone (9 :1).

II- b- 2- Principe d'extraction par la technique MSPD :

Cette technique d'extraction, utilise les mêmes phases solides que celles utilisées pour le remplissage des colonnes en SPE. Pour la MSPD, elles sont simplement utilisées, d'une manière différente de celle initialement citée. Ainsi, le support solide, a le même rôle que dans le cas de l'utilisation du sable. Cependant, la présence d'une phase organique liée à la surface du support solide, apporte une dimension supplémentaire au processus. Ainsi, les composés de l'échantillon, se dissolvent et se dispersent dans la phase organique liée à la surface des particules solides, conduisant à la rupture complète de l'échantillon et sa dispersion sur cette surface [71].

Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé la Florisil, qui est un gel de silice magnésienne synthétique (MgO , $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), (60-100mesh), ayant des propriétés à la fois dessiccatives et adsorbantes. La distribution des composés de l'échantillon à la surface de l'adsorbant se fait par différence de polarité : les composés non polaires, se dispersent dans la phase organique non polaire en se basant sur le coefficient de partage avec cette phase ; les molécules les plus polaires essentiellement l'eau [71], la chlorophylle, les triglycérides, les phytostérols, qui sont des composés qu'on retrouve fréquemment dans les légumes, se fixent à la surface de la florisil. Afin d'assurer une

élimination complète de la chlorophylle, 0.5g de florisil, ont été mis en bas de la colonne avant l'ajout du mélange laitue/florisil [31]. Les différentes étapes, sont regroupées dans la **figure IV₃**.

Dans la préparation de la colonne chromatographique en verre, il faut veiller à faire un bon tassement des différentes couches de florisil, florisil + laitue hachée, Na₂SO₄ afin d'éviter la formation de fissures qui risqueraient par la suite de fausser nos résultats.

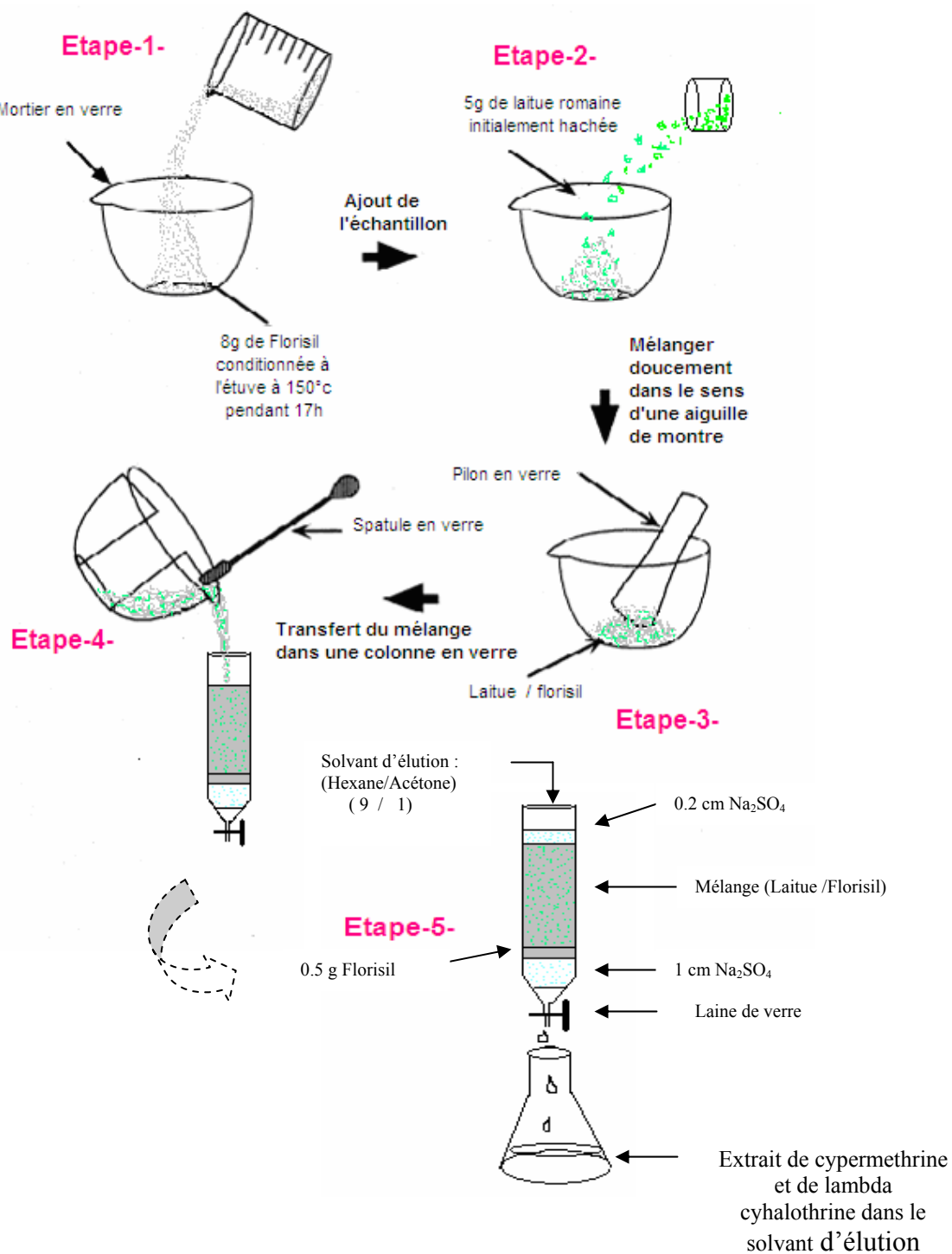


Figure IV₃: Etapes suivies pour l'extraction de la cyperméthrine et de la lambda cyhalothrine de la laitue romaine, en utilisant la technique MSPD.

L'élution des deux pyrethrinoides de synthèse a été faite, selon les conditions suivantes :

- **Eluant** : (Hexane / Acétone)
9 / 1
- **Volume** : 60 ml
- **Débit** : 1ml/mn. [69], [31]

Les différents extraits de cyperméthrine et de lambda cyhalothrine récupérés de la laitue, ont été par la suite concentrés sous vide au rotavapeur, à une température de 45°C et sous jet d'azote, jusqu'à un volume de 1ml. Nous avons obtenu les échantillons résumés dans le **tableau 19**.

Tableau-19:- Echantillons de cyperméthrine et de λ - cyhalothrine, extraits de la laitue romaine .

	Concentrations (ml / l)			
	CL1=1ml/l	CL2=10ml/l	ChL1=0.25ml/l	ChL2=2,5ml/l
Nombre de jours après traitement (jour)	Cyperméthrine		λ - Cyhalothrine	
6	(a) CL1 ₆	(b) CL2 ₆	(c) ChL1 ₆	(d) ChL2 ₆
41	CL1 ₄₁	CL2 ₄₁	ChL1 ₄₁	ChL2 ₄₁

(a) : La Cyperméthrine dans la laitue, traitée avec une concentration-1-, après 6 jours de Traitement ou 41 jours.

(b) : La Cyperméthrine dans la laitue, traitée avec une concentration-2-, après 6 jours de traitement ou 41 jours.

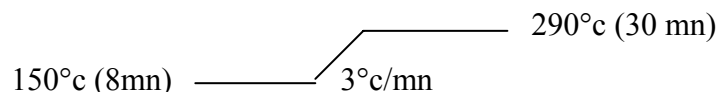
(c) : La lambda cyhalothrine dans la laitue traitée avec une concentration-1-, après 6 jours de traitement ou 41 jours .

(d) : La Cyperméthrine dans la laitue traitée avec une concentration-2-, après 6 jours de traitement ou 41 jours.

III- Analyse chromatographique :

L'ensemble des extraits de cypermethrine et de λ - cyhalothrine, obtenus à partir de la laitue romaine, a été analysé par GC/MS. Dans les conditions suivantes :

- ❖ Appareil GC : HP 6890
- ❖ Détecteur de masse : HP 5973
- ❖ T°Four :



- ❖ T° de l'injecteur : 280°C (splitless)
- ❖ T° du détecteur (masse) :
 - Source : 230°C
 - Quadripole : 150°C
 - Auxiliaire : 280°C
- ❖ Colonne : HP5MS (30m x 0.25mm x μ m0.25)
- ❖ Volume injecté : 1 μ l
- ❖ Gaz vecteur : Hélium (99.99%)
- ❖ Débit du gaz vecteur : 0.7 ml/mn
- ❖ Solvent delay : 5mn
- ❖ Mode d'ionisation : Electronique (70 ev)
- ❖ Mode Scan : Intervalle de masse (50 à 500m/z)

IV- Résultats et discussion :

L'analyse chromatographique des résidus de cypermethrine et de lambda cyhalothrine dans la laitue romaine, traitée avec deux concentrations différentes et extraits après 6 jours et 41 jours de traitement, a donné les chromatogrammes représentés dans les figures IV₄ à IV₁₁.

Il est clair, d'après les chromatogrammes obtenus pour les différents échantillons de cypermethrine et de lambda cyhalothrine, que la laitue romaine a été contaminée par d'autres polluants au cours de sa croissance, tels que les hydrocarbures qui proviennent probablement des tracteurs qu'utilisent les agriculteurs et aussi du parking des voitures, qui est situé juste à côté de la pépinière de l'USTHB.

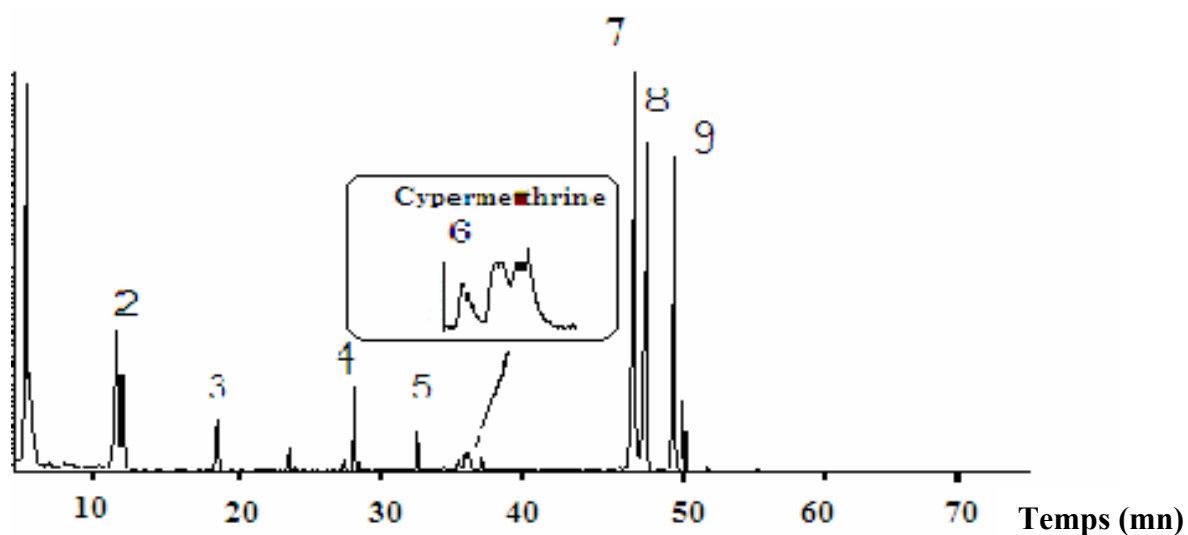


Figure IV₄ : Chromatogramme des résidus de cypermethrine en présence d'autres polluants extraits à partir de la laitue romaine, traitée avec une concentration (CL1=1ml/l) de cet insecticide et ceci après **6 jours** de traitement.

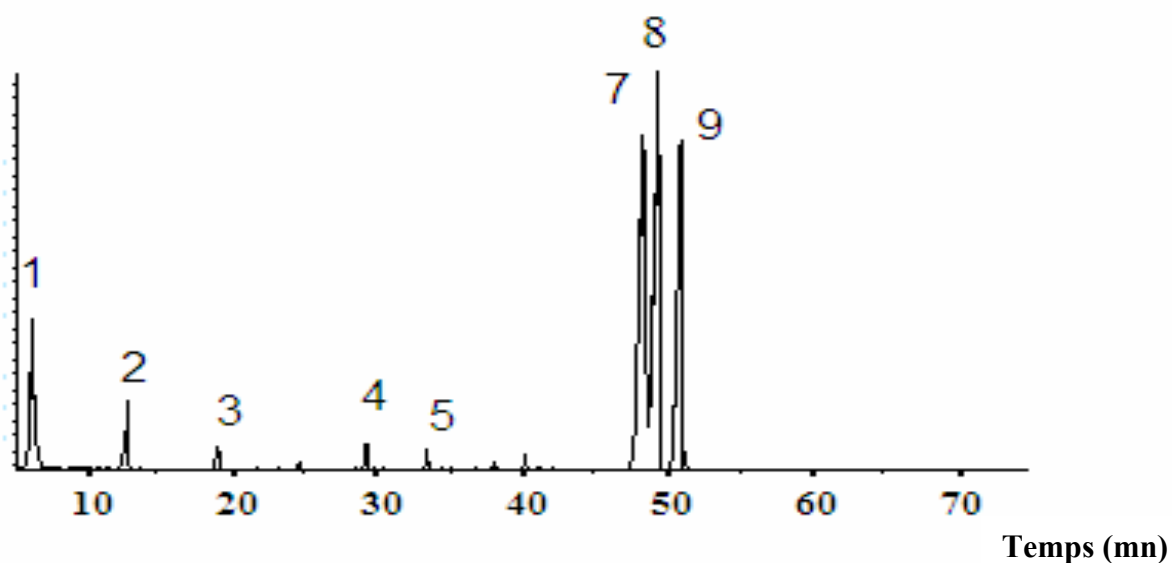


Figure IV₅ : Chromatogramme des résidus de cypermethrine en présence d'autres polluants extraits à partir de la laitue romaine, traitée avec une concentration (CL1=1ml/l) de cet insecticide et ceci, après **41 jours** de traitement.

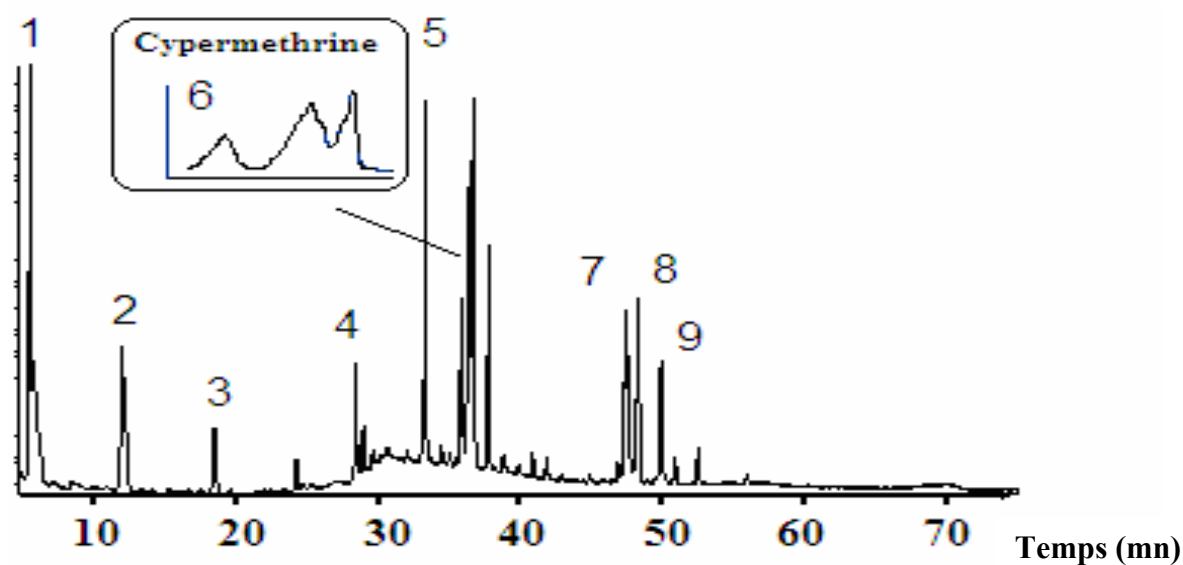


Figure IV₆ : Chromatogramme des résidus de cyperméthrine en présence d’autres polluants extraits à partir de la laitue romaine, traitée avec une concentration (CL2=10ml/l) de cet insecticide et ceci, après **6 jours** de traitement.

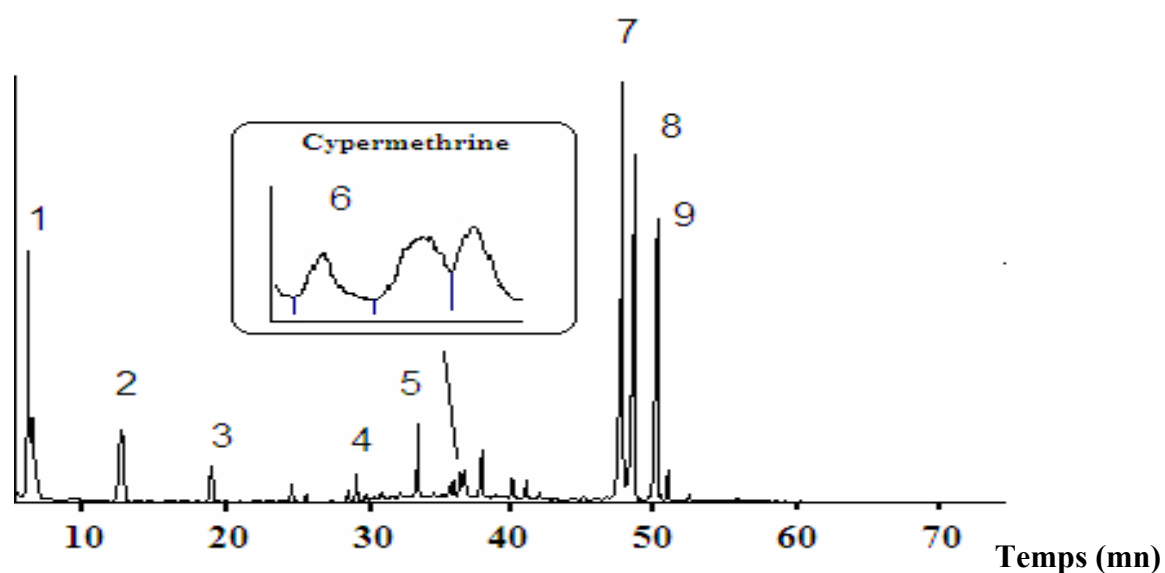


Figure IV₇ : Chromatogramme des résidus de cyperméthrine en présence d’autres polluants extraits à partir de la laitue romaine, traitée avec une concentration (CL2=10ml/l) de cet insecticide et ceci, après **41 jours** de traitement.

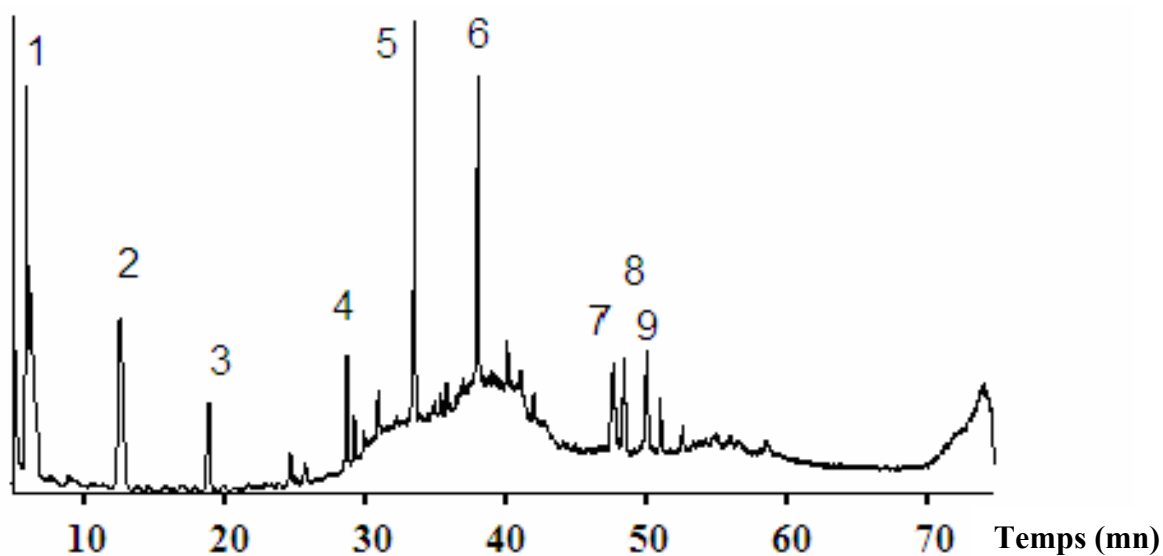


Figure IV₈ : Chromatogramme des résidus de lambda cyhalothrine en présence d’autres Polluants extraits à partir de la laitue romaine traitée avec une concentration (ChL1=0.25 ml/l) de cet insecticide et ceci, après **6 jours** de traitement.

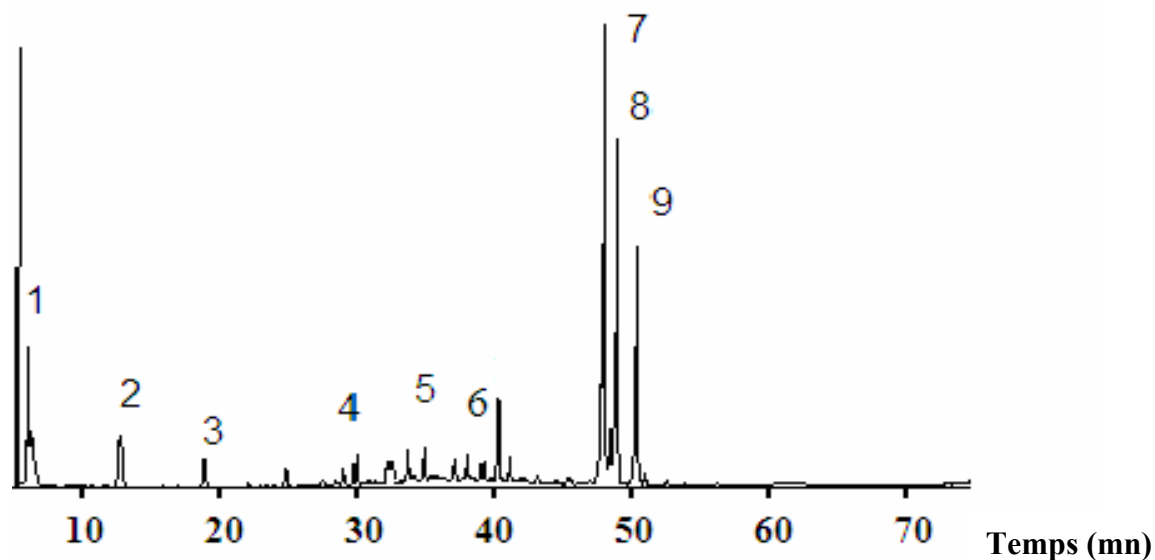


Figure IV₉ : Chromatogramme des résidus de la lambda cyhalothrine en présence d’autres Polluants, extraits à partir de la laitue romaine, traitée avec une concentration (ChL1=0.25 ml/l) de cet insecticide et ceci, après **41 jours** de traitement.

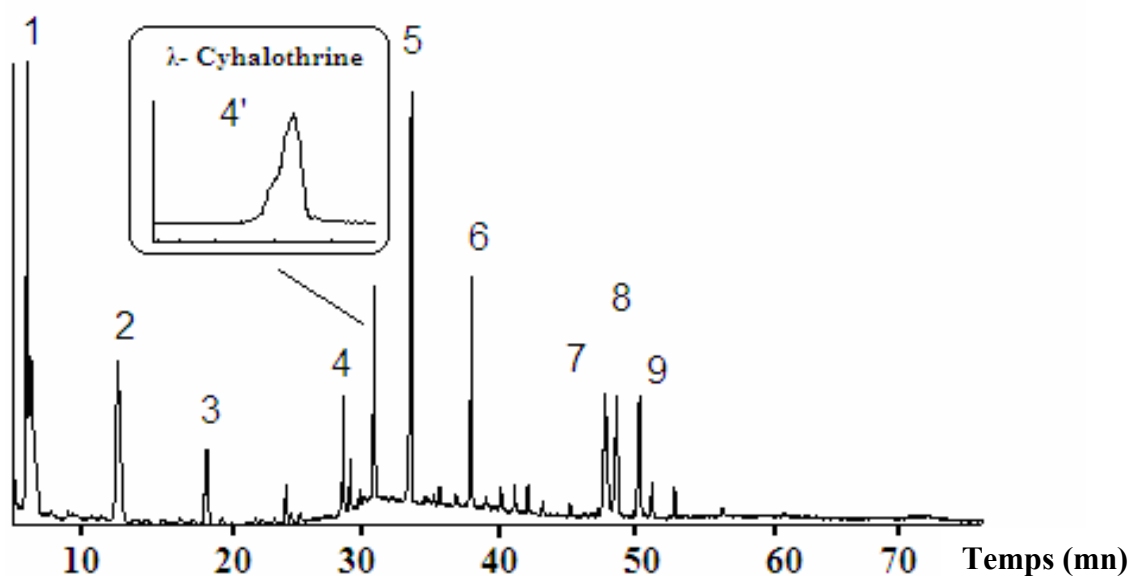


Figure IV₁₀ : Chromatogramme des résidus de la lambda cyhalothrine en présence d'autres Polluants extraits à partir de la laitue romaine, traitée avec une concentration (ChL2=2,5 ml/l) de cet insecticide et ceci, après **6 jours** de traitement.

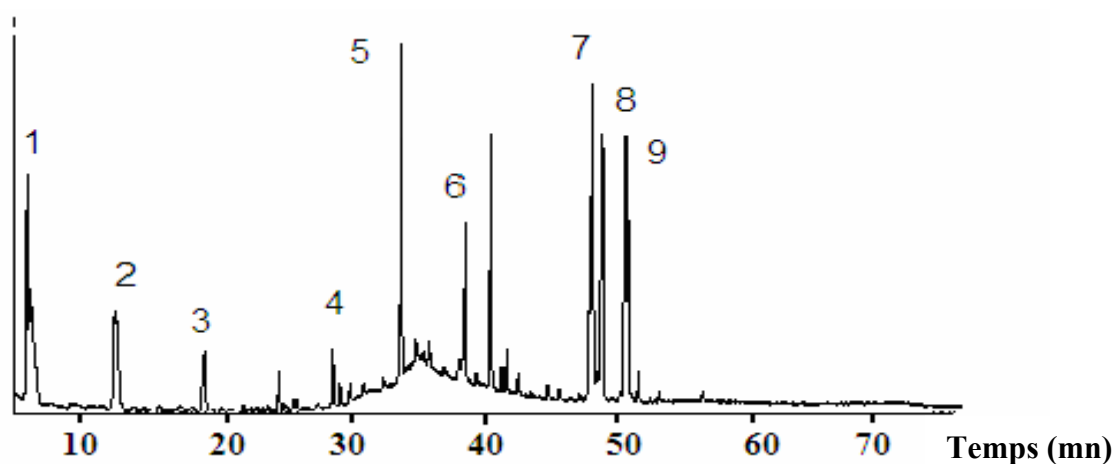


Figure IV₁₁ : Chromatogramme des résidus de la lambda cyhalothrine en présence d'autres polluants extraits à partir de la laitue romaine, traitée avec une concentration (ChL2=2,5 ml/l) de cet insecticide et ceci, après **41 jours** de traitement.

Les différents contaminants identifiés en plus de la cyperméthrine et de la lambda cyhalothrine, ont été résumés dans les **tableaux 20 et 21 ci-dessous**.

Tableau 20 : Polluants trouvés dans les échantillons de laitue romaine traitée avec la cyperméthrine.

N° pic	tr	Composé	Formule chimique	Masse molaire
1	5,98	Heptadecane, 8-methyl-	C18H38	254
2	12,41	Eicosane	C20H42	282
3	18,71	NI	-	-
4	28,89	Docosanoic acid, methyl ester	C23H46O2	354
5	33,07	Tetracosanoic acid, methyl ester	C25H50O2	382
6	35,73 36,27 36,47	Cyperméthrine (trois isomères)	C22H19Cl2NO3	415
7	47,47	NI	-	-
8	48,32	NI	-	-
9	49,89	NI	-	-

NI : non identifié.

Tableau 21 : Polluants trouvés dans les échantillons de laitue romaine, traitée avec la lambda. Cyhalothrine :

N° pic	tr	Composé	Formule chimique	Masse molaire
1	6,07	Heptadecane, 8-methyl-	C18H38	254
2	12,53	Eicosane	C20H42	282
3	18,88	NI		
4	28,43	Docosanoic acid, methyl ester	C23H46O2	354
4'	30,86	λ-Cyhalothrine	C23H19ClF3NO3	449
5	33,38	Tetracosanoic acid, methyl ester	C25H50O2	382
6	37,84	Hexacosanoic acid, methyl ester	C27H54O2	410
7	47,47	NI	-	-
8	48,32	NI	-	-
9	49,89	NI	-	-

NI : non identifié.

Les résultats de l'analyse semi quantitative des résidus de cypermethrine et de lambda cyhalothrine dans la laitue romaine au cours du temps et en variant leur concentration de traitement, ont été illustrés dans les **tableaux 22 et 23**.

Nous constatons que dans le cas du traitement de la laitue avec une concentration équivalente à 1ml/l de cypermethrine, les résidus de ce pesticide ont diminué considérablement au cours du temps, jusqu'à disparaître le jour de la récolte (après 41 jours de traitement), ce qui n'est pas le cas lors de l'utilisation d'un excès de cet insecticide, du au traitement répété de la laitue avec ce même insecticide. Ce qui nous a donné à la récolte, une laitue contaminée avec un pourcentage très élevé

de cyperméthrine (4.25%). Concernant le traitement de la laitue romaine avec le deuxième pyréthrinamide de synthèse à savoir la lambda cyhalothrine, nous avons noté une diminution remarquable du pourcentage des résidus de cet insecticide dans la laitue au cours du temps, dans les deux cas de concentration, jusqu'à une totale disparition lors de la récolte.

Tableau 22 : Variation du pourcentage surfaciques de la cyperméthrine dans la laitue en fonction du temps et de la dose de traitement :

Concentration de traitement (ml/l d'eau)	Pourcentage surfacique de la cyperméthrine dans la laitue (%)	
	Après 6 jours de traitement	Après 41 jours de traitement
CL1= 1	2,54	Absence
CL2= 10	19,92	4,25

Tableau 23 : Variation du pourcentage surfacique de la λ -Cyhalothrine, dans la laitue, en fonction Du temps, et de la dose de traitement.

Concentration de traitement (ml/l d'eau)	Pourcentage surfacique de la λ -Cyhalothrine dans la laitue (%)	
	Après 6 jours de traitement	Après 41 jours de traitement
ChL1= 0,25	Absence	Absence
ChL2= 2,5	8,8	Absence

VI- Conclusion :

- 1) La MSPD (dispersion de la matrice en phase solide) nous a permis d'extraire en plus des résidus des deux pyréthrinoïdes de synthèse utilisés dans le traitement de la laitue romaine, d'autres polluants, tel que les hydrocarbures et les composés méthyl ester et ceci, en utilisant de petites quantités de solvants et aussi d'échantillon de laitue .
- 2) L'analyse chromatographiques en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS), nous a permis de séparer et d'identifier les deux insecticides étudiés dans ce travail, ainsi que les autres contaminants trouvés dans la laitue.
- 3) Aucun produit de dégradation de ces deux insecticides n'a été identifié.

CONCLUSION GENERALE

La dégradation de l'environnement par les rejets de résidus toxiques est de plus en plus préoccupante et concerne tous les milieux (air, eau, sol). Une gamme importante de technologies physico-chimiques est disponible pour décontaminer le milieu. Ces traitements, sont souvent très coûteux. Il est donc beaucoup plus intéressant de mener des actions préventives contre les polluants ; parmi ces actions, nous pourrions citer dans le cas des pesticides, une meilleure connaissance de ces derniers dans les domaines des précautions d'emploi, des analyses de contrôle et des produits de dégradation.

Pour notre part, nous avons voulu contribuer à la connaissance de la pollution de l'environnement par les pesticides et plus précisément par les pyréthrinoides de synthèse. A cet effet, ce travail nous a permis de fournir des informations relatives à la nature chimique de ces insecticides, leur utilisation en agriculture ainsi qu'à leur devenir dans le sol.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons noter les points suivants :

- La séparation de deux matières actives, appartenant aux pyréthrinoides de synthèse à savoir la cyperméthrine et la lambda cyhalothrine, des adjuvants contenus dans deux produits phytosanitaires destinés à l'agriculture, a pu s'effectuer par GC/ECD et GC/MS.
- Le suivi chromatographique par GC/MS de la dégradation de la cyperméthrine et de la lambda cyhalothrine dans le sol sous l'effet des rayons solaires en absence de l'eau d'une part, et sous l'effet de l'eau à l'abri des rayons solaires d'une autre part, au cours du temps (14, 28, 35, 76 jours) et ceci en utilisant l'ultrason comme méthode d'extraction, a révélé que les rayons solaires ont un effet relativement important sur l'élimination des résidus de ces deux pyréthrinoides et ceci, dans un sol sec par rapport à l'effet de l'arrosage à l'eau à l'abri du soleil. Au bout de 76 jours, les pourcentages de ces deux insecticides sont négligeables (1.79% et 0.63% respectivement), comparés à ceux obtenus dans un sol humide à l'abri du soleil qui sont assez importants (10.08% et 6.38%).
- D'un autre côté dans les deux cas d'étude, nous avons pu identifier six produits de dégradation provenant de la cyperméthrine et quatre issus de la lambda cyhalothrine.

La majeure partie de ces deux pyréthrinoides de synthèse s'est transformée pour donner deux nouveaux produits à savoir, le Oxo, α -hydroxy, 3-phenoxybenzyl- 3-(2,2-dichlorovinyl)- 1, 1- Diméthylcyclopropanecarboxylate (**P-6**) issus de la cyperméthrine et le (**P-7**) (α -acétamide, α -hydroxy, 3-

phenoxybenzyl- 3-(2-chloro- 3, 3,3- Trifluoropropenyl)-2, 2-Diméthylcyclopropanecarboxylate) issus du deuxième pyrethrinoides. Le pourcentage de ces deux produits de dégradation est plus important dans un sol sec et exposé au soleil.

- L'utilisation de la MSPD dans l'extraction des deux pyréthrinoïdes étudiés dans ce travail à partir de la laitue romaine, nous a permis de donner une nouvelle dimension de fractionnement des échantillons.
- L'absence de détection de métabolites à partir de la laitue, semblerait être liée à l'utilisation de notre méthode de purification.

Perspectives :

- Analyse quantitative des différents résidus.
- Analyse chirale des différents résidus et métabolites.
- Approfondir la recherche de métabolites dans les plantes.
- Recherche des produits de dégradation de tous les composés appartenant à la famille des pyrethrinoides de synthèse et ceci dans les trois compartiments sol, eau, plantes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: Zohra Babaamer. 2001. Analyse d'une famille d'herbicides triazines par FT/IR et GC/MS, application à la recherche de polluants organiques dans un puit d'EL-ATTEUF (Ghardaia). Thèse de magister. Université de Ouargla.
- [2]: Keddad. Amina. 2001. Analyse de quelques herbicides triazines par HPLC et CPG, suivi de la photodégradation de l'Atrazine et de la Simazine dans le sol. Mémoire du projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état. USTHB.
- [3]: Hasnaa Barkani. Corinne Emmelin. Mohamed Elazzouzi. Hafida Montacer. Olivier Paisse. Jean Marc Chovelon. 2005. Etude de la dégradation photochimique en phase aqueuse de l'imazethapyr. Influence des acides humiques. Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon.
- [4]: Protéger les plantes c'est aussi protéger les hommes. 1997. La chimie et vous, N°12, deuxième édition.
http://www.essenscia.be/01/MyDocuments/Proteger_les_plantes.pdf
- [5]: Mohamed Ould Sid' Ahmed Ould Kankou. 2004. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Senegal en Mauritanie –Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides. Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Limoges.
- [6]: Michael F.Waxman. 1998. Agrochemical and safety handbook. Eds. Lewis Publishers.
- [7]: K. Mastovska. 2005. Pesticide residues. Food and nutritional analysis, Academic Press. Enc Anal Sci. 251-252
- [8]: [http:// www-mddep-gouv-qc-ca/pesticides-apropos.htm](http://www-mddep-gouv-qc-ca/pesticides-apropos.htm)
- [9]: Vanessa Casas. Maria Liompart. Carmen Garcia-Jares. Rafael Cela. Thierry Dagnac. 2007. Effects of sample pretreatment and storage conditions in the determination of pyrethroids in waters samples by solid –phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry. Anal Bioanal Chem, 387, 1841-1849.

- [10]:** Pierre Taupin. 1995. Insecticides céréales et protéagineux. Institut technique des céréales et des fourrages, 3^{ème} édition. Eds. ITCF(Institut Technique des Céréales et des Fourrages).
- [11]:** Bernard Moreau. Jean Leteinturier. 1997. Protection phytosanitaire légumes et petits fruits, Ctifl (Centre technique interprofessionnel des fruits et légumes).
- [12]:** Marie Thiollet-Scholtus. 2004. Construction d'un indicateur de qualité des eaux de surface vis-à-vis des produits phytosanitaires à l'échelle du bassin versant viticole. Thèse de Doctorat d'Etat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [13]:** Fabrice Marlière. 2000. Mesure des pesticides dans l'atmosphère. Loi sur l'air – Convention 18/99. 79/ INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) DRC- 00- 23449- AIRE- 569a- CD12- FMr.
- [14]:** L. Amalric, N.Baran. R. Jeannot. J.C.Martin. C.Mouvet. 2003. Les mécanismes de transfert des produits phytosanitaires du sol vers les nappes et les méthodes d'analyse des produits phytosanitaires dans les eaux. BRGM/RP-51590-FR
- [15]:** Encyclopédie scientifique en ligne. www.techno-science.net
- [16]:** C. Aguilar. I. Ferrer. F. Borrull. R. M. Marcé. D. Barcelo. 1999. Monitoring of pesticides in river water based on samples previously stored in polymeric cartridges followed by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-diode array detection and confirmation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. Anal Chim Acta, 386, 237-248
- [17]:** H. Chaaieri Oudou. H. C. Bruun Hansen. 2002. Sorption of cypermethrin diastereoisomers to quartz, corundum, goethite and montmorillonite. Intern. J. Environ. Anal. Chem, 82, 529- 544.
- [18]:** Angela Simonelli. Pascale Basilicata. Nadia Miraglia. Loredana Castiglia. Rossella Guadagni. Antonio Acampora. Nicola Sannolo. 2007. Analytical method validation for the evaluation of cutaneous occupational exposure to different chemical classes of pesticides. J. of Chromatogr. B, 860, 26-33.

- [19]: Bernard Mayer-Helm, Ludwig Hofbauer, Jutta Mullaer. 2008. Method development for the determination of selected pesticides on tobacco by high-performance liquid chromatography-electrospray ionisation –tandem mass spectrometry. *Talanta* 74, 1184-1190.
- [20]: Kosta Vassilev. Veska Kambourova. 2006. Pesticides as global environmental pollutants. *Chemicals as International and Accidental Global Environmental Threats*, eds. L. Simeonor et E. Chirila. 173-191.
- [21]: J. Castro, C. Sanchez-Brunete, J. L. Tadeo, 2001. Multiresidue analysis of insecticides in soil by gas chromatography with electron-capture detection and confirmation by gas chromatography-mass spectrometry, *J. of Chromatogr. A*. 918, 371-380.
- [22]: Josette Fournier. 1988. *Chimie des pesticides- Manuel à l'usage des étudiants de chimie et d'agronomie, écoles d'ingénieurs, universités, IUT, STS et des professionnels de l'agriculture*, 351 pages.
- [23]: Michèle Roy. Ph. D. Choisir le bon pesticide- Mode d'action, toxicité et efficacité des insecticides et des acaricides.
<http://www.mapaq.gov.qc.ca/NR/rdonlynes/8EB31024-CE12-44A1-9C86-7E706A627A64/724/choisi>
- [24]: Ruth Barro. Carmen Garcia-Jares. Maria Liompart. Maria Herminia Bollain. Rafael Cela. 2006. Rapid and sensitive determination of pyrethroids indoors using active sampling followed by ultrasound-assisted solvent extraction and gas chromatography. *J. of chromatogr. A*, 1111, 1-10.
- [25]: Mohammed A. Ali and Peter J.Baugh. 2003. Sorption-Desorption studies of six pyrethroids and mirex on soils using GC/MS-NICI. *Intern. J. Environ. Anal. Chem*, 83, 923-933.
- [26]: M. Pansu. M. Dhouibi. M. Pinta.1981. Détermination des traces de pyréthrinoides (bioperméthrine et décaméthrine) dans les substrats biologiques par chromatographie en

phase gazeuse. Analisis, 9, 55- 59.

[27]: Francesc A. Esteve-Turrillas. Agustin Pastor. Miguel de la Guardia. 2005.

Determination of pyrethroid insecticide residues in vegetable oils by using combined solid-phases extraction and tandem mass spectrometry detection. Anal Chim Acta, 553, 50-57.

[28]: www.wikipedia.org

[29]: Barranco Martinez. P. Parrilla Vasquez. M. Martinez Galera. M. D. Gil Garcia. 2006.

Determination of pyrethroid insecticides in vegetables with liquid chromatography using detection by electrospray mass spectrometry. Chromatographia, 63, (nº. 9/10)

[30]: J. Angerer. A. Ritter. 1997. Determination of metabolites of pyrethroids in human urine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. J. of Chromatogr, 695, 217-226.

[31]: Y. C. Ling. I. P.Huang. 1995. Multi-residue matrix solid-phase dispersion method for the determination of six synthetic pyrethroids in vegetables followed by gas chromatography with electron capture detection. J. of Chromatogr. A. 695, 75-82.

[32]: M. Yasin. P.J.Baugh. G.A. Bonwick. D.H. Davies. P.Hancock. M.Leinoudi. 1996.

Analytical method development for the determination of synthetic pyrethroid insecticides in soil by gas chromatography-mass spectrometry operated in negative – ion chemical-ionization mode. J. of Chromatogr. A. 754, 235-243.

[33]: M. J. Wolansky. J. A. Harril. 2007. Neurobehavioral toxicology of pyrethroid insecticides in adult animals: A critical review. Neurotoxicol. Teratol, 24.

[34]: Agritox. Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques.

<http://www.dive.afssa.fr/agritox/php/fiches.php>

[35]: K.Suresh Kumar. B.Lokanath Swaroop. K.Suvaradhan. D.Rekha. B.Jayaraj.

P.Chiranjeevi. 2006. Facile and sensitive spectrophotometric determination of synthetic

pyrethroids in their formulations, water and grain samples. *Environ Monit Assess*, 122, 1-8

- [36]: H. Choi. J.K. Moon. K.H.Liu. H.W.Park. Y.B.Ihm. B.S. Park. J.H.Kim. 2005. Risk assessment of human exposure to cypermethrin during treatment of mandarin fields. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 50, 437-442.
- [37]: J. Beltran. A. Peruga. E. Pitarch. F.J. Lopez. 2003. Application of solid-phase microextraction for the determination of pyrethroid residues in vegetable samples by GC/MS. *Anal Bional Chem*, 376, 502-511.
- [38]: H. Lutnicka. T-Bogacka. L. Wolska. 1998. Degradation of pyrethroids in an aquatic ecosystem model. *Wat Res*, 33, 3441-3446.
- [39]: Manuel Arias-Estevez. Eugenio Lopez-Periago. Elena Martinez-Carballo. Jesus Simal-Gandara. Juan-Carlos Mejuto. Luis Garcia-Rio. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agr Ecosyst Environ*, 123, 247-260.
- [40]: Tianwen Chen. Guonan Chen. 2007. Identification and quantitation of pyrethroid pesticide residues in vegetables by solid –phase extraction and liquid chromatography/electrospray ionization ion trap mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 21, 1848-1854
- [41]: P. Arpino. A. Prévôt. J. Serpinet. J. Tranchant. A. Vergnol. P. Witier. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse (4^{ème} édition). Masson, paris, 1995. 699 pages.
- [42]: D. Barranco Martinez, P. Parrilla Vazquez, M. Martinez Galera, M. D. Gil Garcia. 2006. Determination of pyrethroid insecticides in vegetables with liquid chromatography using detection by electrospray mass spectrometry. *Chromatographia*, 63, may (N°.9/10).
- [43]: F. A.Esteve-Turrillas. C. S. Aman. A. Pastor. M. de la Guardia. 2004. Microwave-assisted extraction of pyrethroid insecticides from soil. *Anal Chim Acta*, 522, 73-78.

- [44]: Renata Hukova. Eva Matisova. Michal Kirchner. 2008. Fast GC-MS pesticide multiresidue analysis of apples. *Chromatographia*. 68, 49- 55.
- [45]: Edmond De Hoffman. Jean Charrette. Vincent Stroobant. *Spectrométrie de masse* (2^{ème} édition). Dunod, Paris, 1999.
- [46]: Emilia Constantin. Piero Traldi. Donata Favretto. André Schnell. *Spectrométrie de masse, principes et applications* (2^{ème} édition). Technique et Documentation, 1996.
- [47]: Zerarka Tahar-Chérif. 1994. *Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques*. OPU.
- [48]: Marvin McMaster. Christopher McMaster. *GC/MS, a practical user's guide*. Wiley- VCH. 1998.
- [49]: Z. Y. Li. Z. C. Zhang. L. Zhang. L. Leng, 2008. Stereo and Enantioselective degradation of β -cypermethrin and β -cyfluthrin in soil., *Bull Environ Contam Toxicol* 80, 335-339.
- [50]: Environmental criteria, cypermethrine. 2008.
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc82.htm>. 14 sur 175
- [51]: Environmental criteria, lambda-cyhalothrin. 2008.
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc97.htm>. 9 sur 109
- [52]: Heng Jin. G.R.B. Webster, 1998. GC-ECD determination of cypermethrin and its major metabolites in soil, elm bark and litter. *Fresen J Anal Chem*, 360, 573-579.
- [53]: Xiao-zhi Gu, Gang-ya Zhang, Li Chen, Rong-ling Dai, Yuan-chun Yu, 2008.
Persistence and dissipation of synthetic pyrethroid pesticides in soils from the Yangtze River Delta area. *Environ Geochem Health*. 30, 67-77.
- [54]: Liu Ting-feng, Sun Cheng, Ta Na, Hong Jun, Yang Shao-gui, Chen Chuan-xiang, 2007.
Effect of copper on the degradation of pesticides cypermethrin and cyhalothrin. *Journal of Environmental Sciences*. 19, 1235-1238.

- [55]:** Alicia Chaves, Damian Shea, David Danehower. 2008. Analysis of chlorothalonil and degradation products in soil and water by GC/MS and LC/MS. *Chemosphere* 71, 629- 638.
- [56]:** M. Carmen, Hernandez-Soriano, Aranzazu Pena, M. Dolores Mingorance, 2007. Response surface methodology for the microwave-assisted extraction of insecticides from soil samples. *Anal Bioanal Chem.* 389, 619- 630.
- [57]:** Jean Rodier, 1996. L'analyse de l'eau, eaux résiduaires. 8^{ème} édition. Eds. Jean- Marc Quilbé.
- [58]:** Angelika Beyer. Marek Biziuk. 2008. Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food. *Food Chem*, 108, 669- 680.
- [59]:** C. Lesueur. M. Garther. A. Mentler. M. Fuerhacker. 2007. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry. *Talanta*, 10.
- [60]:** Jaime Villaverde. Alain Hilderbrandt. Elena Martinez. Silvia Lacorte. Esmeralda Morillo. Celia Maqueda. Paula Viana. Damia Barcelo. 2008. Priority pesticides and their degradation products in river sediments from Portugal. *Sci. Total Environ.* 390, 507-513.
- [61]:** T. Schmeck. B.W. Wenclawiak. 2005. Sediment matrix induced response enhancement in the gas chromatographic-mass spectrometric quantification of insecticides in four different solvent extracts from ultrasonic and soxhlet extraction. *Chromatographia*, 62, 159-165.
- [62]:** Noboru Motohachi. Hideo Nagashima. Cyril Parkanyi. Bhattiprolu Subrahmanyam. Guo-Wen Zhang. 1996. Official multiresidue methods of pesticide analysis in vegetables, fruits and soil. *J. of Chromatogr. A*, 754, 333- 346.
- [63]:** M. Fernandez-Alvarez, L. Sanchez-Prado, M. Lores, M. Liompart, C. Garcia-Jares, R. Cela, 2007. Alternative sample preparation method for photochemical studies based on solid

phase microextraction : Synthetic pyrethroid photochemistry, J. of Chromatogr. A, 1152,156-167

- [64]:** Rosa M. Gonzalez- Rodriguez. Raquel Rial- Otero. Beatriz Cancho- Grande. Jesus Simal- Gandara. 2008. Occurrence of fungicide and insecticide residues in trade samples of leafy vegetables. Food Chem, 107, 1342- 1347.
- [65]:** J. L. Martinez Vidal. F.J. Arrebola. M. Mateu-Sanchez. 2002. Application to routine analysis of a method to determine multiclass pesticide residues in fresh vegetables by gas chromatography/ tandem mass spectrometry. Rapid Commun Mass Spectrom, 16,1106-1115.
- [66]:** Tomas Cajka. Jana Hajslova. Ondrej Lacina. Katerina Mastovska. Steven J. Lehotary. 2008. Rapid analysis of multiple pesticide residues in fruit-based baby food using programmed temperature vaporiser injection-low-pressure gas chromatography-high-resolution time-of-flight mass spectrometry. J. of Chromatogr. A, 281-294.
- [67]:** Alain Fraval. d'Evelyne Fèvre. Remi Coutin. Claire Minost. Valérie Laporte. Encyclopédie des ravageurs européens. Institut national d'agronomie (INRA).
<http://www.inra.fr/hyppz/pa.htm>
- [68]:** <http://www.syngenta.ma/fiches-techniques/karate.pdf>.
- [69]:** Jozef Tekel. Tatiana Hudecova. Katerina Peknicova. 2001. Isolation and purification techniques for pesticide residue analyses in samples of plant or animal origin. Eur Food Technol. 213, 250-258.
- [70]:** P. C. Abhilash. Sarah Jamil. Nandita Singh. 2007. Matrix solid-phase extraction versus solid-phase extraction in the analysis of combined residues of hexachlorocyclohexane isomers in plant matrices. J. of Chromatogr. A, 1176, 43-47.
- [71]:** Steven A. Baker. 2000. Matrix solid-phase dispersion. J. of Chromatogr, 885,115-127.

ANNEXE

a) Préparation du sol :

Le sol utilisé dans cette étude a été collecté à une profondeur de 20cm de la couche supérieure d'un terrain se trouvant à l'Université des Sciences et de la Technologie, Houari Boumediène (USTHB), à proximité de la Faculté de Génie des Procédés et Génie Mécaniques. Il a été laissé à l'air libre dans le laboratoire, pendant 24 heures, légèrement broyé et tamisé à travers un tamis (850 μm , ASTM E 11-70). [53]

b) Mesure du pH du sol :

Un paramètre très important dans l'étude de la dégradation des pesticides dans le sol a été mesuré, il s'agit du pH du sol. Dans un bécher de 100ml, nous avons introduit 20g de sol séché, avec 50ml d'eau distillée. Après agitation pendant 2mn sur un agitateur magnétique et décantation pendant 30mn, nous avons procédé à la mesure du pH de la partie surnageante [57]. Nous avons alors, obtenu un pH équivalent à 7,41.