



UNIVERSITE IBN ZOHR  
ECOLE NATIONALE DES SCIENCES APPLIQUEES  
AGADIR



N° d'ordre : **DR 08/2010**

## THÈSE

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

**Docteur en Sciences**

UFR : Energie et Environnement

Spécialité : **Environnement**

### ETUDE DE LA PERSISTANCE DE QUELQUES PESTICIDES DANS LA CULTURE DE L'HARICOT VERT DANS LA REGION DE SOUSS MASSA.

Par :

**LHOUCINE BAZZI**

Titulaire d'un DESA,

Spécialité : **Géo-Physico-Toxico-Chimie des Systèmes Naturels.**

Soutenue le, Samedi 16 octobre 2010 devant la commission d'examen :

<b>T. MADIOUNI</b>	<i>Pr. Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir</i>	<i>(Président)</i>
<b>M. ZAAFRANI</b>	<i>Pr. Habilité Faculté des Sciences d'Agadir</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<b>A. AIT OUBAHOU</b>	<i>Pr. IAV Hassan II Complexe Horticole Ait Melloul.</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<b>M. EI M'RABET</b>	<i>Pr. IAV Hassan II Rabat</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<b>B. HAMMOUTI</b>	<i>Pr. Faculté des Sciences d'Oujda</i>	<i>(Examineur)</i>
<b>A. ALBOURINE</b>	<i>Pr. Faculté des Sciences d'Agadir</i>	<i>(Examineur)</i>
<b>R. SALGHI</b>	<i>Pr. Habilité, Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir</i>	<i>(Directeur de thèse)</i>
<b>A. HORMATALLAH</b>	<i>Pr. IAV Hassan II Complexe Horticole Ait Melloul.</i>	<i>(Co-Directeur)</i>
<b>M. ZOUGAGH</b>	<i>D., Chercheur à l'Université de Castilla La Mancha Espagne</i>	<i>(Membre invité)</i>

Année universitaire 2009-2010

*« Apprends, au nom de celui qui t'a créé ! »*

XCVI-1

*« L'expérience ne se trompe jamais, ce sont nos jugements  
qui se trompent »*

Léonard de Vinci

A la mémoire de ma regretté mère.

## REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir au Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Energie et de l'Environnement en collaboration avec l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II Complexe Horticole d'Ait Melloul au Laboratoire des Pesticides. Mes remerciements s'adressent à mes directeurs de thèse, Monsieur **Rachid SALGHI**, Professeur Habilité à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir et Monsieur **Abderrahim HORMATALLAH**, Professeur à l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II Complexe Horticole d'Ait Melloul pour ces 3 années de collaboration. Merci de m'avoir laissé « m'éclater » dans la recherche.

Je remercie Monsieur le professeur **Ahmed MIR**, Directeur fondateur de l'ENSA d'Agadir et Responsable de l'UFR Energie et Environnement pour son aide efficace à la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici toutes les expressions de mes respects.

Par ailleurs je remercie Docteur **Mohamed ZOUGARGH**, Chercheur à l'Université Castilla La Mancha pour sa fructueuse collaboration le long de ce travail et son aide inconditionnelle qu'il m'a toujours témoigné ainsi que sa sympathie.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier vivement Madame **Touria MEDIOUNI**, Professeur à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Qu'elle soit assurée de ma profonde reconnaissance et de mes vifs remerciements.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait le Professeur **Mohamadine EL M'RABET** de l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II Rabat et le Professeur Madame **Mina ZAAFARNI** de la Faculté des Sciences d'Agadir en étant les rapporteurs de ce travail. Qu'ils veuillent bien trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude pour les précieux commentaires qu'ils m'ont apportés.

Je suis également très honoré que les Professeurs **Belkheir HAMMOUTI** de la Faculté des Sciences d'Oujda, et **Abdallah ALBOURINE** de la Faculté des Sciences d'Agadir aient bien voulu examiner ce travail. Je leur suis particulièrement reconnaissant pour les nombreuses et pertinentes remarques qu'ils m'ont faites.

Je souhaite remercier spécialement le Directeur des laboratoires de l'EACCE Monsieur le Docteur **Ei Alami ZINE** pour son aide technique plus que précieuse et pour son motivation à maintenir une bonne ambiance de travail.

Je voudrais à cette occasion remercier Monsieur **Ahmed MAJIDI**, directeur de la Société Modern Trad Center pour son support technique et la mise à disposition de la zone d'essai.

Un grand merci à mon frère **Lahcen BAZZI**, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir, pour m'avoir initié à la recherche par son aide scientifique et l'amitié qu'il m'a accordée.

J'adresse mes vifs remerciements aux producteurs, aux ingénieurs et aux techniciens pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté durant les enquêtes.

Je voudrais également exprimer toutes mes reconnaissances à tout le personnel de la direction des laboratoires de l'Etablissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations et en particulier à Messieurs Abdellah **LEMERHYERATTE** et Youssef **WIRTI**.

Je voudrais finir en remerciant toute ma famille que je n'oublie jamais pour m'avoir toujours soutenue pendant toutes ces trois années.

Enfin, que tous ceux que je n'ai pas cités, non par ingratitude, mais par oubli, trouvent ici le témoignage de mes plus vifs remerciements.

## RESUME

Le présent travail a pour objectif la gestion et contrôle des résidus des pesticides dans la culture de l'haricot vert de la région de Souss Massa et étude de la persistance.

La première partie de ce travail est consacré à la réalisation des enquêtes auprès des agriculteurs de vingt exploitations agricoles et quatre pépinières de la région de Souss-Massa dans le but de diagnostiquer la gestion des pesticides utilisés en culture d'haricot vert sous serre. Les résultats montrent qu'il a une prise de conscience des questions qui se rapportent à la santé des consommateurs et à la protection de l'environnement. 89% des exploitations préconisent une désinfection du sol avant la mise en place de la culture. Les insecticides représentent 52% du total des pesticides employés contre 42% pour les fongicides et 6% pour les acaricides.

Les principales techniques d'analyse utilisées pour la réalisation de ce travail sont la chromatographie en phase gazeuse à détecteur  $\mu$ ECD, la chromatographie en phase liquide à détecteur fluorimétrique et UV visible pour l'analyse de carbendazime et le spectrophotomètre UV Visible pour l'analyse des dithiocarbamates. Les conditions chromatographiques, les méthodes d'extraction et de purification des pesticides ont été bien décrites dans cette deuxième partie de ce travail. Les résultats relatifs au programme de surveillance des résidus des pesticides sur haricot durant la campagne 2007-2008 dans la région de Souss Massa montrent que sur 215 échantillons d'haricot vert analysés, il y a présence de l'endosulfan (24%), de dithiocarbamate (19%), de cyperméthrine (12%), de bifenthrine (12%). Cette étude a montré que les non conformités sont enregistrées par la présence de l'endosulfan, de deltaméthrine, de cyperméthrine et les dithiocarbamates et trois anomalies détectées sur l'haricot vert sont dues à la présence des DTC avec un pourcentage de 38 % par rapport à la totalité des non conformités. Les concentrations des résidus moyens de mancozèbe et de mefenoxam au cours de l'expérience après les trois traitements, ont été inférieures au LMR. La dégradation des deux fongicides Dithane M45 et le Ridomil WG68 dans l'haricot vert sont régies par une cinétique du premier ordre.

L'analyse des résidus des pesticides sur l'haricot durant la campagne 2008-2009 et l'étude de la persistance de bifenthrine, lambda-cyhalothrine et carbendazime dans la région de Souss-Massa sont traitée dans la dernière partie. Les résultats obtenus révèlent que sur 245 échantillons d'haricot vert il y a présence de l'endosulfan (23%), de dithiocarbamate (18%), de bifenthrine (11%), de lambda-cyhalothrine (9%), de carbènedazime (8%) et de cyperméthrine (7%). Quatre anomalies ont été détectées sur l'haricot vert sont dues à la présence de bifenthrine et cyhalothrine, carbènedazime et l'endosulfan par rapport à la totalité des non conformités détectées. La persistance de bifenthrine, de lambda-cyhalothrine, de carbènedazime est régit par une cinétique d'ordre 1. Les pesticides étudiés a usage agricole tels que BISECT, WARRIOR 10 CS et SAAF requièrent le respect des doses appliquées sur haricot vert et le délai avant récolte (DAR) afin de garantir la sécurité du consommateur.

**Mots clés :** Analyse, Résidus des pesticides, Haricot vert, Persistance.

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	14
------------------------------	----

<b>Chapitre I</b>	
<b>Etude bibliographique sur l'analyse des résidus des pesticides dans les fruits et légumes</b>	
I. Généralités sur les pesticides	17
I-1 Développement historique et classification des pesticides	17
I-2 Importance de l'utilisation des pesticides en agriculture	20
I-3 Toxicité des pesticides	21
I-4 Résidus des pesticides dans l'environnement	22
I-5 Résidus des pesticides dans les denrées alimentaires	25
I-5-1 Formation des résidus en production végétale	27
I-5-1-1 Nature de la molécule	27
I-5-1-2 Composants climatiques	28
I-5-1-3 Matériel biologique	28
I-5-1-4 Condition d'emploi	29
I-5-2 Incidence des traitements de conservation	30
I-5-3 Incidence de la préparation culinaire sur les résidus de pesticides	31
I-5-3-1 Lavage, épluchage et chauffage	31
II Analyse des résidus de pesticides dans les denrées alimentaires d'origine végétale	32
II-1 Préparation de l'échantillon	32
II-2 Extraction	32
II-3 Purification	34
II-4 Analyse qualitative et quantitative	34
II-4-1 Chromatographie en Phase Gazeuse	34
II-4-2 Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance	34
II-4-3 Couplage des techniques chromatographiques avec la spectrométrie de masse	35
Conclusion	35

<b>Chapitre II</b>	
<b>Réglementation des résidus des pesticides</b>	
I- Réglementation selon le Codex Alimentarius	36
II- Réglementation Européenne	37
II-1 Etablissement des limites maximales pour les résidus de pesticides.	38
II-2 Efforts de l'Union Européenne pour réduire l'usage des pesticides	39
III Réglementation Canadienne	40
IV Réglementation Américaine	41
V Réglementation Marocaine	42
VI Elaboration des limites maximales des résidus	43
VI -1 Dose Sans Effet et Dose Journalière Admissible	43
VI-2 Dose Journalière Tolérable Provisoire et Dose Journalière Admissible Temporaire	43
VI-3 Limite Maximale des Résidus Toxicologique	44
Conclusion	44

<b>Chapitre III</b>	
<b>Gestion des pesticides selon les référentiels et les standards de qualité</b>	
I- Code de gestion de la FAO	45

I-1 Transport des pesticides	45
I-2 Stockage des pesticides	46
I-3 Gestion des déchets	47
I-4 Protection personnelle	49
I-5 Destruction de l'excès de bouillie	50
II Gestion des pesticides en Europe	51
II-1 Transport des pesticides et de la bouillie	51
II-2 Stockage des pesticides	52
II-3 Gestion des fonds des cuves et le lavage du pulvérisateur	54
II- 4 Gestion des déchets et des emballages	55
II-4-1 Emballages Vides des Produits Phytosanitaires	55
III - Gestion des pesticides au Canada	56
III-1 Stockage des pesticides	56
III-2 Gestion des emballages vides des pesticides	57
III-3 Devenir des reliquats de bouillie de pulvérisation	58
III-4 Gestion des pesticides périmés	58
IV- Gestion des pesticides selon les référentiels et les standards de qualité	59
IV-1 Traçabilité et stockage des pesticides	60
IV-2 Emballages vides des produits phytosanitaires	61
IV-3 Equipement de protection et analyse des résidus des pesticides.	61

<b>Chapitre IV</b>	
<b>Gestion des pesticides en culture sous serre de l'haricot vert dans quelques exploitations dans la région du Souss-Massa</b>	
I - Caractéristiques de la plante	62
I-1 Botanique	62
I-2 Morphologie de la plante	62
I-2-1 Plante et système racinaire	62
I-2-2 Tige et fleur	63
I-2-3 Gousses et graines	63
II - Stades phénologiques de la plante	64
III Exigences pédoclimatiques	64
III-1 Température	65
III-2 Humidité relative, lumière, vent et besoins hydriques	66
IV Matériel et méthodes	66
IV-1 Choix de la zone d'étude	67
IV-2 Déroulement de l'enquête et échantillonnage	67
IV-3 Fiche et dépouillement d'enquête	67
IV-4 Traitement du sol	68
V- Résultats et discussions	69
V-1 Conduite et entretien de la culture	69
V-1-1 Pépinière	69
V-1-2 Entretien	70
V-2 Plantation	74
V-2-1 Remplacement des manquants, désherbage et aération	74
V-2-2 Chaulage, palissage, effeuillage et fertigation	74
V-3 Protection phytosanitaire	77
Conclusion	82

<b>Chapitre V</b>	
<b>Programme de surveillance des résidus des pesticides sur haricot durant la campagne 2007-2008. Etude cinétique de la dégradation des dithiocarbamates</b>	
I) Matériels et méthodes expérimentales	85
A) Cas des pesticides	85
I-A-1 Méthode d'extraction et de purification des pesticides sur haricot.	85
I-A-1-1 Extraction liquide-liquide	85
I-A-1-2 Purification	86
I-A-2 Standards analytiques, réactifs et solvants	86
I-A -3 Appareillage	86
I-A-4 Conditions chromatographiques	87
B) Cas des dithiocarbamates	88
I-B-1 Dosage des dithiocarbamates par la méthode colorimétrique	88
I-B-1-1 Principe de la méthode d'analyse	88
I-B-1-2 Appareillage et réactifs	89
I-B-1-3 Mode opératoire	90
II- Résultats et discussions	91
II- 1 Performance de la méthode analytique	91
II-2 Analyse des résidus des pesticides sur haricot durant la campagne 2007-2008.	94
II-3 Etude de la persistance de mancozèbe et mfenoxame sur haricot vert.	96
II- 3-1 Zone d'étude.	98
III-3-2 Traitement et échantillonnage	98
III-3-3 Réalisation de contrôle Qualité interne	100
III-3-4 Dissipation de mancozèbe (A) et de mancozèbe avec méfenoxam (B)	101
Conclusion	105

<b>Chapitre VI</b>	
<b>Analyse des résidus des pesticides sur haricot durant la campagne 2008-2009. Etude de la persistance de bifenthrine, lambda-cyhalothrine et carbendazime.</b>	
I) Matériel et méthodes	107
I-1 Méthode d'extraction et de purification des pesticides sur haricot.	107
I-1-1 Méthode d'extraction de carbendazime	107
I-1-2 Condition chromatographique de carbendazime	108
I-2 Prélèvements des échantillons	108
II- Résultats et discussions	108
II- 1 Validation et performance de la méthode d'analyse de carbendazime.	108
II-2 Monitoring des résidus des pesticides sur haricot vert durant 2008-2009	110
II-3 Etude de la persistance des résidus de bifenthrine, lambda cyhalothrine et carbendazime sur haricot vert.	112
II-3-1 Propriétés physico-chimiques des pesticides étudiées	112
II-3-2 Conditions des essais	114
II-3-4 Dégradation de bifenthrine dans l'haricot vert	117
II-3-4 Dégradation de lambda-cyhalothrine dans l'haricot vert	119
II-3-5 Dégradation du fongicide carbènedazime dans l'haricot vert	122
Conclusion	124
Conclusion générale et perspectives	126

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> : Distribution des pesticides en groupes et en fonction de leur toxicité	22
<b>Tableau 2</b> : Demi-vie des insecticides sur l'orange et le citron.	29
<b>Tableau 3</b> : Classification des produits selon les phrases des risques.	54
<b>Tableau 4</b> : Gestion des effluents phytosanitaires	55
<b>Tableau 5</b> : Température minimale, optimale et létale de l'haricot.	64
<b>Tableau 6</b> : Température optimale pour la germination de l'haricot.	64
<b>Tableau 7</b> : Temps de germination en fonction de la température.	64
<b>Tableau 8</b> : Influence de la sécheresse sur la production de l'haricot aux différents stades végétatifs.	66
<b>Tableau 9</b> : Superficie, production et exportation de l'haricot de la région du Souss-Massa.	66
<b>Tableau 10</b> : Répartition des exploitations et des pépinières enquêtées.	67
<b>Tableau 11</b> : Importance des produits utilisés dans la région de Souss pour la désinfection du sol.	68
<b>Tableau 12</b> : Propriétés biologiques des fumigants.	69
<b>Tableau 13</b> : Liste des pesticides utilisés en pépinière en culture sous serre de l'haricot vert dans quelques exploitations dans la région du Souss-Massa.	72
<b>Tableau 14</b> : Programme de fertigation d'une exploitation sous serre de l'haricot vert dans la région de Souss Massa.	74
<b>Tableau 15</b> : Liste des produits phytosanitaires utilisés pour la protection de la culture de l'haricot vert sous serre.	78
<b>Tableau 16</b> : Ordre de la séquence d'injection des solutions standard et des échantillons.	88
<b>Tableau 17</b> : Paramètres de performance de la méthode analytique utilisée.	92
<b>Tableau 18</b> : Limites Maximales des résidus des pesticides dans l'haricot vert et fourchette de détection.	96
<b>Tableau 19</b> : Propriétés physico-chimiques du mancozèbe.	97
<b>Tableau 20</b> : Propriétés physico-chimiques du Mancozèbe.	98
<b>Tableau 21</b> : Période de traitement et d'échantillonnage de Dithane M 45.	99
<b>Tableau 22</b> : Période de traitement et d'échantillonnage de Ridomil GW68.	100
<b>Tableau 23</b> : Doses d'emploi de Dithane et Ridomil utilisées dans l'essai.	100
<b>Tableau 24</b> : Paramètres cinétiques de la dégradation de Mancozèbe et (Mancozèbe + Méfenoxame).	105
<b>Tableau 25</b> : Limites Maximales des résidus des pesticides dans l'haricot vert et fourchette de détection.	112
<b>Tableau 26</b> : Dose des produits de traitement.	115

<b>Tableau 27</b> : Les jours de traitements et d'échantillonnage	116
<b>Tableau 28</b> : Teneur des résidus de bifenthrine sur l'haricot vert durant les deux périodes d'essai en fonction d temps.	117
<b>Tableau 29</b> : Constantes de vitesse de dégradation de bifenthrine et temps de demi-vie durant les deux périodes.	118
<b>Tableau 30</b> : Résidus de lambda-cyhalothrine, déterminés dans les échantillons de l'haricot vert après l'application du traitement II.	120
<b>Tableau 31</b> : Constantes de vitesse de dégradation de lambda-cyhalothrine et temps de demi-vie durant les deux périodes.	121
<b>Tableau 32</b> : Résidus de carbendazime, déterminés dans les échantillons de l'haricot vert analysés après l'application du traitement III.	123

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b> : Représentation schématique des interactions entre les pesticides et les écosystèmes.	25
<b>Figure 2</b> : Hiérarchie de gestion des déchets	47
<b>Figure 3</b> : Importance des groupes des pesticides au stade pépinière.	73
<b>Figure 4</b> : Importance des familles insecticides au stade pépinière.	73
<b>Figure 5</b> : Importance des familles fongicides utilisées en pépinière.	73
<b>Figure 6</b> : Importance des groupes des pesticides utilisés en pleine végétation	80
<b>Figure 7</b> : Importances des familles chimiques fongicides utilisées en pleine végétation	80
<b>Figure 8</b> : Importance des fongicides en pleine végétation en fonction de la cible	80
<b>Figure 9</b> : Importance des familles chimiques insecticides en pleine végétation	81
<b>Figure 10</b> : Importance des insecticides en pleine végétation en fonction de la cible	81
<b>Figure 11</b> : Préparation de l'haricot vert pour l'analyse des dithiocarbamates.	90
<b>Figure 12</b> : Montage de distillation et de décomposition des dithiocarbamates	90
<b>Figure 13</b> : Courbe d'étalonnage de CS2	93
<b>Figure 14</b> : Courbe d'étalonnage de bifenthrine.	93
<b>Figure 15</b> : Fréquence de type des pesticides détectés sur l'haricot vert durant la campagne 2007- 2008.	95
<b>Figure 16</b> : Carte de contrôle qualité interne de CS2	101
<b>Figure 17</b> : Dissipation de résidus de mancozèbe (A) et de méfenoxam (b) sur haricot vert après le premier traitement (I), le deuxième traitement (II) et le troisième traitement (III).	102
<b>Figure 18</b> : Cinétique de dégradation des 2 fongicides en fonction du temps. Partie A: Dithane M45 Partie B : Ridomil WG68.	104
<b>Figure 19</b> : Chromatogramme témoin de l'haricot vert et chromatogramme de carbendazime.	109
<b>Figure 20</b> : Courbe d'étalonnage de carbendazime.	110
<b>Figure 21</b> : Fréquence des pesticides détectée sur l'haricot vert durant la campagne 2008-2009	111
<b>Figure 22</b> : Structure moléculaire de bifenthrine.	113
<b>Figure 23</b> : Structure chimique de Lambda cyhalothrine.	113
<b>Figure 24</b> : Structure chimique de carbendazime.	114
<b>Figure 25</b> : Evolution des résidus de bifenthrine sur haricot vert durant les deux périodes en fonction de temps.	118
<b>Figure 26</b> : Cinétique de dégradation de bifenthrine dans les deux périodes.	119
<b>Figure 27</b> : Evolution de la concentration de lambda-cyhalothrine sur haricot vert durant les deux périodes en fonction d temps.	121
<b>Figure 28</b> : Cinétique de dégradation de lambda-cyhalothrine dans les deux périodes.	122
<b>Figure 29</b> : Evolution de dégradation de pesticide carbendazime	124

## LISTE DES ABREVIATIONS

**DDT** : Dichloro Diphényle Trichlorométhane.  
**DGCCRF** : Direction Générale de la Concurrence et de la Répression des Fraudes.  
**FAO** : Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture.  
**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé.  
**HCH** : Hexa Chloro Cyclohexane  
**DPVCTRF** : Direction de la Protection des Végétaux, des Contrôles Techniques et de la Répression des Fraudes.  
**DL<sub>50</sub>** : Dose Létale moyenne  
**EPN** : Ethyl-P-Nitrophenylthionobenzenephosphonate  
**JMPR** : Réunion Conjointe d'experts sur les Résidus de Pesticides  
**CAA** : Commission du Codex Alimentarius  
**CCPR** : Comité Codex sur les Résidus de Pesticides  
**LMRs** : Limites Maximales de Résidus  
**BPA** : Bons Pratiques Agricoles  
**SFE** : Extraction de fluide Supercritique  
**SPE** : Extraction en Phase Solide  
**SPME** : Micro-extraction en Phase Solide  
**MAE** : l'Extraction Assistée par Micro-ondes  
**GPC** : Chromatographie à Perméation de Gel  
**EPS** : Extraction en Phase Solide  
**CPG** : Chromatographie en phase gazeuse.  
**NPD** : Détecteur Azote Phosphore  
**FPD**: Détecteur de Photomètre de Flamme.  
**ECD** : Détecteur à Capture d'Electrons  
**FID** : Détecteur à Ionisation de Flamme  
**HPLC** : Chromatographie en phase liquide à haute performance  
**UV** : détecteur UV visible  
**DAD** : Détecteur à Barrette Diode  
**FLD** : Détecteur de fluorescence  
**GATT** : Accord général sur les tarifs douaniers et le commerce  
**OMC** : Organisation Mondiale du Commerce  
**AESA** : Autorité Européenne de Sécurité des Aliments.  
**LPA** : La Loi sur les Produits Antiparasitaires.  
**RPA** : Règlement sur les Produits Antiparasitaires.  
**ARLA** : Agence de Réglementation de la Lutte Antiparasitaire.  
**EPA**: Environmental Protection Agency.  
**FSIS**: The Food Safety Inspection Service.  
**FDA** : Food and Drug Administration.  
**DSE** : Dose Sans Effet

**DJA** : Dose Journalière Acceptable  
**DJTP** : Dose Journalière Tolérable Provisoire.  
**DJAT** : Dose Journalière Admissible Temporaire.  
**IPM** : Lutte intégrée contre les nuisibles  
**EPP** : Equipement de Protection du Personnel  
**ECPA** : European Crop Protection Association.  
**ADR** : Accord Européen relatif au transport des matières Dangereuses par la Route.  
**EPI** : Equipements Individuels de Protection.  
**PPNU** : Produits Phytosanitaires Non Utilisables.  
**IPC** : Institut pour la Protection des Cultures.  
**EurepGAP** : Euro-Retailer Produce Working Group - Good Agricultural Practice.  
**BRC**: British Retail Consortium.  
**EVPP** : Emballages Vides des Produits Phytosanitaires  
**PPNU** : Produits Phytosanitaires Non Utilisables.  
**Etp** : Evapotranspiration potentielle.  
**CS<sub>2</sub>** : Disulfure de Carbone.  
**DTC** : Dithiocabamates.  
**ELL** : Extraction Liquide Liquide  
**EBDC** : Ethylène Bis Dithiocarbamates.  
**CQI** : Contrôle Qualité Interne.

## INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des produits chimiques, en particulier les pesticides, est considérée dans l'agriculture moderne comme moyen indispensable pour lutter contre les ravageurs. Il existe principalement trois catégories de pesticides à savoir : les herbicides, pour lutter contre les plantes adventices nuisibles, les fongicides pour lutter contre les champignons et les insecticides pour lutter contre les insectes. On trouve également des produits ayant une action sur les rongeurs (rodenticides) et les escargots (molluscicides) entre autres.

Au XIXe et au début du XXe siècle, ces produits étaient essentiellement inorganiques, tel que le sulfate de cuivre, les sels arsenicaux et les huiles minérales. Leur toxicité pouvait être très élevée tant pour les organismes visés que pour l'homme. Après la deuxième guerre mondiale, sont apparus les pesticides organiques tels que le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) qui est un insecticide organochloré qui allait devenir célèbre, tant par son efficacité que par sa toxicité et sa persistance environnementale. L'emploi des pesticides organiques s'est constamment accru au début des années 1990. Parmi ces pesticides, les herbicides sont les plus vendus avec 59% du marché suivi des insecticides 16% et des fongicides 10%. En terme de groupe chimique, ce sont les carbamates qui sont les plus commercialisés à raison de 14% du marché internationale. Plus l'agriculture est intensive, plus elle utilise les pesticides. En France, les 14,3 millions hectares de forêts et les 18 millions hectares de productions végétales diverses à savoir les céréales, betteraves, pommes de terre consomment 90% des pesticides commercialisés chaque année ; ce qui représente plus de 53 500 tonnes en 2004. La France est le premier pays consommateur de ces produits de l'Union Européenne et le troisième au niveau mondial après les USA et le Japon. Le marché

européen étant le deuxième au niveau mondial avec 76 100 tonnes de matières actives commercialisées en 2004. Au Maroc la région de Souss-Massa constitue une zone pilote de la production et de l'exportation des produits maraîchers. L'haricot vert destiné à l'exportation provient exclusivement des cultures sous serres avec un pourcentage de 45%.

Toutefois, selon la Direction Générale de la Protection des Consommateurs de la Commission Européenne, 95% des échantillons testés ne dépassent pas la limite maximale autorisée par l'UE. Les analyses effectuées par la Direction Générale de Concurrence et de la consommation des Répressions de France (DGCCRF) ont révélé que 53% des fruits, légumes et céréales consommés en France en 2002 contiennent des résidus de pesticides, dont 9% sont non-conforme.

La culture de l'haricot vert sous serre est parmi les spéculations les plus consommatrices des pesticides. Les dépenses phytosanitaires peuvent représenter jusqu'à 20% du coût total de production qui pourrait engendrer une accumulation de résidus dans les fruits de l'haricot vert, sachant que les pays importateurs de l'UE de la denrée marocaine deviennent de plus en plus exigeants en matière de résidus des pesticides.

La nature écotoxicologique des matières actives utilisées, l'assurance et le contrôle de qualité dictées par les référentiels standards (Global GAP, Nature's choice,..) et le durcissement de la réglementation en vigueur nous pousse à réfléchir à une bonne gestion des pesticides, à contrôler et surveiller les résidus des pesticides dans les fruits.

Dans le présent travail, nous nous proposons de faire tout d'abord une enquête sur l'utilisation des pesticides auprès des agriculteurs de la région du Souss-Massa. Il s'agit d'un questionnaire qui vise à diagnostiquer la gestion des pesticides utilisés en

culture de l'haricot vert. En suite, nous procéderons à mener deux campagnes d'analyse des résidus des pesticides. Enfin, nous ferons une contribution à l'étude de la persistance de certains pesticides sur l'haricot vert.

Le présent mémoire comprend six chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur l'analyse des résidus de pesticides dans les fruits et légumes.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons la réglementation des résidus de pesticides.

La gestion des pesticides selon les référentiels et les standards de qualité sera examinée dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la gestion des pesticides en culture sous serre de l'haricot vert dans quelques exploitations de la région du Souss-Massa.

Le cinquième chapitre traite le programme de surveillance des résidus de pesticides sur haricot durant la campagne 2007-2008 dans la région de Souss Massa et l'étude cinétique de la dégradation des dithiocarbamates .

Enfin, le dernier chapitre est réservé à l'analyse des résidus de pesticides sur haricot durant la campagne 2008-2009 et à l'étude de la persistance de bifenthrine, lambda-cyhalothrine et carbendazime sur le même fruit.

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

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique sur l'analyse des résidus des pesticides dans les fruits et légumes**

L'utilisation des pesticides est de plus en plus intégrée dans la conduite des cultures au Maroc. Ceci a contribué positivement à limiter les pertes dues aux ravageurs et à l'amélioration des rendements de la production. Cependant, la présence de ces substances à posteriori peut porter préjudice à l'environnement et à la qualité des produits consommés.

Nous présentons dans ce chapitre une synthèse bibliographique des travaux relatifs à l'analyse des résidus des pesticides dans les fruits et légumes.

### **I. Généralités sur les pesticides**

#### **I-1 Développement historique et classification des pesticides**

Pour désigner un pesticide, plusieurs termes existent. Officiellement on parle du produit agropharmaceutique le plus employé par la profession ; c'est le produit phytosanitaire. Les juristes et les toxicologues parlent de produits antiparasitaires à usage agricole et le grand public utilise le nom anglais de pesticide [1].

L'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO) et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) définissent le terme « Pesticide » comme toute substance prévenant ou contrôlant toute espèce de plantes ou animaux indésirables, incluant aussi les substances utilisées comme régulateur de croissance végétale, désherbage ou desséchant [2]. En effet, on entend par « résidu de pesticides » n'importe quelle substance utilisée pour contrôler « les pestes » pendant la production, stockage, transport, commercialisation ou traitement par l'homme ou les animaux, et aussi toute substance qui peut être administrée à l'homme et aux animaux pour contrôler des insectes et des arachnides dans ses corps. Comme définition agricole de ce terme : Tout produit chimique consacré à la lutte contre les parasites animaux ou végétaux qui attaquent les cultures.

Le début de l'activité agricole pendant le Néolithique a aussi supposé le commencement de la lutte de l'homme contre les parasites qui détruisent les récoltes. A partir de cette époque, les agriculteurs ont emporté cette bataille en divers chemins, suivant les moyens disponibles dans chaque temps pour chercher à obtenir les plus

grandes récoltes possibles et améliorer la qualité des produits ou au moins les adapter aux demandes du marché [3-5].

Une des premières références historiques de l'usage des substances chimiques dans l'agriculture est dans le vieux testament où il fut mentionné que les hébreux ont combattu un parasite de ver de la plante grimpante qui barbouille les tronçons avec huile de cire de judée, et dans l'année 2000 de notre ère il a été dérivé des produits du soufre pour son usage contre les insectes [6,7].

Cependant, le commencement des traitements phytosanitaires modernes ont débuté pendant la seconde moitié du XIX siècle, quand un jardinier de Londres découvre par hasard les propriétés du bouillon de brode qui servait à la prévention du mildiou de la plante grimpante. A cette époque, il fut étendu l'usage de l'arsenicales, nicotine, cyanure, polysulfures [8, 9], puis au début du XX siècle, il fut incorporé les huiles dérivées du pétrole, composés fluorés, mercuriales, roténone. Tous ces produits ont été utilisés dans la période 1800-1930, constituent la première génération des produits agrochimiques [10].

A partir de l'année 1939, date à laquelle Paul Muller démontra les propriétés insecticides du DDT (dichloro diphényle trichlorométhane), il fut découvert rapidement de nouveaux pesticides et les recherches scientifiques dans ce domaine se sont multipliées. Le DDT avait été synthétisé et décrit chimiquement à la fin du XIX siècle, mais ces propriétés insecticides n'étaient pas encore connues [11]. Le premier grand succès du DDT fut son efficacité contre les poux, transmetteurs de l'exanthématique du typhus, qui a attaqué les combattants pendant la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale. La découverte de ces propriétés a donné lieu à la découverte des produits semblables. Cette époque marqua le commencement des pesticides organiques de synthèse et le développement de leur industrie avec des possibilités économiques énormes, qui ont fait d'eux des éléments primordiaux et vitaux de l'agriculture moderne [12]. En 1940, l'Hexa Chloro Cyclohexane fut synthétisé en France et en Grande-Bretagne puis en Allemagne. Les pesticides synthétisés dans la décennie 1940-1950 sont connus comme la deuxième génération des produits agrochimiques [11].

L'introduction des simazines et autres herbicides dérivés de l'urée a eu lieu pendant la seconde moitié des années cinquante, et au début des années soixante l'usage des carbamates fut propagé. Récemment, différentes classes structurelles d'herbicides, insecticides, fongicides et régulateurs de croissance, tel que triazinones, sulfonilures, imidazolinones, acilanilides, azoles, pyréthroides, nitroguanidides, benzoilures ont été

introduit [13-17]. Actuellement le nombre des matières actives utilisées dans les traitements phytosanitaires est supérieur à 1300 [18].

La classification de toutes les matières actives dépend de divers critères, mais les deux systèmes de classification les plus utilisés sont le groupe chimique auquel le pesticide appartient ou le parasite sur lequel il agit [19,20].

En se basant sur le premier critère, on peut distinguer les groupes de pesticides suivants:

- **Organochlorés**, composés organiques qui contiennent des atomes de chlore et qui possèdent une haute toxicité pour les insectes et activité résiduelle. Ils sont impliqués dans de nombreux épisodes de mort de poisson et de détérioration de l'environnement [21].

- **Organophosphorés**, esters et amides de l'acide phosphorique dont l'action est basée sur l'inhibition de l'acétyl cholinestérase, avec la paralysie croissante de système nerveux, ceci oblige l'utilisateur à une manipulation très prudente [3].

- **Carbamates**, dérivés de l'acide carbamique, tiocarbamique et ditiocarbamique, avec des propriétés herbicides et insecticides possédant une action semblable à celle des organophosphorés pour inhibition de l'acétyl cholinestérase.

- **Pyréthroides**, insecticides de synthèse. Les pyréthrines naturels et les pyréthroides synthétiques, attaquent de mode similaire le système nerveux des insectes en produisant hyper excitation et la paralysie.

- **Triazines**, herbicides dont l'action principale a lieu à travers les racines, bien que quelques-uns aient une action de contact par absorption par les feuilles.

- **Benzimidazoles**, dérivés du benzimidazol agissent comme fongicides systémiques.

- **Dithiocarbamates**, fongicides dérivés du ditiocarbamique. C'est à présent les fongicides organiques les plus utilisés.

- **Autres groupes** : on peut citer quelques-uns de ceux développés récemment tel que le dérivé dipiridiniques, organe mercuriale, organocincades, fenoxiacétiques, pyréthrines et les dérivés de triaziniques.

En se basant sur le deuxième critère qui est son action sur le parasite, on peut classer les pesticides de la façon suivante:

- Insecticides: ils ont la fonction de combattre les insectes.
- Acaricides: Ils servent à détruire les acarides et l'araignée rouge.

- Fongicides: Ils agissent contre les champignons parasites causant des maladies dans les cultures comme le mildiou, oïdium, pourriture grise.

- Antibiotiques à usage agricole: Ils inhibent le développement des micro-organismes de la plante.

- Herbicides: Ils attaquent les mauvaises herbes,

- Rodenticides: Ils sont utilisés contre les taupes et les chères

- Nematicides: Ils agissent contre les vers

- Corvicides: attaquent les oiseaux ravageurs.

Dans le marché mondial des produits phytosanitaires, les herbicides viennent en tête avec 39,5%, les fongicides avec 21,9% et d'autres groupes avec 5,9% [22].

D'après la Direction de la Protection des Végétaux des Contrôles Techniques et de la Répression des Fraudes de France (DPVCTRF), le Maroc importe annuellement entre 7000 à 9000 tonnes des produits phytosanitaires. Ces produits sont utilisés par les agricultures et les organismes étatiques pour protéger les cultures industrielles, maraîchères, l'arboriculture, la céréaliculture et la viticulture contre les différents ravageurs et maladies.

## **I-2 Importance de l'utilisation des pesticides en agriculture**

La nécessité continue de produire plus de nourriture avec le fait que la production agricole souffre des pertes énormes dues à la performance d'une grande variété d'insectes, acarides, champignons, bactéries, nématodes, etc., compris les mauvaises herbes. L'usage des pesticides est devenu une pratique agricole admise par les gouvernements et organismes internationaux [23]. Il faut reconnaître que l'augmentation de la production est très prioritaire pour une majorité des régions du monde et cela ne peut pas être satisfait sans l'usage de pesticides.

L'étude de l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture indiquait que la production mondiale des nourritures devra être doublée au début de l'année 2000, si on veut satisfaire à la population mondiale croissant surtout dans les pays en voie de développement [24]. Dans les années 60, il a été admis que le monde entier a perdu de 30 à 35% de la récolte potentielle à cause des fléaux néfastes [25]. A cet effet, FAO pronostique une augmentation de la consommation mondiale des pesticides pendant les années prochaines, malgré les efforts employés pour introduire les systèmes de traitement biologique et intégré contre les dangers. On ajoute aussi la dimension sanitaire des

pesticides de nombreux usages domestiques dans la médecine préventive par exemple les méthodes de la lutte contre les insectes vecteurs des maladies [26]. Devant ces circonstances, on peut entendre que la consommation des pesticides est en augmentation. Ainsi entre les années 1970 et 1990 les ventes globales des pesticides, ont passé de 11.000 millions à 25.000 millions de dollars, avec une augmentation annuelle de 6,3%. Cependant, entre 1990 et 1993 périodes où le marché des produits phytosanitaire paraissait stable, il s'est observé une certaine tendance à la diminution, en 1993 les ventes totales ne sont pas arrivées aux 24.000 millions de dollars [17].

Malgré les avantages de l'utilisation de ces substances, ils soulèvent une inquiétude qui se nourrit aussi bien de notre ignorance au sujet de leurs effets toxiques que de notre dépendance à leur égard.

### **I-3 Toxicité des pesticides**

Les risques de nuisance d'un pesticide ou de leurs métabolites dépendent de plusieurs facteurs comme leurs propriétés toxiques à court ou long terme, leur persistance et mobilité dans les systèmes et leur aptitude à former certaines combinaisons toxiques avec les autres substances chimiques. Aussi on doit tenir compte des autres propriétés, comme la volatilité, la possibilité d'accumulation, la dégradation, et la potentialité catalytique des pesticides [27].

Pratiquement tous les pesticides sont toxiques pour les mammifères, ils peuvent poser des risques très sérieux aux personnes qui les manipulent [28]. Les risques de la présence des résidus des pesticides dans l'environnement et les denrées alimentaires devraient également être évalués et contrôlés consciencieusement.

La toxicité des pesticides pour l'homme se détermine en se basant sur des expériences faites sur les animaux ; les plus utilisés sont les rats, les lapins et aussi les chiens et les chats. L'expression quantitative de la toxicité est représentée par une dose létale moyenne ( $DL_{50}$ ) qui est la quantité de matière active, exprimée en mg par kg de poids vif (quelques fois donnée en "ppm" partie par million) qui correspond à la quantité des pesticides nécessaires pour causer la mort de 50% des individus [29]. En plus de la  $DL_{50}$ , nous devons tenir en compte de la toxicité produite par l'association de certaines matières actives, le cas par exemple de quelques insecticides organophosphorés. On peut citer comme exemple le mélange de Malathion et Dipterex ou Malathion et (ethyl-p-nitrophenylthionobenzenephosphonate (EPN) qui présentent une toxicité anormalement haute [20, 30-31]. Un autre facteur qu'on doit tenir en compte c'est la

toxicité des produits de dégradation des pesticides, qui peuvent dans certains cas présenter une toxicité supérieure à celle des pesticides. C'est le cas du Paraoxon, produit de dégradation du Parathion [30, 31].

Entre les différents types des pesticides apparaît une grande différence de toxicité, il existe des produits très toxiques comme Endrin, Sistox et Paration de DL<sub>50</sub> entre 3 et 6 mg/kg, et des produits peu toxiques comme Captan et Solan de DL<sub>50</sub> supérieurs à 10000 mg/Kg. Cette différence de toxicité existe même entre les pesticides de même genre de structure chimique, comme le cas du Parathion de DL<sub>50</sub> de 4 mg/Kg et le Sumithion dont la DL<sub>50</sub> est de 400 mg/Kg [18].

D'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), les pesticides sont classés en cinq groupes selon la valeur de leur DL<sub>50</sub> pour les rats. Le tableau 1 représente la distribution des pesticides en groupes et en fonction de leur toxicité pour 165 insecticides, 129 fongicides et 207 herbicides [32].

**Tableau 1** : Distribution des pesticides en groupes et en fonction de leur toxicité

	Groupe <sup>a</sup>				
	I < 5 mg/kg	II 5-50 mg/kg	III 50-500 mg/kg	IV 500-2000mg/kg	V >2000mg/kg
Insecticides	26	51	62	13	13
Fongicides	6	5	21	30	67
Herbicides	0	5	26	57	119

<sup>a</sup> toxicité; I: haute; II: moyenne; III: légère ; IV : faible ; V : très faible.

Il ressort de tableau 1 que les insecticides sont hautement plus toxiques que les herbicides et les fongicides. L'effet chronique des pesticides peut être mutagénique, tératogénique et cancérogénique. La dose sans effet (DES) est un indice de la toxicité chronique : c'est la quantité de la matière active (mg/kg de poids vif) qui est ingérée quotidiennement, durant la vie d'un animal de laboratoire ne produit aucun trouble.

#### **I-4 Résidus des pesticides dans l'environnement**

Connaissant les avantages de l'usage des pesticides pour l'obtention de récoltes plus abondantes et plus saines, on doit savoir qu'ils existent aussi des risques qui peuvent affecter les agricultures, animaux domestiques, la faune, l'environnement et le consommateur. La contamination dans et à travers l'air, est très importante dans le cas des

traitements aériens, qui sont caractérisés par leur grande extension et par la petite dimension de la particule. Des effets semblables sont observés dans le cas des traitements par un ultra bas volume, bas volume et même dans la pulvérisation. En effet plus la dimension de la particule est petite, plus elle persiste dans l'air et peut encore être déplacé plus loin. La contamination de l'air par les traitements aériens peut affecter la santé humaine, la phytotoxicité des cultures par l'usage des herbicides et dans la faune ornithologique. En plus, la possibilité que les particules les plus légères se déplacent à des régions distantes du point du traitement explique la présence de résidus des pesticides dans des endroits qui n'ont jamais été traités [33-34].

La contamination du sol est due à des traitements spécifiques notamment les désinfectants et les herbicides et également à des contaminations qui viennent des traitements lorsqu'une partie de la matière active se dépose sur le sol ou par un déplacement des particules déposées sur les plantes par la pluie [35].

La persistance des pesticides dans le sol dépend de leur lipophilité, de la minéralogie du sol et de son contenu en matière organique. En général, les sols argileux qui contiennent des concentrations élevées en matière organique, favorisent l'interaction des pesticides avec le sol. Les plus grands risques se présentent dans l'application des dérivés chlorés qui sont difficiles à éliminer, raison pour laquelle ils sont toujours impliqués dans le problème de résidu, accumulation et contamination. En fait, ces risques ont conduit à exclure et limiter l'usage de ces produits par plusieurs pays [36].

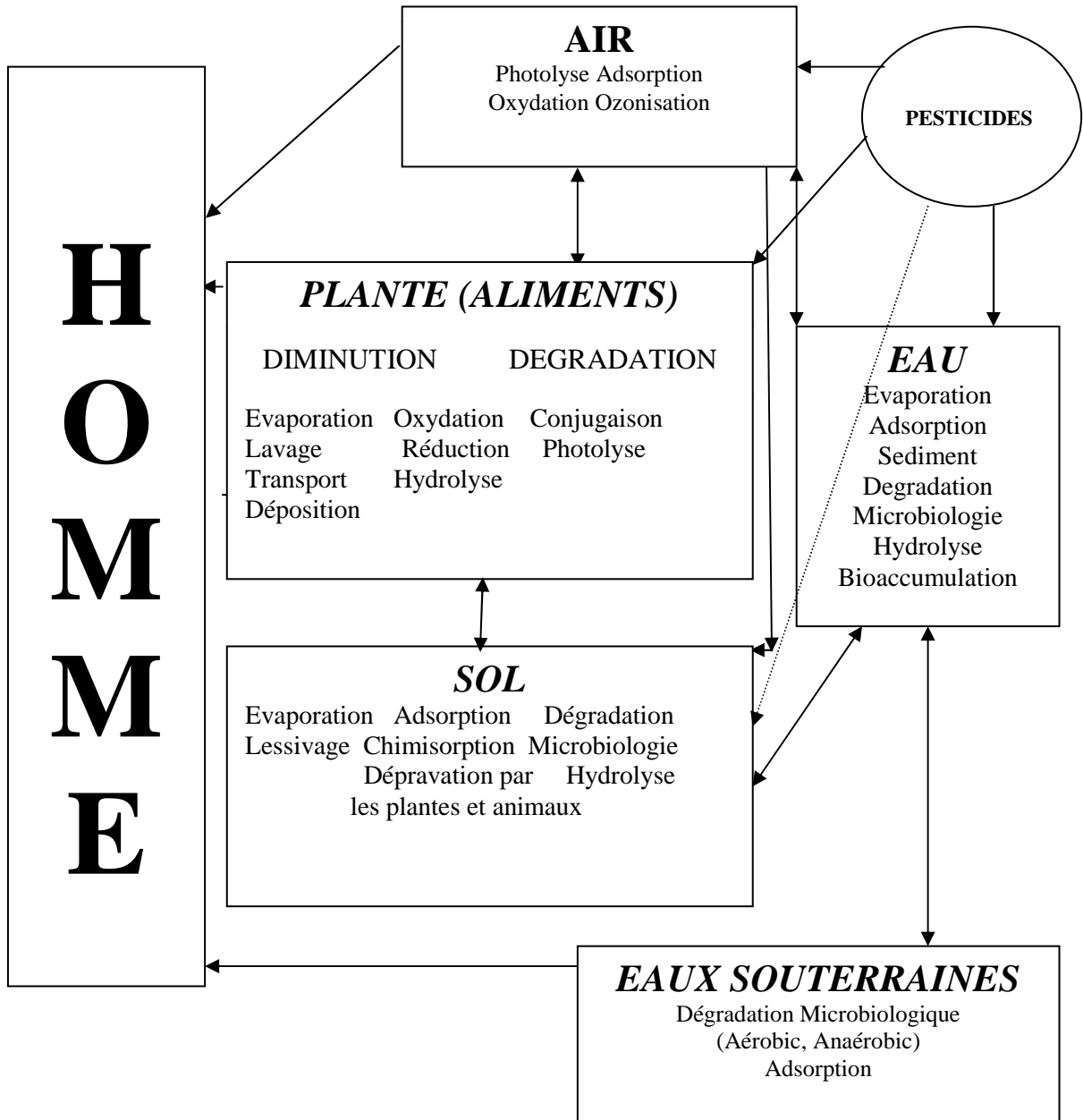
La contamination des eaux a deux origines, le premier est direct vient de l'usage des pesticides consacrés à l'hygiène publique pour lutter contre les larves des moustiques dans les puits et lacs et l'autre, indirect, pour la mobilisation des contaminations de l'air et surtout des contamineurs de sol. Cette contamination peut atteindre dans certains cas de très hauts niveaux de risque dans les rivières et lacs, même loin des places de son application. Elle peut donner sa transcendance tant que pour la faune aquatique que pour les êtres humains qui le consomment [37-39].

La contamination de la biosphère est normalement due à la mobilisation des polluants d'air, sol et de l'eau. La figure 1 représente les principales interactions entre les pesticides et les écosystèmes [40]. Les phénomènes de contamination du milieu peuvent augmenter dans les êtres vivants à cause de phénomène d'accumulation des résidus à travers les chaînes biologiques ou alimentaires.

L'influence des pesticides sur la santé humaine et l'environnement dépend en grande partie de la quantité appliquée annuellement dans un pays ou dans une zone, de

leurs propriétés toxicologiques et écotoxicologiques et de leur persistance dans le sol et dans l'eau.

Dans la nature, les pesticides peuvent subir différents processus de dégradation qui génèrent des sous produits plus ou moins toxiques. Les voies de dégradation peuvent être biologiques dues aux actions des microorganismes ou physico-chimiques, hydrolyse ou photolyse sous l'influence de divers facteurs tels que les rayonnements solaires et les constituants du sol.



**Figure 1** : Représentation schématique des interactions entre les pesticides et les écosystèmes.

### I-5 Résidus des pesticides dans les denrées alimentaires :

Les résidus des pesticides dans les denrées alimentaires présentent un aspect de danger le plus préoccupant des produits phytosanitaires, en affectant la population entière, qui consomme ces aliments. Selon l'enquête réalisée par Food Marketing Institute en USA, 75% des consommateurs ont une inquiétude spéciale pour les résidus

des pesticides dans les aliments, que pour le cholestérol, la matière grasse, les agents de conservation ou autres composants des aliments [41].

Une personne, à titre individuel a seulement une capacité limitée de contrôler son exposition aux composés chimiques. Pour cette raison, les gouvernements, les institutions de santé publique et producteurs des pesticides, devraient prendre des mesures appropriées afin que les produits phytosanitaires soient sûrs et sains aux niveaux proposés d'usage. Une telle garantie dépendra, parmi d'autres aspects, de la connaissance des effets toxicologiques des substances individuelles ajoutées ou trouvées dans les aliments. Cela suppose un développement et interprétation des données scientifiques avec l'objectif d'établir une base logique pour les décisions légales et administratives. Pour cela, dans les dernières décennies, les pays membres de la FAO et l'OMS ont mis en marche des programmes, on peut citer par exemple les activités des réunions mixte de FAO/OMS sur les résidus de pesticides (JMPR), la commission du Codex Alimentarius (CAA) et plus concrètement le Comité Codex sur les Résidus de Pesticides (CCPR). La FAO surveille le mode d'usage des pesticides et estime les Limites Maximales des Résidus (LMRs) qui peuvent exister dans les différents types d'aliments, provenant de l'usage des pesticides en utilisant des pratiques agricoles adéquates. Le groupe des experts des résidus de pesticides de l'OMS, en revanche, surveille et évalue la toxicologie et les données apparentées, en estimant, si c'est possible, l'ingestion journalière acceptable pour les pesticides [29].

Pourtant les autorités nationales ont la responsabilité directe, pour que les pesticides ne soient pas présents à des niveaux néfastes pour le consommateur. Pour cela, les législations fixent les LMRs des différents pesticides pour chaque produit végétal ou animal, La Limite Maximale de Résidus (LMR) est la concentration maximale de résidus du pesticide autorisée dans une denrée alimentaire, exprimée en mg par kg du produit.

Pour l'établissement des LMRs, il faut tenir en compte des deux critères toxicologique et agronomique [42]. Postérieurement, pour la diète alimentaire moyenne du pays considéré, et les aliments qui peuvent être traitées avec le pesticide, l'application d'un facteur alimentaire permet d'obtenir un chiffre qui représente le niveau admissible de résidus d'un pesticide dans une denrée alimentaire déterminée [43]. Le deuxième critère, nommé les Bonnes Pratiques Agricoles (BPA), tient en considération seulement les résidus qui restent au moment de la récolte. Pour cela, il est nécessaire de savoir l'évolution des résidus dans le temps pour chaque produit végétal.

Ces études seront d'un grand intérêt pour les pesticides récemment introduits dans le marché et pour ceux qui sont déjà commercialisés, en général ces résidus sont fréquemment trouvés dans les végétaux.

### **I-5-1 Formation des résidus en production végétale**

Les produits antiparasitaires appliqués sur les parties aériennes des végétaux ou en traitement du sol évoluent quantitativement et qualitativement au cours du temps. La quantité de matière active ou de ses produits de transformation présente dans ou sur les parties consommables du végétal à la récolte constitue le résidu dont l'importance dépend tout d'abord de la nature de l'antiparasitaire mais aussi d'un certain nombre de conditions extérieures à savoir le climat, la nature de la molécule, du matériel biologique traité et les conditions d'emploi de pesticide.

#### **I-5-1-1 Nature de la molécule**

De la nature chimique de la molécule dépend un certain nombre des propriétés physiques à savoir la volatilité, l'hydrosolubilité et la liposubilité et chimiques tels que la stabilité ou au contraire la fragilité due à l'oxydation sous l'action des agents physiques ou biologiques [18].

La volatilité et l'hydrosolubilité des pesticides sont extrêmement variables et certaines familles chimiques comme les organophosphorés ou les carbamates sont particulièrement hétérogènes [18].

La liposolubilité d'un antiparasitaire en permettant son piégeage dans les parties cireuses de la cuticule ou dans les huiles essentielles présentes dans certaines écorces est un facteur de persistance.

Le caractère systémique d'une molécule la soustrait dans une certaine mesure à l'action des facteurs climatiques mais par contre elle se trouve soumise à l'action des enzymes de la plante traitée et l'impact final sur la persistance constitue un cas d'espèce.

L'altération de la composition chimique du composé phytosanitaire constitue normalement la voie essentielle d'élimination. Plusieurs situations existent selon que la molécule donne naissance à des métabolites dénués d'activité biologique ou au contraire toxiques. Dans ce dernier cas, la disparition de la molécule-mère ne constitue évidemment pas une disparition du résidu puisque celui-ci comprend aussi les métabolites toxiques [44].

### **I-5-1-2 Composants climatiques**

L'impact de la pluie sur un dépôt doit être variable. Rappelons-nous cependant que 1mm de pluie soit 1 litre par m<sup>2</sup> peut théoriquement solubiliser la quantité moyenne d'insecticide apportée par un traitement de feuillage si la solubilité du produit dépasse 20 ppm. En pratique, les phénomènes d'adsorption limitent considérablement la solubilité [44]. Dans le sol une forte pluie ou une aspersion provoque un lessivage qui limite la contamination des plantes [44]. Une pluie d'importance moyenne favorise le relargage des pesticides adsorbés, ce qui peut soit augmenter la pollution des végétaux, soit permettre l'action des microorganismes du sol c'est-à-dire accélérer la disparition du produit. Notons par ailleurs que ce sont les premières minutes de pluie qui sont les plus efficaces et que l'effet est d'autant plus important que la pluie intervienne plus tôt après le traitement. L'action du vent présente un aspect physique qui correspond au renouvellement de l'air au voisinage de la file antiparasitaire sensible sur les pesticides à forte tension de vapeur. Pour des valeurs élevées de la température, il y a disparition de pesticide mis en œuvre. La température intervient sur plusieurs mécanismes de dégradation de la matière active je cite entre autre l'augmentation de la tension de vapeur, l'accroissement de la solubilité, l'accélération des réactions de dégradation biologique et indirectement la croissance des végétaux traités. De même l'humidité du sol favorise à la fois la solubilisation du pesticide et l'activité des microorganismes responsables de la dégradation [45].

L'irradiation de la plante favorise la pénétration racinaire des pesticides systémiques, utilisés en traitement de sol et véhiculés dans la plante par le courant de transpiration [46].

### **I-5-1-3 Matériel biologique**

Les caractéristiques du substrat traité sont évidemment susceptibles d'influencer le devenir d'un dépôt de pesticide. Des variations importantes ont été observées dans l'élimination d'un dépôt sur différentes espèces végétales (Tableau 2).

**Tableau 2** : Demi-vie des insecticides sur l'orange et le citron.

INSECTICIDES	DEMI-VIE (en Jours)	
	Citron	Orange
Azinphos méthyle	38	355
Carbaryl	28	42
Carbophénotion	22	42
Diazinon	13	17
Dicofol	125	200
Diméthoate	-	19
Fenthion	30	42
Malathion	-	32
Parathion	60	100

Nous constatons que la différence de temps de demi-vie entre le citron et l'orange s'explique par la variété des structures physiques des épidermes, de pilosité, de mouillabilité liée à la nature cireuse des cuticules [47]. Les variations de persistance s'observent d'ailleurs non seulement entre espèces ou entre variétés, mais encore entre les organes d'une même plante, par exemple feuilles et fruits, mais les opinions sont cependant assez partagées à ce sujet.

La réduction apparente des dépôts dus à la croissance de la plante est souvent signalée ; elle est d'autant plus marquée que la croissance est plus active ; elle dépend donc du stade d'application du pesticide.

Dans les sols, les richesses en colloïdes surtout organiques, qui constituent un matériau particulièrement adsorbant pour la plupart des pesticides, limite la concentration de ces produits dans la solution de sol.

#### **I-5-1-4 Condition d'emploi**

La formulation qui est l'adaptation d'une matière active à son usage agricole influence le devenir du pesticide sur son substrat. Plusieurs auteurs [48] estiment que le changement de mouillants et des émulsionnants peuvent affecter notablement l'ordre de grandeur des dépôts initiaux et des résidus. Les dépôts initiaux seraient plus élevés dans le cas des pulvérisations liquides que dans celui des poudrages secs et la volatilisation se trouve modifiée [49].

La pénétration du pesticide à l'intérieur du substrat végétal est affectée par le type de la formulation de pesticide [44]. On note que, l'influence de la dose d'application du pesticide sur la persistance du dépôt est controversée. En effet, la vitesse de disparition est d'autant plus élevée que la concentration est plus faible [47].

L'évolution des dépôts de pesticides en production végétale a suscité un nombre important des recherches sans permettre néanmoins une prévision réelle de comportement rendu complexe par la multitude des interactions en jeu.

### **I-5-2 Incidence des traitements de conservation**

On entend par denrées stockées, les grains de céréales qui, sur le plan de la contamination par les produits antiparasitaires, constituent un cas d'espèce puisque, aux traitements en végétation, destinés à assurer la protection phytosanitaire de la culture, s'ajoutent les traitements directs des grains.

Les applications intervenant tôt en saison, traitement de sol ou traitement des semences par les fongicides et les insecticides ont une incidence pratiquement nulle sur la formation de résidu à la récolte. Des traces de mercure inférieur à 0,01 ppm provenant des fongicides organomercuriques employés en traitement de semences ont cependant pu être décelées dans les grains [44].

De même, étant donné la sensibilité des méthodes de détection, il n'est pas impossible de retrouver des traces d'organochlorés, de lindane par exemple encore utilisé en traitement de sol ou de cyclodiènes qui peuvent persister dans les sols anciennement traités [44].

Les herbicides utilisés plus tard en végétation ne posent pas de problèmes de résidus dans les grains. Il en est de même pour les fongicides surtout les benzimidazoles, les dithiocarbamates et les phtalimides, bien qu'ils soient mis en œuvre à des stades tardifs allant jusqu'à l'épiaison [44]. Enfin, les insecticides utilisés contre les pucerons des épis n'ont pu être détectés à la récolte dans les grains à la limite de détection des méthodes employées. Ce sont donc les traitements de conservation qui constituent l'essentiel de la pollution. Un problème analogue se pose pour certains fruits, en particulier pour les pommes, qui sont l'objet d'un traitement fongicide réalisé peu de temps avant la récolte ou encore au moment du stockage afin d'éviter le développement des maladies de conservation [50].

Certains tubercules ou oignons sont également traités dans les mêmes conditions à l'aide des substances permettant d'inhiber ou retarder la germination au cours du stockage.

Contrairement à ce que nous avons vu pour les traitements en végétation, le résidu tend à s'identifier au dépôt antiparasitaire. En effet, au moins en ce qui concerne

les fruits et les denrées stockées, les doses d'applications ne peuvent être supérieures aux LMRs fixées par le législateur [50].

### **I-5-3 Incidence de la préparation culinaire sur les résidus de pesticides**

Les normes de tolérance sont fixées pour les produits frais mais il est bien évident qu'une partie importante de ces produits n'est pas consommée en l'état et subit des préparations culinaires plus ou moins complexes avant sa consommation. Quelle est l'incidence des différents procédés mis en œuvre dans la cuisine sur la teneur en résidus ? Bien que les données soient assez fragmentaires, elles permettent cependant de se faire une opinion.

#### **I-5-3-1 Lavage, épluchage et chauffage**

L'efficacité de lavage est variable car elle dépend de la nature de pesticide appliqué, de sa formulation, des caractéristiques du végétal considéré surtout la nature de la cuticule, du temps écoulé depuis le dernier traitement et des modalités du lavage soit brossage ou simple rinçage. Il est évident que seul des dépôts superficiels sont éliminés de façon notable [51].

L'épluchage ou le grattage jouent un rôle considérable dans l'élimination des pesticides. A l'exception des produits systémiques, la teneur en résidus s'abaisse à un niveau négligeable après ces opérations [51].

Le chauffage est efficace pour éliminer les traces des pesticides restant après le lavage et l'épluchage à la destruction thermique qui est le principal facteur d'élimination, peut s'ajouter dans la cuisson à l'eau, un entraînement à la vapeur qui a été observé pour certains pesticides. Une exception existe cependant, c'est la transformation des éthylène-bis-dithiocarbamates en un métabolite toxique, l'éthylène-thiourée, pendant la cuisson ce qui conduit à interdire l'usage de ces fongicides sur les légumes feuillus consommés cuits [52].

Ainsi on constate que, d'une façon générale, la préparation des aliments, fruits et légumes, selon les procédés ménagers d'usage courant, abaisse de façon sensible les niveaux de résidus présents sur les denrées végétales. Le lavage et l'épluchage assurent déjà une élimination notable et la cuisson abaisse le plus souvent ces résidus à des teneurs proches de la limite décelable [52].

## **II Analyse des résidus de pesticides dans les denrées alimentaires d'origine végétale**

Les méthodes analytiques appliquées pour contrôler le taux de résidu des pesticides dans les aliments sont nommés méthodes multi résiduels [53]. La caractéristique fondamentale de ces méthodes est qu'ils devraient être capables de déterminer, d'une manière rapide, sûr, simple, automatisé, non polluante et économique, le plus grand nombre possible des pesticides dans un groupe de matrices, à des niveaux de parties par million, ou parties par billion [54].

En général, les méthodes multi résiduels peuvent être classées en deux groupes, : les méthodes multi résiduels qui couvre plusieurs groupes de résidu des pesticides et les méthodes multi résiduels sélectif dirigé à la détermination de résidu de pesticides apparenté chimiquement, c'est l'exemple de N-methyl-carbamates, acides carboxyliques,etc [55].

Dans les deux cas, les étapes de base qui constituent l'analyse de résidu du pesticide au moyen d'une méthode multi résiduel ou sélectif sont la préparation de l'échantillon, l'extraction liquide-liquide, la purification et détermination des résidus [53, 56-57].

### **II-1 Préparation de l'échantillon**

Le processus de préparation de l'échantillon a pour objectif d'assurer que la prise de l'aliquote pour analyse est représentative. Pour cela, il y a plusieurs traitements en fonction de l'hétérogénéité de la matrice qui consistent à couper, peser et homogénéiser l'échantillon en utilisant des mortiers, mixers, moulins ou agitateurs. Dans quelques cas l'homogénéisation est emportée dans un bain ultrasonique avec un matériel adsorbant afin de désagréger la matrice [55]. La quantité initiale de l'échantillon à analyser est donnée par les normes européens et les recommandations de Codex Alimentarius [58-60].

La réduction de la dimension de l'échantillon analytique présente plusieurs avantages, comme l'usage de petite quantité du solvant et de petite quantité de co-extrait. Des études récentes, ont montré que 2 grammes d'échantillon peuvent être suffisamment représentatifs, si les coupeurs mécaniques utilisés coupent le végétal finement [61].

### **II-2 Extraction**

L'extraction des pesticides d'une matrice est une étape fondamentale dans le processus analytique, la sélection de la méthode de l'extraction est un aspect critique de la méthode multi résiduel. Les facteurs qui déterminent le type d'extraction utilisée sont la polarité, la solubilité des pesticides dans l'eau, les caractéristiques de la matrice et le contenu de l'eau et de la matière grasse. Ces facteurs conditionnent la méthode à choisir pour la purification et l'analyse de l'échantillon [57]. Un des inconvénients des méthodes multi résiduel est le fait que, lorsqu'on augmente l'intervalle de polarité des analytes à extraire, le pourcentage des composés co-extraits de la matrice croit [62].

Les méthodes d'extraction appliquées généralement aux échantillons de fruit légume et céréale, consistent à mélanger ces derniers avec un solvant organique ou un mélange de solvant et/ou eau. Parmi les solvants organiques les plus utilisés, l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'acetonitrile et le méthanol [53]. Dans le cas de l'acétone et l'acetonitrile qui sont miscibles avec l'eau, l'agent extractant est un mélange du solvant organique avec de l'eau, ce qui favorise l'extraction des pesticides les plus polaires [65-67]. L'extraction avec l'acétate d'éthyle suivie de l'addition de sulfate du sodium anhydre a été développée originairement comme une alternative pour l'extraction des pesticides organophosphorés dans les aliments d'origine végétal. Les méthodes basées sur l'utilisation de l'acétate d'éthyle présentent des avantages comme l'élimination des étapes de la partition, réduction de l'usage de solvant et la possibilité d'appliquer directement une purification au moyen de la chromatographie à perméation de gel aux extraits obtenus [68-71]. Dans le cas des échantillons liquides comme les jus, vins et miel, ceux-ci sont extraits directement ou après la dilution avec de l'eau distillée pour réduire ou éliminer les interférences de la matrice [63]. Pour les pesticides ayant un lien avec la matrice, il est nécessaire de faire une extraction plus violente et prolongée au moyen d'un chauffage à reflux de l'échantillon dans des acides forts [64]. Cependant, l'utilisation des méthodes d'extractions multi résiduels nécessite souvent l'application des solvants organiques, ce qui les rend des étapes longues et fastidieuses. Avec le but d'éviter ces inconvénients, pendant les dernières années diverses méthodes d'extraction alternatives ont été développées, parmi ces méthodes d'extraction sont les méthodes miniaturisées qui utilisent une petite quantité de solvant organique et l'introduction de nouvelles techniques de l'extraction comme exemple l'Extraction de Fluide Supercritique (SFE), l'Extraction en Phase Solide (SPE), la Micro-extraction en Phase Solide (SPME) ou l'Extraction Assistée par Micro-ondes (MAE).

### **II-3 Purification**

Un échantillon chargé qui contient de nombreux produits susceptibles d'interférer avec le pesticide, nécessite une étape préalable de purification qui peut s'effectuer par utilisation des techniques d'extraction précitées. L'intérêt réside alors dans le choix des conditions permettant d'éliminer les produits interférents et la conservation des produits à analyser. Les techniques de purification les plus utilisées sont la Chromatographie à Perméation de Gel (CPG) ou l'Extraction en Phase Solide (EPS).

### **II-4 Analyse qualitative et quantitative**

L'échantillon à analyser peut être un mélange complexe contenant des dizaines, voire des centaines de produits différents. Pour détecter un pesticide, il faut d'abord le séparer des autres produits pour cela on fait appel à la chromatographie comme technique de séparation qui permet l'identification d'un produit moyennant l'utilisation des étalons préalablement analysés. La détection d'un pesticide est suivie par une analyse complémentaire pour confirmer sa présence. Les techniques de confirmation sont souvent les mêmes que celles servant à l'analyse, avec une variation au niveau du type de colonne chromatographique ou au niveau du type de détecteur.

#### **II-4-1 Chromatographie en Phase Gazeuse**

La chromatographie en phase gazeuse est la technique de détermination analytique utilisée plus largement dans l'analyse des résidus des pesticides. En fait, au moyen de la chromatographie en phase gazeuse, il est possible d'analyser plus de 300 pesticides et/ou métabolites présents dans un échantillon. La chromatographie en phase gazeuse s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés sans décomposition dans l'injecteur. Cette technique d'analyse utilise des colonnes capillaires et des détecteurs spécifiques NPD, FPD et ECD.

#### **II-4-2 Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance**

Le développement et usage de nouveaux pesticides s'étendent à abandonner les composés persistants comme les pesticides organochlorés, pour se concentrer sur les composés les plus polaires comme le N-méthyl-carbamates. La plupart de ces pesticides

sont très polaires, non volatiles et thermolabiles qui ne sont pas faciles à déterminer par CPG. La détection se fait en utilisant des détecteurs tels que l'UV, DAD et FLD.

### **II-4-3 Couplage des techniques chromatographiques avec la spectrométrie de masse**

Le couplage des techniques chromatographiques avec la spectrométrie de masse (SM) tels que la CPG-SM et CLHP-SM permet d'associer le pouvoir de résolution de la chromatographie à la spécificité de détection de la spectrométrie de masse. Un spectre de masse est comme une empreinte digitale permet d'identifier un produit. Quelque soit le type de spectromètre, la meilleure sensibilité de détection est obtenu en faisant fonctionner l'appareil en mode SIM « ion sélectionné». De cette manière, des limites de détection comparables aux CPG et HPLC peuvent être obtenues.

### **Conclusion**

Dans le présent chapitre, nous avons essayé de présenter une mise au point bibliographique concernant l'analyse des résidus des pesticides dans les fruits et légumes.

Nous avons constaté que très peu de travaux de recherches sont entrepris sur l'analyse des dithiocarbamates sur l'haricot vert.

Nous proposons donc de faire une enquête préalable sur le terrain qui permettra de connaître les principaux pesticides et formulations utilisées, les quantités mises en jeu ainsi que les doses pratiqués pour cette culture. Puis une campagne d'analyse des résidus des pesticides et les dithiocarbamates afin de savoir la situation sanitaire de nos fruits haricot vert produite par nos exportateurs marocains.

## **Chapitre II**

### **Réglementation des résidus des pesticides**

Pour pouvoir satisfaire les besoins alimentaires d'une population mondiale en expansion, il est nécessaire que la production agricole augmente dans les mêmes proportions. Or, dans de nombreuses régions du monde, il ne reste plus de terres disponibles pour les activités agricoles et l'extension des superficies cultivées est inacceptable sur le plan social ou environnemental. Alors, l'intensification de la production agricole sur des terres déjà cultivées s'impose. Cette intensification est généralement liée à une augmentation des investissements dans l'infrastructure, notamment l'irrigation, où l'on a un recours accru aux intrants extérieurs, tels que les engrais et les pesticides. Dans les dernières décennies, l'usage intensif des pesticides comme principal moyen de lutte contre les ravageurs a eu des répercussions néfastes sur les écosystèmes agricoles, sur l'environnement et la santé publique [72]. Ceci implique l'instauration d'une réglementation très stricte des résidus des pesticides pour garder la salubrité et l'innocuité des aliments.

#### **I- Réglementation selon le Codex Alimentarius**

Les pesticides utilisés pour la production d'aliments laissent inévitablement des résidus. Il fallait donc formuler des normes strictes pour garantir la sécurité du consommateur. Depuis leur création en 1963 par deux organisations des Nations unies, la FAO et l'OMS, La Commission du Codex Alimentarius et ses comités subsidiaires accordent la priorité absolue à la protection et aux intérêts des consommateurs dans la formulation des normes alimentaires [73]. Les comités de la commission couvrent de nombreux aspects des aliments. Mais c'est le comité du Codex Alimentarius qui travaille sur les résidus de pesticides dans les aliments; ce Comité base ses décisions sur les travaux scientifiques d'un groupe d'experts indépendant [74]. Depuis la réunion en Uruguay concernant l'Accord général sur les tarifs douaniers et le commerce (GATT), les normes alimentaires internationales utilisées pour le commerce entre les Etats membres de l'OMC sont basées sur le Codex. Les normes nationales sont basées sur les résidus des pesticides dans les cultures et sur les informations toxicologiques du pays en question. Les niveaux des résidus recommandés par le Codex peuvent être utilisés par les pays en développement qui n'ont pas déterminé leurs propres niveaux [74].

Le Comité du Codex sur les résidus de pesticides se réunit une fois par an, en général en Hollande, pour fixer et réviser les LMR pour certains pesticides. Les décisions sont basées sur les travaux d'un comité d'experts techniques de la FAO et de l'OMS, la Réunion Conjointe d'experts sur les Résidus de Pesticides (JMPR) étudie les résultats des études toxicologiques, les données sur les résidus et les schémas d'utilisation. Les membres du JMPR sont des toxicologues et des chimistes spécialistes des résidus, qui agissent en leur propre nom. Les constatations du Comité du Codex sur les résidus de pesticides sont communiquées à l'organe directeur du Codex, qui adopte généralement ces recommandations en tant que normes du Codex [74].

Les exportateurs des pays en développement doivent respecter les LMR des pays importateurs. L'importation des produits ne respectant pas ces normes pourra être refusée. Il faudra donc s'assurer que les produits sont cultivés conformément aux Bonnes Pratiques Agricoles (BPA), et que les limites des résidus se situent dans les normes. Toutefois, les LMR du Codex sont généralement basées sur des informations correspondant aux pays de l'hémisphère nord, aux climats tempérés. Très souvent, le fabricant des produits agrochimiques est la seule source d'information utilisée pour la préparation des BPA. Comme les pays en développement manquent des ressources pour le contrôle des résidus, des cargaisons entières pourraient être rejetées par les pays importateurs [74-75].

## **II- Réglementation Européenne**

Afin d'assurer la libre circulation des marchandises contenant les résidus des pesticides dans l'ensemble de ses états membres, la sécurité alimentaire en matière des résidus des pesticides et le respect de l'environnement, l'Union Européenne (UE) a mis en place des textes législatifs qui fixent les teneurs maximales admissibles en résidus des pesticides. Le respect de l'application de ces règlements et ces directives fait l'objet de contrôles qui s'exercent à la fois sur les fruits et légumes produits dans la communauté ou importés des pays tiers [76]. De nouvelles dispositions le Règlement (CE) n° 396/2005, concernant les limites maximales applicables aux résidus de pesticides présents dans ou sur les denrées alimentaires et les aliments pour animaux d'origine végétale et animale, sont entrées en application Le 1<sup>er</sup> Septembre 2008. Les règles applicables avant cette date étaient complexes. Les LMR concernant certains pesticides étaient fixées par la Commission Européenne alors que d'autres étaient du

ressort des Etats membres. Pour certains pesticides, la Commission fixait la LMR, mais les Etats membres pouvaient définir une limite plus élevée. Pour d'autres pesticides, aucune LMR n'était définie. Les négociants et les importateurs, contraints de consulter 27 listes nationales de LMR, ne savaient plus très bien quelles LMR à respecter. Pour les consommateurs, cette confusion suscitait des inquiétudes quant à l'innocuité des résidus de pesticides, surtout lorsque des aliments dépassant la LMR dans un état membre pouvaient être autorisés dans d'autres [77].

Le Règlement (CE) n° 396/2005 couvre tous les produits agricoles destinés à l'alimentation humaine ou animale. Il fixe les LMR pour 315 produits frais, mais ces mêmes LMR s'appliquent également aux produits transformés, en étant adaptées pour tenir compte des taux de dilution ou de concentration liés à la transformation. Il couvre tous les pesticides qui ont été ou sont toujours utilisés dans l'agriculture, à l'intérieur ou à l'extérieur de l'UE soit 100 produits. Lorsqu'un pesticide n'est pas nommément cité, une LMR de 0,01 mg/kg s'applique par défaut. Ce règlement prend en considération la sécurité de tous les groupes de consommateurs, y compris les bébés, les enfants et les végétariens. L'évaluation des risques sanitaires pour les consommateurs est effectuée par l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (AESA), qui tient compte de la toxicité du pesticide, des teneurs maximales attendues dans les aliments et des différents régimes alimentaires des consommateurs européens [78]. A partir du 1<sup>er</sup> septembre 2008, une nouvelle base de donnée sur le site web de la Commission Européenne est consultée pour la recherche d'une LMR applicable à chaque produit d'une culture.

### **II-1 Etablissement des limites maximales pour les résidus de pesticides.**

Pour s'assurer que les LMR sont les plus basses possible, tout fabricant souhaitant faire approuver un pesticide doit soumettre des données scientifiques relatives aux quantités minimales de pesticide nécessaires pour protéger une culture et aux taux résiduels de pesticides demeurant sur les cultures après un tel traitement. L'AESA vérifie ensuite que cette quantité de résidus est sans danger pour les consommateurs européens quels qu'ils soient, y compris pour les plus vulnérables tels que les bébés et les enfants. S'il existe un risque pour un groupe de consommateur quelconque, la demande de LMR est rejetée et le pesticide n'est pas autorisé pour le type de culture en question [77].

Les modalités et les périodes d'utilisation du pesticide sont fixés par l'autorité nationale compétente et figurent sur l'étiquette du pesticide. Les autorisations sont accordées nationalement en raison des conditions locales et environnementales et des ravageurs spécifiques à chaque pays. Les Etats membres du sud, par exemple, où il fait plus chaud et où les insectes prolifèrent, ont besoin de plus d'insecticides. Dans d'autres régions d'Europe, les conditions plus humides sont propices au développement des attaques fongiques et justifient le recours plus large aux fongicides. Les LMR doivent tenir compte de ces particularités. Pour les cultures qui s'effectuent en dehors de l'Union européenne, les LMR sont fixées à la demande du pays exportateur [77].

## **II-2 Les efforts de l'Union Européenne pour réduire l'usage des pesticides**

L'Union Européenne ne se contente pas de s'assurer que les consommateurs sont protégés des résidus des pesticides dans l'alimentation humaine, elle cherche également à diminuer l'incidence globale des pesticides sur la santé et sur l'environnement et à réduire leur usage. En 2002, la Commission Européenne a proposé une stratégie visant à promouvoir un meilleur usage des pesticides sur le territoire de l'UE. Cette stratégie vise à encourager les cultures consommant peu des pesticides en favorisant une prise de conscience des utilisateurs, en promouvant des codes de bonnes pratiques et en proposant des aides financières pour la recherche appliquée et la formation [79].

En 2006, la Commission Européenne a par ailleurs introduit deux propositions législatives qui sont actuellement en discussion au Parlement Européen et au Conseil, La première concerne un règlement relatif à la mise sur le marché des produits phytosanitaires. Celle-ci définirait des critères stricts pour l'autorisation de tels produits, visant à assurer un haut niveau de protection de la santé humaine et animale et de l'environnement. Il établirait également un mécanisme de remplacement des pesticides les plus toxiques par des solutions moins dangereuses y compris des moyens non chimiques. La deuxième proposition concerne une directive relative à l'usage durable des pesticides qui vise à réduire les risques liés à l'utilisation des pesticides et à améliorer la qualité et l'efficacité des équipements de pulvérisation, la formation et l'éducation des utilisateurs et à mettre au point des programmes intégrés de contrôle des nuisibles [75].

### **III- Réglementation Canadienne**

Au Canada, les pesticides sont réglementés avec soin grâce à un programme d'évaluation scientifique, d'application, d'éducation et de diffusion de l'information, avant la mise sur le marché de ces produits. Les gouvernements fédéraux, provinciaux et territoriaux ainsi que les administrations municipales se partagent ces activités conformément aux lois, règlements et lignes directrices. Leur seul objectif est de protéger les citoyens contre tout risque que pourraient présenter les pesticides et faire en sorte que les produits antiparasitaires servent à ce qui est indiqué sur l'étiquette [80].

La Loi sur les Produits Antiparasitaires (LPA) et le Règlement sur les Produits Antiparasitaires (RPA) prescrivent les fondements législatifs de la réglementation des produits antiparasitaires au Canada [81].

Une nouvelle loi sur les produits antiparasitaires est entrée en vigueur le 28 juin 2006 et remplacera la présente loi, établie depuis plus de 35 ans. Elle est fondée sur trois principes essentiels, le renforcement des mesures de protection de la santé et de l'environnement, la transparence accrue du système de réglementation et le renforcement des mesures de contrôle dont les produits antiparasitaires font l'objet après l'homologation. Que ce soit pour la LPA appliquée ou amendée, les produits antiparasitaires doivent être homologués par le ministre de la santé avant de pouvoir être utilisés au Canada. Un produit antiparasitaire ne sera pas homologué ou son homologation ne sera pas renouvelée si les risques qu'il présente pour la santé et l'environnement ainsi que sa valeur sont considérés comme inacceptables par le ministère [81].

Avant d'approuver un pesticide, l'ARLA examine attentivement toutes les données disponibles afin d'établir si le pesticide est acceptable pour l'utilisation. Elle décide ensuite des normes et des conditions qui prévaudront à son utilisation. La nouvelle LPA soutient également la réduction des risques présentés par les pesticides en garantissant seulement, par exemple, l'homologation des pesticides dont la contribution est utile à la lutte antiparasitaire et en accélérant l'homologation des pesticides à moindre risque [81].

La nouvelle loi prescrit que tous les produits antiparasitaires soient réévalués selon un cycle de 15 ans. Elle accorde également à l'ARLA, au nom du ministre de la

santé, le pouvoir de retirer un pesticide du marché si les données requises pour la réévaluation ne sont pas fournies telles que demandées. De plus, la nouvelle loi prescrit également de nouveaux pouvoirs d'inspection pour garantir la conformité à la nouvelle loi et permettre à L' ARLA d'imposer des amendes plus élevées, jusqu'à un million de dollars dans le cas des infractions plus graves [81].

#### **IV- Réglementation Américaine**

Aux Etats-Unis, il existe trois organismes gouvernementaux qui partagent la responsabilité de la réglementation des pesticides, L'Agence de la Protection d'Environnement (EPA), Le Service d'Inspection de la Sécurité Alimentaire du Département de l'Agriculture Américaine (FSIS-USDA) et le Secrétariat Américain aux Produits Alimentaires et Pharmaceutiques (FDA) [82].

L'EPA est chargée de réglementer les pesticides qui sont utilisés par les agriculteurs pour protéger les cultures. Elle établit les limites de tolérances pour chaque pesticide, basée sur les risques potentiels pour la santé humaine posés par ce pesticide.

Les pesticides peuvent présenter des risques pour l'homme et l'environnement. Cependant, il est possible de réduire ces risques de plusieurs façons [83].

- ✓ L'EPA donne la priorité dans son programme d'enregistrement des pesticides chimiques conventionnels aux pesticides à risque réduit ça veut dire faible impact sur la santé humaine, faible toxicité pour les organismes non ciblés par exemple oiseaux, poissons et plantes, faible potentiel de contamination des eaux souterraines, dose d'utilisation réduit, faible résistance des ravageurs potentiels et la compatibilité avec la lutte intégrée.
- ✓ De nombreux pesticides biologiques sont dérivés des matériaux naturels comme les animaux, les plantes, les bactéries et certains minéraux représentent un risque plus faible. Par exemple, l'huile de **canola** et le bicarbonate de soude qui sont considérés comme des biopesticides. Toutefois, d'autres pesticides d'origine végétale tels que la nicotine peuvent être très toxiques.
- ✓ L'EPA est en train d'examiner les pesticides les plus anciens pour s'assurer qu'ils respectent les normes de sécurité actuelles. Les résultats de ces examens comprennent souvent des mesures visant à réduire les risques liés aux pesticides, tels que la création ou l'élargissement des zones tampons pour protéger les eaux

de surface, la modification de la dose ou de la fréquence d'utilisation d'un pesticide pour réduire l'exposition, la limitation de l'utilisation des pesticides au cours des périodes où les espèces non nuisibles pourraient être affectées.

- ✓ Dans de nombreuses situations, il peut y avoir des méthodes non chimiques pour lutter contre les parasites. L'EPA recommande d'utiliser ces méthodes dans le cadre d'une stratégie globale de lutte contre les ravageurs, souvent appelée la lutte intégrée.

Le FSIS qui est un organisme subsidiaire du Département d' Agriculture Américaine, est responsable de la surveillance et l'application des tolérances pour les résidus des pesticides sur la viande, la volaille et certains produits à base d'œufs [84].

La FDA est chargée de faire respecter des tolérances dans les aliments importés et nationaux principalement les fruits et légumes frais. L'approche de la FDA pour le contrôle des résidus des pesticides consiste à la collecte des échantillons de lots produits localement et les denrées alimentaires importées aussi proche que possible de leur point d'entrée dans le système de distribution. Les échantillons importés sont recueillis dans le commerce américain et subissent une analyse des résidus des pesticides pour faire respecter les tolérances définies par l'EPA [84].

Lorsque les résidus des pesticides illégaux sont découverts, la FDA peut imposer diverses sanctions, y compris la saisie de la marchandise ou l'arrêt de la cargaison au port d'entrée. S'il y a des raisons de croire que les prochains lots d'un producteur étranger ou d'une région géographique peuvent être en violation au cours d'une saison, la FDA peut invoquer la détention sans examen physique. Dans ce cas, le produit sera détenu dans le port d'entrée jusqu'à ce que l'analyse sera terminée [84].

## **V- Réglementation Marocaine**

Le Maroc ne dispose pas d'une réglementation nationale qui permet de connaître les LMR des pesticides autorisés dans les produits végétaux destinés à la consommation après traitement par des produits phytosanitaires même si les dossiers d'homologations contiennent, en principe, l'ensemble des données relatives à cet effet. Cet aspect est plus préoccupant pour les produits végétaux destinés au consommateur à l'intérieur du pays [85].

Par contre, les produits destinés à l'export sont soumis aux impératifs des réglementations des pays importateurs, en particulier les pays de l'UE. Ils ne sont acceptés sur ces marchés que s'ils répondent parfaitement aux exigences en matière de LMR [86].

## **VI- Elaboration des limites maximales des résidus**

Avant la mise en vente d'un produit phytosanitaire, des études toxicologiques sont réalisées pour déterminer son innocuité vis-à-vis de l'homme et de l'environnement. C'est pourquoi plusieurs paramètres sont définis à savoir la Dose Sans Effet, la Dose Journalière Admissible, la Dose Journalière Tolérable Provisoire et la Dose Journalière Admissible Temporaire.

### **VI-1 Dose Sans Effet et Dose Journalière Admissible**

La Dose Sans Effet (DSE) C'est un indice de toxicité chronique. C'est la quantité de matière active (mg/kg de poids vif), ingérée quotidiennement durant toute la vie, par un animal de laboratoire sans causer aucun effet toxique [87].

La Dose Journalière Admissible (DJA) est une dose 100 fois plus faible que la DSE. Le coefficient de sécurité (K) de 100 est une précaution supplémentaire pour limiter les risques envers l'homme. Cette dose correspond à la quantité maximale réglementaire des pesticides qui peut être ingérée tous les jours de la vie par un individu sans risque pour la santé. Elle est fonction du poids de l'individu considéré. Elle s'exprime en milligrammes par jour et par kilo de poids corporel [87].

$$\text{DJA} = \text{DES} / \text{K}$$

### **VI-2 Dose Journalière Tolérable Provisoire et Dose Journalière Admissible Temporaire**

La Dose Journalière Tolérable Provisoire (DJTP) représente l'ingestion tolérable chez l'être humain d'un pesticide agricole qui peut être présent sous forme de contaminant dans les aliments, l'eau de boisson et dans l'environnement [88].

La Dose Journalière Admissible Temporaire (DJAT) est une ingestion par jour fixée pour une période de temps déterminée. Elle permet l'obtention d'un certain nombre des données biochimiques, toxicologiques nécessaires pour établir une dose journalière admissible [89].

### **VI-3 Limite Maximale des Résidus Toxicologique**

La Limite Maximale des Résidus Toxicologique représente la concentration en résidus la plus élevée légalement tolérée pour que les denrées restent commercialisables [90]. Elle est obtenue par la formule suivante:

$$LMR = \frac{DJA \times P}{C}$$

$$LMR = (DJA \times 60) / 0,4$$

- DJA : Dose journalière admissible
- P : Poids d'un homme en Kg
- C : Quantité d'aliments consommée chaque jour (Kg)
- 0,4 kg est le coefficient alimentaire ou la quantité moyenne des fruits et légumes consommés par homme et par jour.
- 60 Kg est le poids corporel moyen de l'homme.

### **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la réglementation européenne, canadienne, américaine, codex alimentarius et marocaine des résidus des pesticides sur fruits et légumes.

Nous notons que l'harmonisation des limites maximales des résidus des pesticides par l'union européenne a été entrée en vigueur le premier septembre 2009. A cet effet plusieurs matières actives ont été retirées du marché commercial des produits phytosanitaires et la LMR a été réduite pour d'autres.

### **Chapitre III**

#### **Gestion des pesticides selon les référentiels et les standards de qualité**

L'utilisation des pesticides constitue l'un des éléments clés de développement agricole pour l'amélioration de rendement et de qualité des produits agricoles. Cette utilisation a pour principal objectif de minimiser des pertes causées par les nuisibles. Cependant lorsqu'on applique les pesticides, l'environnement est contaminé par ces substances; que ce soit l'eau, l'air ou le sol. Ils peuvent avoir des effets nocifs sur les organismes, y compris l'être humain. C'est pourquoi de nombreux pays ont légiféré afin de contrôler la vente et l'usage de ces produits. La gestion des pesticides est devenue un élément primordial pour assurer une protection phytosanitaire raisonnable. Elle est devenue un maillon de la sécurité alimentaire et de la préservation de l'environnement. Dans ce chapitre, nous citerons l'expérience de quelques pays sur la gestion des pesticides selon les référentiels et les standards de qualité

#### **I- Code de gestion de la FAO**

Dans le but d'offrir une aide et une orientation pratiques à tous ceux qui sont impliqués dans l'utilisation des pesticides pour la production d'aliments, l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture a préparé des directives qui sont destinées aux décideurs, aux managers, aux superviseurs des champs et aux personnes chargées de la pulvérisation. Toutefois, l'accent doit être mis sur le fait que quelques pays disposent déjà d'une législation pour contrôler la sécurité et l'efficacité de l'utilisation et de l'application des pesticides. Par conséquent, la législation locale ou les codes volontaires doivent être les premières références, conjointement avec cette série de directives fournies comme supplément d'information. Pour d'autres pays, les directives pourraient constituer un guide, le temps de mettre en place une législation appropriée. Le code de gestion des pesticides comprend le transport et le stockage des pesticides, la gestion des déchets, l'excès de bouillie et la protection du personnel [65].

#### **I-1 Transport des pesticides**

Le transport des pesticides peut être contrôlé par la réglementation nationale relative aux mouvements des produits dangereux, qui prévoit déjà des procédures d'urgence en cas d'accident de circulation. Plusieurs fabricants des pesticides émettent des cartes d'urgence de transport pour les conducteurs des véhicules transportant les

pesticides dangereux. Les emballages des pesticides doivent être vérifiés pour détecter les fuites et les dégâts, et avoir toujours leurs étiquettes [66].

Les pesticides doivent toujours être transportés dans leur emballage d'origine. On doit faire très attention lorsqu'on utilise des véhicules de la ferme pour transporter les pesticides pour qu'il soit bien protégé et isolés, et les versements des produits sont couverts par une matière absorbante non-combustible.

## **I-2 Stockage des pesticides**

Le stockage des pesticides dans une ferme devrait être couvert par la législation locale et les stocks ne doivent pas dépasser le minimum requis pour subvenir au besoin maximal. Le bon stockage est essentiel pour maintenir un environnement de travail sécurisant, maximiser la durée de vie du produit sur les rayons et réduire les risques de feu et de versement du produit [66].

Le magasin doit être réservé aux pesticides, accessible en cas d'urgence et fermé lorsqu'il n'est pas utilisé. Il doit être suffisamment grand pour contenir les quantités de pesticides à stocker. Il faut prévoir une capacité supplémentaire de 15 % pour le déplacement des stocks et d'éventuelles besoins futurs, outre l'espace pour livrer et reconditionner les insecticides et pour les conteneurs vides. Le magasin doit également être bien ventilé pour empêcher l'accumulation de vapeur des pesticides et de trop fortes températures. Les sols doivent être en ciment lisse et imperméables pour éviter l'absorption de produits déversés et faciliter le nettoyage.

Idéalement, le toit doit être construit de matériau léger qui s'effondrera en cas d'incendie et laissera échapper la fumée et les vapeurs, évitant ainsi les explosions. Toutefois, ce matériau doit pouvoir résister aux violents orages. Les conditions météorologiques de la région conditionnent le matériel de construction du toit. Il ne faut pas prévoir des fenêtres s'il existe d'autres moyens de ventilation et d'éclairage, elles doivent être abritées du soleil et munies des barreaux pour que personne ne puisse entrer dans le magasin.

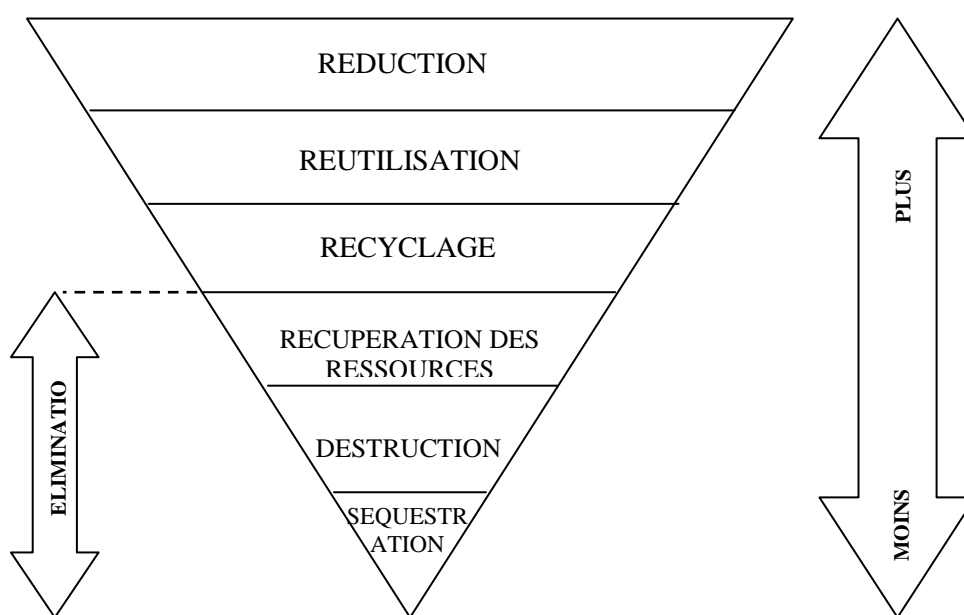
Le magasin de stockage doit être bien éclairé pour permettre une lecture facile des étiquettes des produits. Les étincelles pouvant causer des incendies, les installations électriques doivent être correctement isolées avec des équipements ignifuges et antipoussières, l'eau courante et savon sont indispensables pour se laver les mains et le visage et pour la décontamination des employés qui seraient éclaboussés accidentellement par des substances chimiques.

Il faut qu'il y ait un puisard extérieur aux parois en béton dans lequel les fuites et les déversements puissent s'écouler avant d'être neutralisés et éliminés.

Le stockage des pesticides ne doit, en aucune circonstance, avoir lieu proche des produits alimentaires. Les emballages des pesticides doivent être toujours fermés lorsqu'ils ne sont pas utilisés, et être à l'abri de toute interférence accidentelle, surtout lorsque les opérateurs travaillent loin des lieux de mélange non surveillés. Les pesticides contenus dans des emballages endommagés devraient être versés dans d'autres récipients propres, en bon état et bien étiquetés. Le contrôle du stock du magasin doit viser à ce que le vieux stock du même produit soit utilisé avant le plus récent. Un bon contrôle du stock et une planification précise impliquera que la perte du concentré et de la bouillie est réduite au minimum. Toutefois, lorsqu'il est question de détruire les vieux produits chimiques, une entreprise autorisée devrait s'en occuper. Les produits chimiques à détruire devraient être dans leurs emballages originaux, bien étiquetés conformément à la réglementation locale [68].

### I-3 Gestion des déchets

La gestion des déchets des emballages vides des pesticides, les pesticides périmés, les reliquats de bouillie de pulvérisation se fait selon un ordre de priorité pour la sélection des méthodes les plus favorables. La plupart des options préférées sont celles qui n'ont pas d'impact ou un minimum de répercussions négatives sur l'environnement, tandis que les moins privilégiées ont un impact négatif. Beaucoup de pays consacrent la hiérarchie dans leur législation environnementale [68] (Figure 2).



**Figure 2 :** Hiérarchie de gestion des déchets

Avant leur destruction, les emballages des produits chimiques vides doivent être soigneusement nettoyés, soit en utilisant une buse de rinçage autorisée ou en procédant à la technique manuelle du rinçage triple qui doit être effectué au moment où les emballages sont vidés pour que les produits de nettoyage puissent être ajoutés dans la cuve dans le champ.

Si ceci n'est pas possible, le produit de rinçage doit être récupéré, clairement étiqueté et stocké pour une utilisation ultérieure comme produit diluant. Les emballages vides doivent être soigneusement stockés avant d'être détruits conformément à la législation locale.

Les moyens de destruction des emballages diffèrent d'un pays à l'autre:

❖ Réduction

L'utilisation de moins des pesticides en adoptant des pratiques telles que la lutte intégrée des nuisibles (IPM) permettra de réduire la quantité des conteneurs. Elle réduit également les rejets des pesticides dans l'environnement et elle est économique pour l'utilisateur. L'utilisation de conteneurs solubles dans l'eau évite de générer des conteneurs contaminés.

❖ Réutilisation

L'utilisation de la boucle fermée des conteneurs réutilisables lui permet d'être utilisé plusieurs fois avant qu'il n'atteigne la fin de sa vie, quand il doit être recyclé ou éliminé. Les conteneurs réutilisables sont préférables car ils évitent les coûts environnementaux de la fabrication et l'élimination des plusieurs conteneurs.

❖ Recyclage

Le recyclage est le retraitement des matériaux à partir de laquelle le conteneur a été construit dans d'autres produits. Le recyclage génère peu des coûts environnementaux, tels que l'utilisation de l'énergie dans le retraitement des matériaux, mais il n'y a pas de perte de la matière première. Il est préférable à des options dont le matériel est détruit ou inaccessible à l'emploi.

❖ Récupération des ressources

Tous les différents types des matières plastiques utilisées pour les contenants de pesticides ont une forte valeur calorifique qui peut être utilisé comme carburant de substitution dans le processus de production de clinker dans les fours de cimenterie. Avec la raréfaction et du coût élevé des combustibles fossiles, les industries à forte intensité thermique, comme le ciment fabrication, est à la recherche des carburants de substitution. Le processus de production clinker est également efficace dans la

destruction des résidus des pesticides dans les conteneurs, car il nécessite un long temps de séjour à des températures élevées dans un milieu alcalin.

❖ Destruction

L'incinération à haute température détruit les contenants des pesticides et de leurs contaminants et convertit leurs composants chimiques en sous-produits moins dangereux.

❖ Séquestration

L'enfouissement ou le stockage permanent des conteneurs sont des exemples de la séquestration. Les conteneurs existent encore, mais leur danger sur la santé publique ou l'environnement est empêché. La séquestration peut utiliser des terres très rares, ce qui les rend inutilisables pour l'agriculture. Les sites d'enterrement ne doivent pas être à proximité des cours d'eau.

#### **I-4 Protection personnelle**

Il existe trois principales voies de pénétration des produits chimiques dans le corps [65] :

- ✓ Ingestion accidentelle ou délibérée.
- ✓ Pénétration cutanée suite à la manipulation, la mesure ou le versement délibéré du concentré.
- ✓ Aspiration des petites particules ou poussière lors de la manipulation et de la pulvérisation.

La pénétration cutanée est le danger le plus fréquent qui est réduit en évitant une exposition aux pesticides par l'utilisation de l'équipement de protection du personnel (EPP) et par l'hygiène personnelle, en lavant les parties du corps exposées au produit après le travail et avant de manger, de fumer et de faire sa toilette. L'EPP doit être choisi selon les recommandations qui figurent sur l'étiquette. Il doit être confortable à porter et fabriqué à l'aide des matériaux imperméables aux pesticides.

L'EPP ne demeurera de qualité que s'il est soigneusement choisi et entretenu. Si l'équipement est endommagé, il doit être refait de manière à retrouver son état d'origine; autrement, il doit être remplacé. Les éléments, comme le masque de respiration, doivent être vérifiés de manière régulière et les parties du filtre doivent être changées conformément aux instructions du fabricant.

Il y a lieu de rappeler que les produits contenant la même matière active mais qui sont vendus sous des marques différentes peut avoir différents risques en raison de la

formulation du produit. Il faut toujours consulter avec attention l'étiquette de la marque du produit utilisé.

Le public doit être aussi protégé, avant et après la pulvérisation, au même titre que les travailleurs qui manipulent et appliquent les pesticides, par exemple, là où il peut avoir accès à une zone traitée. Egaleme nt, l'accès du bétail aux zones traitées, juste après pulvérisation, devrait être interdit.

La santé des opérateurs exposés aux pesticides doit être surveillée. La surveillance doit inclure les dossiers et les contrôles médicaux, qui peuvent indiquer aux autorités médicales des changements dans l'état de santé dus à l'exposition aux pesticides. Elle peut aussi indiquer si les mesures de sécurité et la sélection et l'utilisation de l'EPP, en ce qui concerne les produits utilisés, sont adéquates.

Le danger potentiel du produit choisi, associé à la durée d'exposition de l'utilisateur au pesticide, déterminera les techniques de surveillance de la santé ainsi que leur fréquence.

#### **I-5 Destruction de l'excès de bouillie**

La perte des pesticides est présentée sous forme de surplus de bouillie et de produit concentré. Le matériel, les vêtements de protection contaminés, les composants des filtres de la cabine du tracteur et les tissus utilisés pour absorber les versements doivent aussi être détruits [65]. La bouillie non utilisée et les produits de nettoyage de la cuve peuvent causer de sérieux problèmes, surtout au niveau des fermes horticoles, où on effectue différents traitements chimiques. L'installation d'une unité consacrée à la gestion des produits de lavage devrait être sérieusement considérée.

L'application d'un excédent de bouillie et de produit de nettoyage sur la culture est une première priorité, même si cela implique que le dosage pour l'avant dernier remplissage de la cuve est réduit de manière à ne pas dépasser la dose pré inscrite sur l'étiquette.

Un bon contrôle de stock de produit permettra de réduire au minimum le surplus des produits concentrés. Dans certains pays, les produits chimiques non utilisés peuvent être retournés au revendeur; autrement, on aura recours à une entreprise contractante autorisée à la destruction des produits chimiques. Dans un tel cas, ces produits doivent être soigneusement emballés et clairement étiquetés conformément à la législation locale pour éviter tout danger pendant le transport.

## **II- Gestion des pesticides en Europe**

En vue de développer les bonnes pratiques de gestion des produits phytopharmaceutiques et les diffuser à travers l'information, la formation et la démonstration à une large échelle en Europe, le projet intitulé « Former les opérateurs en vue de prévenir la pollution par des sources ponctuelles » cofinancé par l'Association Européenne de Protection des Cultures (AEPC) et la Commission Européenne (CE) a été lancé en novembre 2005 en impliquant 15 pays partenaires et 11 organisations regroupés en 4 grandes régions européennes, le Nord (Danemark, Finlande et Suède), l'Est (Pologne, Hongrie, République tchèque, Slovaquie), le Sud (Italie, Portugal, Espagne et le Sud de la France) et le Centre (Allemagne, Pays-Bas, Belgique, Nord de la France, Royaume-Uni). Plus de 800 documents destinés aux prescripteurs et conseillers du monde agricole ont été recensés. Ils traitent des précautions d'usage des produits phytosanitaires; en parallèle une centaine d'études scientifiques et d'études de terrain ont été analysées. Toute cette documentation regroupée dans la base des données de ce programme a permis l'élaboration d'un socle commun de bonnes pratiques. Les principaux postes concernés sont Le transport ; le stockage et la gestion des déchets et des effluents [67].

### **II-1 Transport des pesticides et de la bouillie**

La majorité des produits phytopharmaceutiques sont classés dangereux au transport. Ils sont identifiables sur l'emballage par un losange, pointe en bas, dont la couleur varie en fonction du danger. Les classes de danger les plus courantes sont les classes 9 ; 3 ; 6 et 8.

La classe de danger au transport est différente de celle qu'on retrouve sur l'étiquette de sécurité du produit. L'étiquette de danger au transport ne se retrouve pas systématiquement sur le produit déconditionné pour la vente au détail. Elle est apposée sur l'emballage qui est utilisé pour le transport, carton de plusieurs bidons, bidon en gros conditionnement. Dans tous les cas, il est recommandé de se renseigner auprès de distributeur pour mieux connaître le classement des produits transportés.

Les produits dangereux au transport sont soumis à la réglementation de l'Accord Européen relatif au Transport des Matières Dangereuses par la Route qui impose des contraintes à savoir la formation du chauffeur, l'équipement du véhicule et document de transport...mais les agriculteurs en sont dispensés dans la mesure où ils respectent les seuils de quantités transportées suivantes [68]:

- ✓ moins de 50 kg des produits phytosanitaires classés « dangereux au transport » avec une voiture particulière,
- ✓ moins de 1 tonne de produits phytosanitaires classés « dangereux au transport » avec un engin agricole tracteur et remorque, conduit par l'exploitant ou son salarié de plus de 18 ans.

Dans tous les cas, il est interdit de transporter ce chargement en association avec d'autres produits tels que l'engrais, et l'alimentation pour le bétail...

La réglementation impose également de transporter les produits dans leurs emballages d'origine, avec leurs étiquettes portant les instructions d'utilisation des produits. Afin de respecter la réglementation et de minimiser les risques liés au transport des produits phytopharmaceutiques, il est préférable que la livraison soit directe à la ferme par le fournisseur. Le transport des bouillies de traitement dans la cuve du pulvérisateur est autorisé. Cependant pour limiter les risques liés au transport, notamment lors du passage dans une zone sensible, il est fortement recommandé de:

- ✓ Vérifier régulièrement les fixations du pulvérisateur, porté ou traîné, au tracteur,
- ✓ S'assurer systématiquement de la fermeture des couvercles et vanne de vidange du fond de cuve,
- ✓ Débrayer la pompe du pulvérisateur lors des déplacements de la ferme au champ.

## **II-2 Stockage des pesticides**

Le stockage des pesticides se fait dans un local bien aménagé et conforme à la réglementation en répondant à 3 objectifs: sécuriser l'utilisateur et les tiers, conserver les produits dans des bonnes conditions et protéger l'environnement. Les aménagements obligatoires vont dépendre des quantités stockées, ainsi que du nombre de personnes ayant accès au local.

Bien qu'il n'existe pas de distance réglementaire, il est souhaitable que le local soit éloigné des habitations et des points d'eau d'au moins de 50 m. L'accès au local doit aussi être limité aux seuls utilisateurs et proche du poste de remplissage du pulvérisateur afin d'éviter les risques de pollutions ponctuelles liées aux chutes ou renversements des bidons.

Les matériaux de construction sont au libre choix de l'agriculteur. Cependant, la responsabilité de l'exploitant peut être engagée en cas d'accident par exemple incendie, ce qui nécessite de prendre certaines précautions. Ainsi, il est recommandé qu'ils soient résistants au feu et de s'assurer de la conformité de l'installation électrique.

Pour aérer correctement le local, une large grille en position haute et basse à l'angle opposé suffisent à créer une circulation passive de l'air. Ces ouvertures pourront être bouchées en cas de risque de gel. Une bonne isolation du local est importante pour protéger les produits du froid, mais également des températures trop élevées qui génèrent des vapeurs nocives pour l'utilisateur. Pour faciliter le nettoyage et améliorer la sécurité, il est préférable de prévoir un sol étanche et une rétention sur le pourtour. La réalisation d'une pente vers un point bas facilitera la récupération des éventuelles fuites de produit. Pour les étagères, on comptera 1 mètre de linéaire pour 50 litres ou 50 kg de produits. Elles seront peu profondes entre 40 et 60 cm de large pour avoir une bonne visibilité de l'état du stock. Elles devront être métalliques ou en matériau non absorbant. Ainsi, une fuite sera rapidement détectée et les étagères seront faciles à nettoyer. On évitera les étagères trop hautes plus de 150 cm qui rendent la manipulation difficile et augmentent les risques de chute. Les bidons les plus gros et les liquides seront stockés au sol de préférence sur des palettes en plastique.

Les emballages vides et les produits phytosanitaires non utilisables pourront être stockés dans le local de stockage des produits mais ils seront mis à part et clairement identifiés en attendant la prochaine collecte.

Il est conseillé de dater les bidons dès leur arrivée dans le local afin de pouvoir appliquer la règle de premier entré – premier sorti et d'éviter ainsi d'avoir à gérer des stocks de produits périmés. Les produits peuvent ensuite être rangés par groupe de produit famille et par type de cultures. Il est nécessaire de faire un tri par catégorie de toxicité des produits sur chaque étagère selon les phrases des risques mentionnée sur l'étiquette (Tableau 3) [68].

**Tableau 3 :** Classification des produits selon les phrases des risques.

Classe du produit	Catégorie	Symbole	Phrase de risque
Cancérogène	1	Toxique (T)	R 45 ou R 49
	2	Toxique (T)	R 45 ou R 49
	3	Nocif (Xn)	R 40
Mutagène	1	Toxique (T)	R46
	2	Toxique (T)	R46
	3	Nocif (Xn)	R68
Reprotoxiques	1	Toxique (T)	R60 ou /et R61
	2	Toxique (T)	R60 ou /et R61
	3	Nocif (Xn)	R62 ou /et R63

Les produits sont conservés dans leur emballage d'origine, soigneusement refermés et nettoyés pour éviter les odeurs. Lorsqu'un emballage fuit le produit doit être placé dans un nouvel emballage hermétique portant une étiquette indiquant le nom du produit et les dangers qu'il présente. Les ustensiles de préparation et de nettoyage doivent être spécifiques. Ils peuvent être entreposés dans le local de stockage. En cas d'accident, on prévoira aussi un stock de matière absorbante, telles que sciure, litière pour chat ou vermiculite. Les matières absorbantes souillées par les produits phytopharmaceutiques ont un statut des déchets dangereux. Dans ce cas, le recours à une entreprise spécialisée sera nécessaire. A proximité du local de stockage des produits phytopharmaceutiques, il est conseillé de prévoir un espace aménagé comprenant :

- ✓ Une armoire vestiaire à double compartiment pour le rangement des équipements individuels de protection (EPI) tels que les gants, combinaison, masque.
- ✓ Un espace pour le rangement de la documentation et la réalisation des enregistrements consécutifs aux traitements.

### **II-3 Gestion des fonds des cuves et le lavage du pulvérisateur**

La réglementation définit les effluents phytosanitaires comme étant les restes de bouillie et les fonds de cuve non pulvérisable, ainsi que les eaux de nettoyage du pulvérisateur issues de rinçage intérieur et de lavage extérieur. Ces effluents sont considérés comme déchets dangereux et doivent être éliminés conformément à la réglementation (Tableau 4) [69].

**Tableau 4 : Gestion des effluents phytosanitaires.**

<b>Conditions</b>	<b>Exigences réglementaires</b>
Gestion des fonds des cuves à la parcelle	-Assurer une dilution suffisante du fond de cuve soit 1/5 avant de le pulvériser sur la parcelle venant d'être traitée. - Assurer une division par 100 du fond de cuve final avant de pouvoir le vidanger sur la parcelle. - Disposer d'une réserve d'eau claire sur le pulvérisateur pour assurer cette dilution soit un volume d'au moins 10% de la cuve principale.
Gestion des fonds des cuves et des eaux de lavage sur le site de l'exploitation	Les effluents doivent être récupérés, stockés puis traités avec un procédé de traitement physico-chimique ou biologique reconnu par l'administration ou éliminés par un centre agréé.
Lavage de l'extérieur du pulvérisateur sur la parcelle	-Rinçage préalable du fond de cuve. -Respect des conditions de lavage loin de 50 m par rapport à un point d'eau.

## **II- 4 Gestion des déchets et des emballages**

Les déchets générés par les activités agricoles sont considérés comme des déchets dangereux, qui doivent être éliminés dans des filières spécialisées. Dans la pratique, chaque type de déchet doit faire l'objet d'une gestion particulière pour minimiser les risques de pollution.

### **II-4-1 Emballages Vides des Produits Phytosanitaires**

Après usage les emballages des produits liquides doivent être rincés avec de l'eau claire, et le liquide résultant de ce rinçage doit être vidé dans le cuve du pulvérisateur. Pour être efficace, on conseillera de réaliser au moins 3 rinçages successifs. Les pulvérisateurs équipés d'un incorporateur de produit disposent le plus souvent d'un rince-bidons qui facilite cette opération. Un point d'eau équipé d'un jet est néanmoins souvent très utile sur l'aire de remplissage pour réaliser un rinçage complet.

Pour être admis dans la filière de collecte, les emballages doivent être parfaitement rincés et également bien égouttés. Un équipement installé sur la pailleasse de préparation facilite cette opération. Les bidons peuvent ensuite être stockés dans les sachées fournies par les distributeurs et prévues à cet effet.

En attendant les dates de collecte, il est conseillé de stocker ces emballages dans un endroit couvert. Différents systèmes sont adoptés pour laisser sécher ces bidons vides qui permet de récupérer les eaux contaminées qui s'égouttent.

De même qu'avec les emballages vides, des précautions doivent être prises pour gérer les produits phytosanitaires non utilisables (PPNU). Ils doivent être conservés dans leurs emballages d'origine et avoir une étiquette lisible. Ils peuvent être stockés dans le local de stockage, mais soigneusement identifiés et séparés des autres produits. Ils ne peuvent en aucun cas être enterrés ou vidés ni dans la nature ni dans le réseau d'eau.

### **III - Gestion des pesticides au Canada**

#### **III-1 Stockage des pesticides**

Le code de gestion des pesticides au Canada a été mis en vigueur le 3 avril 2003 qui exige des normes rigoureuses pour encadrer l'entreposage des pesticides citées ci-dessous [69].

- ❖ Les pesticides doivent être entreposés de manière à ne pas entrer en contact avec les aliments et les boissons destinés aux humains ou aux animaux.
- ❖ Les pesticides doivent être entreposés de manière à ne pas nuire à la santé et à la sécurité d'une personne.
- ❖ Les produits entreposés ne doivent pas contaminer l'environnement ou d'autres pesticides. L'entrepôt doit être loin de l'eau de surface et des sites naturels et exclusivement à entreposer des pesticides.
- ❖ Les panneaux avertisseurs portant l'inscription « Produits chimiques - Attention » doit être posé sur toutes les portes de l'entrepôt.
- ❖ L'entrepôt doit être ventilé vers l'extérieur. On peut faire sortir les vapeurs par aération naturelle ou ventilation mécanique afin d'améliorer la qualité de l'air.
- ❖ Les portes doivent être verrouillées afin de prévenir le vol et l'accès interdit.
- ❖ L'endroit pour les vêtements de protection et les masques respiratoires doivent être facilement accessibles et entreposés de manière à ne pas être contaminés,
- ❖ Les numéros de téléphone des services d'urgence doivent être affichés à un endroit permanent qui comprend les numéros d'hôpital, de service d'ambulance, de médecin, de centre antipoison, du Centre d'intervention en cas de déversement, du service d'incendie, de la police et du ministère de l'Environnement.

- ❖ L'entrepôt doit reposer sur un plancher à l'épreuve des infiltrations. Il ne doit comprendre aucun drain que ce soit. De nombreux exploitants se servent de béton verni. Pour retenir les déversements, il doit également y avoir un rebord tout autour du plancher de l'entrepôt.
- ❖ Des matériaux comme de la sciure de bois, de la terre ou de la litière pour chat doivent être à portée de la main pour absorber les déversements.
- ❖ L'entrepôt doit être structuré de manière à ce que les herbicides soient séparés des insecticides et des pesticides.
- ❖ L'entrepôt doit demeurer sec et sûr afin de protéger les produits chimiques entreposés. L'humidité peut faire céder ou fondre certains matériaux d'emballage ou rendre les étiquettes difficiles à lire.
- ❖ Si l'entrepôt des pesticides se trouve dans un bâtiment, les murs de séparation internes doivent avoir un indice de résistance au feu d'une heure au minimum.
- ❖ Les produits sont posés sur des palettes afin qu'ils ne touchent pas le sol et qu'ils y aient un espace maximum pour contenir un déversement.
- ❖ Les portes sont de taille adéquate afin de pouvoir entreposer des pesticides en vrac.

### **III-2 Gestion des emballages vides des pesticides**

Au Canada, L'agriculture utilise plus de 85% des produits anti-parasitaires vendus et doit faire face chaque année au problème de disposition de ses contenants vides. Afin de soulager l'environnement des millions des contenants enfouis, brûlés, cachés, réutilisés ou accumulés [70]. L'Institut pour la Protection des Cultures (IPC) connu sous le nom de l'Association Canadienne de l'Industrie des Produits Antiparasitaires, s'est dotée d'un code de bonne pratique et de bonne conduite appelé gestion responsable qui stipule entre autres la prise en charge de cycle de vie entier des produits antiparasitaires, jusqu'aux déchets. Suite à cet engagement, le programme de gestion des contenants vides des pesticides fut élaboré avec la collaboration des ministères de l'Agriculture, de l'Environnement, des détaillants et des utilisateurs [70].

La philosophie des 3R qui est la réduction, la réutilisation et le recyclage fut appliquée. L'effort de réduction des contenants des produits antiparasitaires s'est traduit en outre par la mise au point des sacs hydrosolubles, par l'utilisation des formulations plus concentrées tout en introduisant des molécules plus actives nécessitant ainsi moins d'emballage. La réutilisation a été mise en évidence par l'apparition de système de vrac réutilisable, diminuant par le fait même l'utilisation des contenants à usage unique.

Enfin, le recyclage représente le gros du programme s'est matérialisé par l'élaboration d'une structure de récupération, d'une expertise de manutention et de développement des débouchés pour ces matériaux recyclés.

Les contenants vides doivent être rincés trois fois, avant d'être retourné aux sites de collecte. La plupart des fournisseurs des produits anti-parasitaires agricoles sont accrédités à cette fin et peuvent recueillir les contenants vides qui sont ainsi récupérés et recyclés pour la plupart en piquets de clôture agricole et/ou servent de source d'énergie convertie pour le secteur industriel.

Depuis la création du programme en 1989, plus de 70 millions des contenants des pesticides vides en plastique ont été collectées et recyclées sans danger. Environ six millions des conteneurs vides sont collectées dans 1100 sites de collecte désignés à travers les régions rurales du Canada chaque année [71].

### **III-3 Devenir des reliquats de bouillie de pulvérisation**

Il est indispensable de calculer avec précision le volume de la bouillie à pulvériser. Pour cela, il est recommandé d'utiliser le surplus dans des parcelles qui nécessitent le même traitement et appliquer les doses inscrites sur l'étiquette et que le pesticide est homologué pour la culture en question. Si ce n'est pas possible, diluer le surplus de bouillie 10 fois avec de l'eau et le pulvériser sur un champ en jachère ou récolté. Être prudent dans le choix des cultures de rotation pour ces champs lors de l'élimination de surplus de bouillie d'herbicides résiduels [72]. La bouillie non diluée ne doit pas être pulvérisé à nouveau sur un champ traité. Le fait de pulvériser une zone deux fois revient à doubler la dose recommandée, ce qui risque de laisser un niveau illégal des résidus des pesticides dans la culture ou des résidus dangereux dans le sol qui risquent de nuire à une culture subséquente. Pour faciliter l'élimination des surplus de bouillie au champ on a recours à un pulvérisateur muni d'une cuve de rinçage d'un volume de 10 % du réservoir avec un puit de soutirage [73].

### **III-4 Gestion des pesticides périmés**

Les surplus des concentrés et les produits périmés contiennent des ingrédients actifs. Ces produits sont généralement toxiques et doivent être entreposés dans un lieu sûr. Les contenants intacts des produits inutilisés peuvent être gardés pour une utilisation ultérieure. Ils peuvent également être retournés aux fournisseurs. En effet, ceux-ci reprennent les produits périmés et ceux dont l'homologation a été annulée. En

dernier recours, les pesticides hors usage doivent être collectés par des détenteurs de permis du ministère de l'Environnement afin de les brûler dans des incinérateurs. Dans le cas où les produits doivent être entreposés durant un certain temps avant leur élimination, les normes d'entreposage du règlement sur les matières dangereuses s'appliquent seulement lorsque les produits sont reconnus comme étant des matières dangereuses et que la quantité de pesticides concentrés est supérieure à 100 kilogrammes [74].

#### **IV- Gestion des pesticides selon les référentiels et les standards de qualité**

La sécurité alimentaire est devenue une exigence mondiale à la suite des crises sanitaires qui ont secoué le monde, et plus particulièrement l'Europe et les Etats Unies d'Amérique. Les dangers ont augmenté la prise de conscience du consommateur, surtout au niveau des pays importateurs du nord, qui, aujourd'hui, a besoin d'être réassuré davantage concernant son alimentation et son environnement. Cette situation a entraîné le développement des concepts de salubrité et de sécurité alimentaire et de respect de l'environnement. Ces derniers se manifestent dans le cadre de systèmes de management de la qualité et de la sécurité alimentaire qui couvrent toute la chaîne agroalimentaire depuis le produit primaire jusqu'au consommateur. Parmi les référentiels de qualité mis en application, on cite le Global GAP, Nature's Choice, BRC. Lors de ces dernières années, de nombreuses entreprises horticoles marocaines orientées vers l'exportation ont été obligées de s'aligner et d'adopter les systèmes et référentiels de management de la qualité exigés par les clients étrangers.

L'EurepGAP (Euro-Retailer Produce Working Group - Good Agricultural Practice), instauré en 1997, présente l'avantage d'être applicable aux produits agricoles et comprend un référentiel spécifique aux fruits et légumes. Il couvre le marché européen, principale destination des produits horticoles marocains. La conformité aux exigences de ce référentiel n'est plus simplement un argument commercial mais, il commence à devenir une véritable barrière à l'accès à certaines des plus grandes enseignes de la distribution européennes. Les principes du programme EurepGAP sont basés sur la sécurité alimentaire, la protection de l'environnement, la protection sociale, la sécurité et la santé des ouvriers [75].

#### **IV-1 Traçabilité et stockage des pesticides**

La traçabilité est une exigence majeure au niveau du référentiel EurepGAP. En effet, toutes les pratiques de la ferme, sans aucune exception, doivent être documentées surtout celles en relation avec les pesticides. Les producteurs doivent tenir à jour et archiver les enregistrements afin de prouver que toutes les activités de production sont conformes au Bonne Pratique Agricole et de retracer l'histoire des produits de l'exploitation agricole au consommateur final. Les enregistrements correspondants doivent être conservés pour une durée minimale de deux ans [74].

La première chose demandée dans un lieu de stockage des produits phytosanitaires est la signalisation de l'utilité de ce local par exemple magasin de stockage des produits phytosanitaires qui doit être strictement utilisé pour le stockage des pesticides, construit des matériaux résistants au feu, protégé et fermé à clés qui sont gardées par un responsable autorisé. Il faut que le stock soit suffisamment ventilé pour assurer le dégagement de toute vapeur potentielle, bien éclairé pour que les étiquettes des produits dans les rayons puissent être lues facilement. Il vaut mieux qu'il soit plus ou moins spacieux, à accès facile pour le dépôt des produits [75].

Les étagères de stockage doivent être construites de matériau non absorbant en cas de fuite. Pour assurer qu'il n'y ait aucun débordement des pesticides vers l'extérieur du local, des dispositifs tels que le sable, la brosse, la pelle et le sacs plastique sont mis à disposition afin d'absorber les quantités renversées des produits. Egalement, il doit être équipés d'appareils de mesure.

Il est primordial d'avoir des installations pour gérer tout cas d'accident ou d'urgence notamment un robinet d'eau courante situé à une distance maximum de 10 mètre pour pouvoir se laver les yeux; les équipements de premiers secours et des procédures claires en cas d'accidents avec une liste des numéros de téléphones d'urgences et les mesures de base des premiers soins [75].

Les systèmes d'avertissements des risques et des dangers exigés doivent être toujours clairement signalés sur le lieu de stockage des pesticides.

Seul le personnel qualifié ayant des certificats d'application des pesticides ou une formation interne spécifique sur la manipulation des pesticides qui a le droit d'accéder au stock. Dans le cas où les produits phytosanitaires sont stockés dans un entrepôt, ce dernier doit être équipé d'un réservoir de drainage résistant et étanche, avec une capacité de 100 % des liquides stockés [73].

Le stock doit contenir seulement les produits phytosanitaires homologués pour les cultures possibles dans les rotations. Les produits phytosanitaires doivent être arrangés de façon à ce que les produits poudreux et granulés soient stockés sur les étagères au dessus des produits liquides. Ils doivent être classés selon l'emballage et la catégorie.

#### **IV-2 Emballages vides des produits phytosanitaires**

Les emballages vides des produits phytosanitaires (EVPP) doivent être collectés et stockés dans une infrastructure convenable protégée à accès autorisé juste au personnel responsable. Ils sont ensuite éliminés conformément à la législation nationale en évitant toute contamination de l'environnement. Les dossiers précisent l'élimination des produits phytosanitaires non utilisés (PPNU) par un entrepreneur officiellement agréé. En cas d'impossibilité, les PPNU sont conservés en endroit sûr et identifiés. Le surplus de bouillie de pulvérisation, l'eau de nettoyage des bacs de traitement et le fond de cuve ou les eaux de nettoyage du réservoir sont éliminés en conformité avec la réglementation nationale ou locale. En l'absence de réglementation, ils sont pulvérisés dans un endroit utilisés sur une partie non traitée de la culture ou mis dans un bac et laissés s'évaporer [73-75].

#### **IV-3 Equipement de protection et analyse des résidus des pesticides.**

Les ouvriers qui manipulent les produits phytosanitaires doivent être équipés de vêtements de protection à savoir le masque, les bottes, les gants, les lunettes et une combinaison imperméable. Après chaque utilisation, ces vêtements de protection, y compris les filtres de remplacement, sont lavés et entreposés loin des pesticides et de tout autre produit chimique susceptibles de les contaminer.

Pour le contrôle des résidus des pesticides, le référentiel qualité exige aux producteurs de faire des analyses des résidus des pesticides sur les cultures dans des laboratoires certifiés ISO17025. Ces analyses vont faire partie de la documentation que l'auditeur externe vérifierait au cours de sa visite. Le producteur doit prouver ses connaissances relatives au marché sur lequel il entend commercialiser son produit et aux restrictions en matière des LMR [75].

<p style="text-align: center;"><b>Chapitre IV</b> <b>Gestion des pesticides en culture sous serre de l'haricot vert dans quelques exploitations dans la région du Souss-Massa</b></p>
---

## **I - Caractéristiques de la plante**

### **I-1 Botanique**

L'haricot (*Phaseolus vulgaris*) est une plante annuelle originaire d'Amérique du Sud. Elle a été introduite en Europe au 16<sup>ème</sup> siècle par les Espagnoles et les Portugais. Elle est cultivée dans le monde entier et appartient à la famille botanique des légumineuses ou papillonacées.

La culture de l'haricot n'est pas un fait dû au hasard, mais c'est une culture dotée d'une bonne diversification permettant l'amélioration de la fertilité du sol et la valorisation des intrants. Actuellement, l'haricot est un des légumes les plus répandus dans le monde. Il est largement consommé en sec et en frais ou sous forme de différentes conserves pendant toute l'année, cette étendue rapide de l'haricot peut être expliquée par les hautes qualités nutritives et gustatives des gousses et des graines [91].

La culture de l'haricot est caractérisée par le cycle de la plante qui est court 75 à 80 jours et qui n'exige pas beaucoup d'entretien. Elle représente une source alimentaire importante des protéines, de sels minéraux et de vitamines. La disponibilité de la main d'œuvre dans la culture et le prix de vente à l'extérieur est assez élevée d'où une assurance sur le marché extérieur plus stable à travers la marge bénéficiaire qui peut en découler.

### **I-2 Morphologie de la plante**

#### **I-2-1 Plante et système racinaire**

L'haricot est une plante annuelle à végétation relativement rapide quand les conditions sont favorables pour son développement et elle se développe selon deux modes, bien distincts qui constituent le premier critère de la classification pratique des variétés.

- Chez l'haricot à croissance indéterminée, la tige volubile est faiblement ramifiée qui peut atteindre 3 m. Ce type est représenté par la variété dite « à rames ».
- Chez l'haricot à croissance déterminée la tige la plus forte donne une plante buissonnante de 35 à 50 cm de hauteur, l'angle d'insertion des ramifications conféré à la plante un port plus au moins ouvert ou dressé, dans ce type, certaines variétés dites « filantes » ont la tendance à répartir sur leur extrémités [92].

Le système racinaire est généralement faible et situé peu profondément dans le sol, la plupart des racines se développent à une profondeur de 15 cm, mais il y a des racines séparées qui atteignent une profondeur de 1,2 à 1,4 m [93].

Le développement des racines est en rapport avec les conditions climatiques du sol. Elle croît rapidement de 2 à 3 semaines après le semis, elle ne supporte pas le repiquage. Pendant la végétation, les racines développent des nodosités fixatrices de l'azote atmosphérique [94].

### **I-2-2 Tige et fleur**

La tige est angulaire, mince, volubile et longue. La longueur de la tige varie selon les variétés, par exemple l'haricot à rame peut atteindre 4 à 5 m. Les feuilles sont de deux types, simples et opposées au premier nœud. Elles deviennent à partir du deuxième nœud, composées de 3 folioles alternes et à longs pétioles [95].

Les fleurs sont relativement petites réunies sur des inflorescences de 4 à 10 fleurs qui naissent aux aisselles des feuilles, la couleur de la fleur est blanche au début puis devient jaune au moment de la nouaison. Il existe une corrélation entre la couleur des fleurs et celles des semences. Chez l'haricot, la fleur reste naturellement fermée, sauf exception, visitée par les insectes, l'autogamie et donc nettement prépondérante. Exceptionnellement, certains hyménoptères lourds (bourdons) parviennent à forcer l'obstacle de la corolle, pouvant ainsi introduire dans la fleur un pollen étrange.

### **I-2-3 Gousses et graines**

Les gousses ont une structure anatomique, qui n'est pas la même chez toutes les variétés. A partir d'un stade de développement, ils forment des tissus parcheminés, situés à l'intérieur de la gousse. Ce sont ces variétés qui sont réunies dans le groupe dit « à parchemin » ou « écosser ». Par contre, d'autres ne forment pas de membrane parcheminée, elles sont classées dans les groupes des haricots sans parchemin ou mange tout, ces variétés sont précoces, très productives et résistantes aux maladies. Une gousse contient de 1 à 10 graines selon les conditions de production [95].

Les graines montrent une très grande diversité selon la variété, la forme ronde cylindrique ou oval. Elles sont plates ou convexes, en ce qui concerne la couleur, la diversité est encore plus grande selon la variété, elle est blanche, rose, jaune, rouge, brune, noir monochrome. La faculté germinative peut se conserver 3 ans [96].

## II - Stades phénologiques de la plante

La germination est épigée à la levée, les cotylédons émergent du sol du fait de l'allongement de l'hypocotyle qui apparaît en premier en position recourbée [97]. D'où l'intérêt d'un sol suffisamment meuble et non croûtant, dans le cas contraire les cotylédons risquent de se trouver arrachés lors de la sortie de l'hypocotyle. Les cotylédons ne deviennent jamais chlorophylliens, jusqu' à l'apparition des 2 premières feuilles simples. La croissance de la plante est tributaire des réserves organiques contenues dans les cotylédons [97].

## III Exigences pédoclimatiques

### III-1 Température

L'haricot aime le climat chaud et craint le froid. Les tableaux 5 à 7 illustrent les exigences thermiques de cette culture [98].

**Tableau 5 :** Température minimale, optimale et létale de l'haricot.

Processus	Température minimale (°C)	Température optimale (°C)	Température létale (°C)
Germination	10-12	25- 28	60-5
Croissance	10- 12	20- 50	-1
Pollinisation	-	15- 25	-
Floraison	-	< 30	2 à 3

**Tableau 6:** Température optimale pour la germination de l'haricot.

Température en (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Apparition de la racicule	0	0	80	100	99	100	99	100	7	0
Plantule avec racicule	0	0	0	38	34	43	20	23	0	0
Plantule normale	0	0	1	97	95	97	47	39	0	0

**Tableau 7:** Temps de germination en fonction de la température.

Temps de germination en jours										
Température (C°)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Apparition de la Radicule	-	-	38,7	9,7	6,3	4,6	3,2	2,7	-	-
Plantule normale	-	-	-	16	11,4	8,3	6,7	6,4	-	-

La plante de l'haricot est une plante de court jour. La température doit être comprise entre 15 à 30 °C. Au dessous de 10 °C apparaissent des attaques de la mouche de semis, botrytis des fleurs et l'arrêt de la production [99]. Les semences ne germent en pleine terre qu'au dessus de 10°C. La végétation n'est rapide qu'à partir de 12 à 13 °C . Pour les variétés d'haricot à rame. Le zéro de végétation est de +10 °C; la température optimale de germination et de croissance végétative est de 25 à 28 °C. Il gèle facilement dès que la température est au voisinage de -1 à 2°C [99]. Le temps de germination des graines est influencé par la température (Tableau 5-7), pour une température moins de 35°C, la graine donne l'apparition de la radicule après trois jours et sous une température de 10°C prend 38 jours. La température optimale de croissance végétative qui est de 25°C, permet l'apparition de la plantule normale en 8 jours [99].

### **III-2 Humidité relative, lumière, vent et besoins hydriques**

L'haricot craint l'humidité trop élevée et basse ce qui provoque la chute des fleurs en favorisant le développement de la pourriture grise (*Botrytis cinirera*) [100]. L'optimum se situe entre 60 et 80%. Les premiers stades de développement exigent des intensités lumineuses très importants, un léger manque de lumière rend les plantes étoilées [101]. On peut évaluer à 2000 lux l'intensité lumineuse nécessaire à une croissance normale de la plante.

L'installation des brise-vent est nécessaire, du fait que l'haricot craint les vents secs et froids.

La consommation en eau de l'haricot varie avec l'importance de sa végétation, des stades de la plante, du type d'irrigation et enfin de l'Evapotranspiration potentielle Etp.

En cas d'interlignes larges on retiendra le plus souvent une valeur maximum de l'évaporation de l'ordre de 0,7 % à 0,8 % Etp, la sensibilité à la sécheresse est maximale à deux époques. Lors de la phase de semi-levée soit de 15jours, on risque un peuplement trop faible qui se répercutera sur la maturité. De la préfloraison au grossissement des gousses, on risque un arrêt de la floraison, néanmoins, on remarque un redémarrage de la plante si on apporte suffisamment d'eau par la suite (Tableau 8) [98].

**Tableau 8 :** Influence de la secheresse sur la production de l'haricot aux différents stades végétatifs.

Stade végétatif	Effet d'une carence hydrique	Niveau du préjudice
Levée	Retard et irrégularité de levée.	Important culture hétérogène.
Croissance végétative	Retard de croissance et reprise après retour à la normale.	Faible incidence sur le rendement
Préfloraison	Réduction de nombre des fleurs et retard à la floraison.	
Bouton floral	- Flétrissement des boutons coulure, chute de très fermes gousses	
- Grossissement de la gousse - Filet - Flageolet de l'haricot blanc	- Apparition du gain, perte de qualité, réduction de densité des gousses. - Apparition précoce du fil et du par chemin. - Réduction possible du nombre de grain par rapport au gousse.	- Important rendement pondéral et qualitatif. - Perte importante sur la valeur commerciale. - Sans effet notable sur le poids de 1000 graines.

On constate que:

- Le maintien d'une alimentation hydrique régulière constitue une composante majeure des facteurs de rendement ;
- Des bonnes conditions d'alimentation en eau en début de culture sont très insuffisantes pour assurer des rendements élevés ;
- Un rationnement en eau pendant la période de floraison et de grossissement des gousses a des effets les plus marqués sur les baisses des rendements.

Les besoins en eau correspondant à la production maximale d'une culture d'haricot de 60 à 120 jours varient entre 200 à 250 mm<sup>3</sup> [101-102-103].

#### IV Matériel et méthodes

##### IV-1 Choix de la zone d'étude

Les enquêtes ont été conduites dans la région de Souss-Massa qui constitue une zone pilote de la production et de l'exportation de l'haricot vert. Le Tableau 9 donne la superficie, la production et l'exportation de l'haricot [104 -105].

**Tableau 9:** Superficie, production et exportation de l'haricot de la région du Souss-Massa.

	2008/2009	2007/2008	2006/2007	2005/2006
<b>Superficie en hectare</b>	3900	3808	3745	3875
<b>Production en tonne</b>	132000	130765	128834	126546
<b>Exportation en tonne</b>	90046	96121	72976	89906

On note que l'exportation de l'haricot de région de Souss Massa provient presque exclusivement des cultures sous serres, alors que celui de plein-champs n'est que 5%.

#### IV-2 Déroulement de l'enquête et échantillonnage

L'enquête a porté sur 4 pépinières et 18 exploitations dont 2 ne sont pas certifiées selon un référentiel qualité, nous avons contacté ces exploitations directement en collaboration avec les responsables des stations de conditionnement et indirectement par l'intermédiaire des étudiants ingénieurs ou techniciens spécialisés ayant effectués leurs stages dans certains domaines. Le tableau 10 représente la répartition des exploitations et les pépinières enquêtées.

**Tableau 10** : Répartition des exploitations et des pépinières enquêtées.

localisation	khmiss Ait Aamira	Larbaa Ait Boutayeb	Sidi bibì	Azro	Biougra	Khmais	Belfaa	Massa
Nombre d'exploitations	6	2	2	-	3	1	2	2
Nombre de pépinières	1	-	2	1	-	-	-	-

#### IV-3 Fiche et dépouillement d'enquête

Un questionnaire d'enquête a été établi et soumis aux agriculteurs visités. Le détail de ce questionnaire figure dans l'annexe 1. Il a été conçu de façon à obtenir le maximum d'informations sur l'utilisation des pesticides, la traçabilité, le choix des pesticides, l'organisation du chantier du traitement, le stockage des pesticides, la gestion des emballages vides, le devenir des reliquats de bouillies, les équipements de protection, la lutte intégrée et les résidus des pesticides.

Les paramètres utilisés pour le dépouillement des enquêtes sont calculés par ces formules :

- Le taux d'utilisation d'un pesticide est le nombre des exploitations (ou des pépinières) utilisant le produit sur le nombre total des exploitations (ou des pépinières) enquêtées.
- La moyenne d'application d'un pesticide est le nombre total de traitements effectués durant le cycle de l'haricot vert sur le nombre des pépinières utilisant ce pesticide.

#### IV-4 Traitement du sol

Vu la diversité et l'agressivité des parasites telluriques, essentiellement les nématodes et les champignons, auxquelles la culture de l'haricot vert peut succomber facilement, la désinfection du sol s'est avérée obligatoire pour réussir cette culture. 89% des exploitations préconisent une désinfection du sol avant la mise en place de la culture. En 2001, 75 % des exploitations enquêtées envisageaient la désinfection du sol [106]. Lors de la neuvième réunion tenue en 1992 à Montréal, les pays signataires de ce protocole ont adopté un plan d'élimination totale de Bromure de Méthyle en fixant comme dates butoirs 2005 pour les pays développés et 2015 pour ceux en voie de développement [107]. Le tableau 11 illustre l'importance des produits utilisés dans la région de Souss pour la désinfection du sol.

**Tableau 11** : Importance des produits utilisés dans la région de Souss pour la désinfection du sol

Nom de la spécialité	Matière active	Formulation	Dose d'emploi	taux d'utilisation
CONDOR F	1,3 Dichloropropène 930 g/l	Concentré soluble (SL)	150 l/ha	11 %
DORLONE EC	1,3 Dichloropropène 93 %	Concentré émulsionnable (EC)	150 l/ha	25 %
FLASH SOL	Dichloropropène 55,4 % + Chloropicrine 32,7 %	Liquide non défini AL : autre liquide	45 g/m <sup>2</sup>	7 %
DD92	1,3 Dichloropropène 1110 g/l +1,2 Dichloropropane	Huileuse	170 l/ha	7%
DD 90	1,3 Dichloropropène 1113 g/l	Concentré émulsionnable (EC)	150 l/ha	18 %
TRIPICRINE	1,3 Dichloropropène + Chloropicrine % de chaque à la demande	Produit diffuseur de vapeur (VP)	40 g/m <sup>2</sup>	11 %
	Bromure de méthyle	Gaz	70-90 g/m <sup>2</sup>	10 %
DAL 510	Métham-soduim 510 g/l	Poudre mouillable (WP)	800 l/ha	4 %
NEMAPROP	Métham-soduim 510 g/l	Concentré soluble (SL)	600-1000 l/ha	7 %

On constate que, les agriculteurs utilisent le 1,3 Dichloropropène seul (54 %), en mélange avec le Chloropicrine (18%), ou en mélange avec le 1,2 Dichloropropane

(7%). 11% des exploitations enquêtées choisissent le Métham-sodium comme moyen de désinfection du sol et seulement 10% qui optent encore pour l'utilisation de Bromure de méthyle. En 2001, BenAbdi a rapporté que 53 % des exploitations enquêtées adoptent le Bromure de méthyle et 30 % préconisent le Métham-sodium. L'Etat, les producteurs et les industriels ont fourni un grand effort pour respecter les exigences du protocole de Montréal (Tableau 11).

Le tableau 12 représente les propriétés biologiques des fumigants.

**Tableau 12** : Propriétés biologiques des fumigants.

Fumigants	Nématodes	Champignons	Mauvaises herbes	Insectes	Bactéries
Chloropicrine	—	●●●	—	●●	—
1,3Dichloropropène	●●●	—	●●	●●	—
Métam sodium	●	●●	●●	●●	●

On remarque que les fumigants peuvent avoir un large spectre d'action sur les parasites du sol. Cependant, aucun d'eux ne peut à lui seul fournir une alternative au Bromure de méthyle du point de vue efficacité vis-à-vis des différents agents nuisibles du sol. La chloropicrine qui est un très bon fongicide mais reste inefficace contre les nématodes et les mauvaises herbes, elle est exclusivement utilisée en mélange avec le 1,3-dichloropropène [106].

## V- Résultats et discussions

### V-1 Conduite et entretien de la culture

#### V-1-1 Pépinière

La présence d'une pépinière au sein de l'exploitation est d'une importance capitale. Cependant seulement 10 % des agriculteurs enquêtés possèdent une pépinière sur place. Les producteurs achètent les semences, les variétés de leur choix puis les confient au pépinière spécialisée tout en spécifiant les types de porte-greffes qu'ils désirent ainsi que les dates de livraison de plants prêts pour la transplantation. Presque 70% des plantations de l'haricot ont lieu aux mois d'Août et Septembre.

Pour certaines variétés comme "Donna", le passage par la pépinière est nécessaire pour s'assurer de nombre de plants et choisir celles qui ont un bon départ de croissance.

Pour avoir une germination parfaite il faut enfuir la graine à une profondeur optimale entre 1,5 et 2 cm et respecter la polarité de la graine.

La variété utilisée est « Belma », elle possède une bonne végétation, nouaison, gousses fermes de bonne coloration, qualité maintenue tout au long de la récolte, sensible aux maladies virales et une baisse de rendement pendant la période de froid.

Le substrat est riche en matière organique soit 20% en masse de produit brut, la tourbe de sphaigne est blonde. Aussi, il présente 25% de la matière sèche avec un pH = 6.0, de capacité de rétention pour l'eau est de 800 ml/L

## **V-1-2 Entretien**

### Irrigation

Deux arrosages sont effectués quotidiennement avec un arrosoir pour un bon entretien des plantules, le premier le matin et le second enfin d'après midi. Par contre la brumisation s'effectue 3 à 4 fois par jour pour l'arrosage des plants qui ne germent pas et pour diminuer la température au sein de la pépinière.

### Traitement phytosanitaire

Les jeunes plants subissent un traitement phytosanitaire avec des doses de très faible concentration pour lutter contre les maladies intervenant dans la pépinière pendant toutes les opérations de multiplications.

Les résultats de l'enquête menée dans la région de Souss Massa pour la protection de la culture en pépinière de l'haricot sont donnés dans le Tableau 13. L'importance des groupes des pesticides, des familles insecticides et fongicides issus de ce tableau (Figures 3-5) permettent de faire les observations suivantes:

\* Les insecticides représentent 52% du total des pesticides employés contre 42% pour les fongicides et 6% pour les acaricides (Figure3).

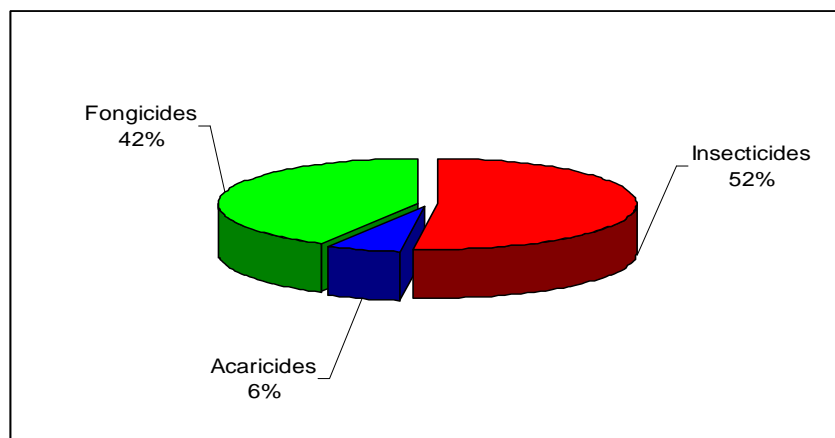
\* Les insecticides les plus importants sont les pyréthrinoides de synthèse (38%), les chloronicotiniles (22%), les avermectines (14%) et les carbamates (12%) (Figure 4).

\* Les fongicides les plus utilisées sont les carbamates (53%) suivies des associations (13%), les produits à base de cuivre (10%), les produits à base de soufre (10%) et les phtanilamides (10 %) (figure5).

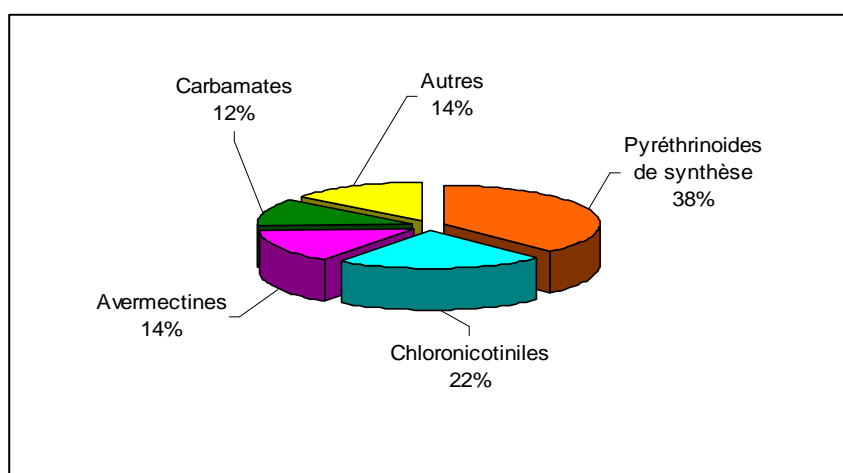
\* La famille chimique des carbamates est représentée par 6 spécialités commerciales englobant 6 matières actives différentes. Le méthomyl, mancozèbe et le thiophanate de méthyle sont les trois matières actives les plus répandue de cette famille. Le Méthomyl est utilisée surtout contre les Aleurodes et les deux autres substances contre l'Alternariose et le Mildiou (Tableau 13).

**Tableau 13:** Liste des pesticides utilisés en pépinière en culture sous serre de l'haricot vert dans quelques exploitations dans la région du Souss-Massa.

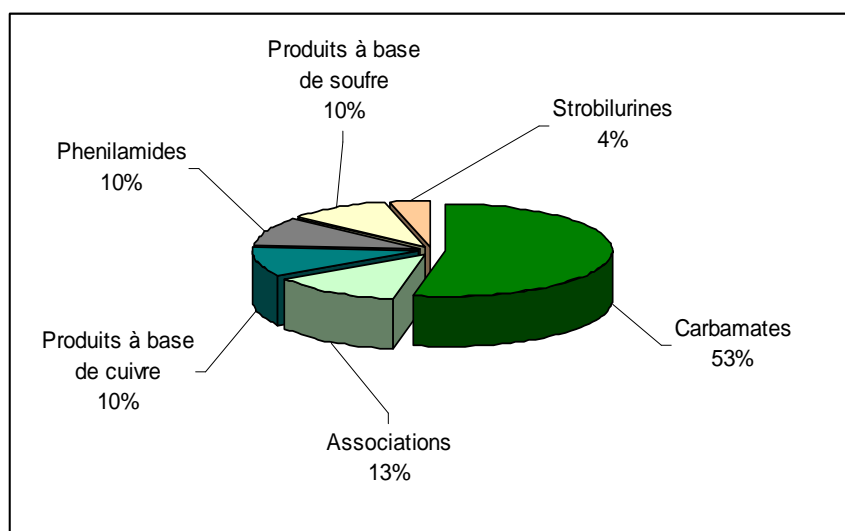
Groupe chimique	Famille chimique	Produit commercial	Matière active	Matière active en g/L	Formulation	Dose (cc/hl)	Cible	Taux d'utilisation (%)
INSECTICIDES	Avermectines	VERTIMEC	Abamectin	18	EC	30	Mineuses	83
	Biopesticides	BT GOR	Bacillus thuringiensis	16000	WP	80	Noctuelles	50
	Carbamates	LANNATE	Méthomyl	25%	WP	150	Aleurodes	67
	Chloronicotiniles	CONFIDOR	Imidaclopride	200	OD	50	Aleurodes	67
		CALYPSO	Thiacloprid	480	SC	30	Aleurodes	50
	Organohalogénés	THIORDAX	Endosulfan	351	EC	175	Pucerons	32
	Pyréthrinoïdes de synthèse	DECIS EXPERT	Deltaméthrine	25	EC	20	Noctuelles	67
		TALSTAR 10 EC	Bifenthrine	100	EC	40	Aleurodes	17
		ORYTIS	Acrinathrine	75	EW	60	Thrips	50
		KARATE 5 EC	Lambda-cyhalothrine	50	EC	30	Noctuelles	50
ARRIVO		Cypermethrine	100	EC	30	Noctuelles	33	
thiadiazines	APPLAUD	Buprofezine	250	SC	100	Aleurodes	50	
ACARICIDES	Dérivés stanniques	AKABAR PM 25	Cyhéxatin	25%	WP	100 g	Acariens	17
	Avermectines	VERTIMEC	Abamectin	18	EC	30	Acariens	50
FONGICIDES	Associations	CUPERTINE-M-BLEUE	Cuivre + Mancozèbe	(20+8)%	WP	5 kg/ha	Bactériose	50
		BANKO PLUS	Chlorothalonil+Carbendazime	(500+100)	SC	200	Mildiou	17
		PROPLANT	Prpamocarbe hydrochloride	722	SC	150	Fonte de semis	83
		PELT 44	Thiophanate-Methyl	70%	WP	150	Fonte de semis	67
		DITHANE M 45	Mancozèbe	80%	WP	200 g	Alternariose, Mildiou	33
		MANCOTHAN	Mancozèbe	80%	WP	200 g	Alternariose, Mildiou	67
		BAVISTIN DF	Carbendazime	50%	WG	50 g	alternariose	17
		KOCIDE 2000	Hydroxyde de cuivre	53,80%	WG	300 g	Bactériose, Mildiou	50
	Dérivés phtaliques (phenilamides)	CLORTOSIP 75	Chlorotalonil	53,80%	WG	200 g	Mildiou	50
	Soufres	KUMULUS DF	Soufre mouillable	80%	WG	300 g	Oidium	50
Strobilurines	ORTIVA	Azoxystrobine	250	SC	50	Alternariose	17	



**Figure 3 :** Importance des groupes des pesticides au stade pépinière.



**Figure 4:** Importance des familles insecticides au stade pépinière.



**Figure 5:** Importance des familles fongicides utilisées en pépinière.

## **V-2 Plantation**

Les plantules au stade 1 à 2 feuilles dont l'âge est de 10 à 15 jours issues de la pépinière seront plantées. Avant la plantation on procède à une pré irrigation pour humecter le sol. Les plantes de bonne qualité sont placées dans les trous de plantation en évitant de les couvrir avec la terre chaude pour éviter les brûlures. La motte de tourbe doit être surélevée du sol. La plantation est en ligne jumelée, avec une densité de 18000 plants/ha. Il faut laisser le bout supérieur de la motte hors sol pour éviter le risque de la pourriture du collet.

### **V-2-1 Remplacement des manquants, désherbage et aération**

Le remplacement des manquants est important pour maintenir une densité préconisée, leur existence s'explique par l'attaque des ravageurs tels que oiseaux, souris et insectes. Les fautes techniques commises par les ouvriers lors de la plantation sont la profondeur de plantation, la distance entre les plantules et le goutteur.

Le désherbage s'avère toujours nécessaire à la réussite de la culture puisque l'haricot est très sensible aux mauvaises herbes car ces derniers constituent un milieu favorable pour les parasites et les ravageurs qui engendrent beaucoup des dégâts.

La culture de l'haricot est très sensible aux basses températures et aux chaleurs, et craint les vents secs et froids, d'où l'utilité d'une gestion de climat dans la serre par l'ouverture et la fermeture qui lui confère une réduction des écarts entre les températures du jour et celles de la nuit ; éviter les risques des brûlures et faire baisser l'hygrométrie. L'aération des serres se fait à travers des ouvertures latérales fixes, couvertes par un filet insect-prof.

### **V-2-2 Chaulage, palissage, effeuillage et fertigation**

Le chaulage est une opération qui consiste à mettre la chaux sur les serres pour diminuer le taux de rayonnement globale à fin de diminuer la température à l'intérieur de la serre. Cette technique commence dès que les rayonnements solaires augmentent et lorsqu'ils diminuent on lave les toiles de la serre avec l'eau pour que la plante profite le maximum de la lumière.

Le palissage donne la forme et l'ordre de la culture de l'haricot lorsqu'il est en stade de végétation avancé et une densité très remarquable. Aussi, il empêchera les plants de traîner sur le sol dans le but de minimiser les dégâts. Cette opération s'effectue sur des ficelles accrochées à raison de 3 ficelles par plante qui s'enroulent d'elles-mêmes.

Effeillage est une méthode qui se fait manuellement, tout au long du cycle de la culture. Elle consiste à éliminer ou enlever les feuilles âgées touchant le sol ou le paillage, apparemment malades sur toute la hauteur de la tige. Il a pour but d'assurer une meilleure circulation de l'air au niveau de la plante, augmenter l'efficacité des traitements phytosanitaires, permettre aux fruits de recevoir suffisamment de lumière et faciliter la récolte.

La fertigation est une technique qui permet de mettre à la disposition de la plante, l'eau et les éléments nutritifs pour répondre à son besoin hydrominérale sans gaspillage. Elle est caractérisée par des apports faibles et fréquents sur une partie seulement du sol. Le tableau 14 présente la quantité des engrais apportés chaque jour dans une exploitation d'haricot vert de variété *donna*.

On constate que la nutrition minérale dépend du stade de la culture, au début de cycle il y a croissance végétative des plantules surtout la formation des racines, c'est pourquoi les apports en phosphore sont importants. Au deuxième stade on note une nette augmentation des apports en azote, élément fondamental pour la formation des tissus. Au troisième stade il y a croisement des apports en potasse responsable de transport des sucres vers les fruits et aussi de l'accumulation des réserves [108].

**Tableau 14:** Programme de fertigation d'une exploitation sous serre de l'haricot vert dans la région de sous Massa.

	MAP Kg/ha	Ammonitrate Kg/ha	Sulfate de potasse Kg/ha	Nitrate de potasse Kg/ha	MgO Kg/ha	Acide phosphorique L/ha	Oligo Mix g/ha	EC
Premier stade Plantation /début de la floraison	3	3	-----	3	1	1	150	2
Deuxième stade Floraison /début nouaisons	2	4	2	3	1.5	2	200	2
Troisième stade Nouaison / fin de la récolte	2	5	3-4	5	1.5	1	250	1.8-1.9

MAP : Phosphate mono amonique ( $N-NH_4^+ + P_2O_5$ )      EC : Conductivité électrique (1CE de 0,9 dS/m =1 g/l de sel).

### V-3 Protection phytosanitaire

Le tableau 15 mentionne le calendrier des traitements phytosanitaires utilisé pour la protection de la culture de l'haricot vert en sous serre dans la région de Souss Massa. L'analyse de ce tableau permet de faire les constatations suivantes:

Les producteurs emploient 38 spécialités commerciales regroupant 24 matières actives et 12 familles chimiques pour protéger la culture de l'haricot vert contre les attaques parasitaires. En se référant à l'enquête effectuée par Ben Abdi en 2001[109], on constate une réduction de nombre de spécialité commerciale de 52 à 40, des matières actives de 38 à 24 ainsi que les familles chimiques de 18 à 13. Cette réduction pourrait être expliquée par le retrait d'homologation de plusieurs substances actives à cause de leur toxicité, la résistance des agents nuisibles, les conditions climatiques, l'amélioration des structures de la serre, les exigences du marché Européen.

Les figures (6- 8) issues du tableau 15 regroupent l'importance des groupes des pesticides, famille chimique et de cible utilisés en pleine végétation.

Nous constatons que :

- \* La présence des fongicides est avec un pourcentage de 50%, des insecticides à 44%, des nématicides à 2% et les autres à 2%. (Figure 6).

- \* La famille chimique des dithiocarbamates occupe la première place avec environ 40% des fongicides utilisés en pleine végétation. La famille des Carbamates est représentée par 9 spécialités commerciales englobant 4 matières actives à savoir le thirame (53 %), mancozèbe (87%), manèbe (43%) et propinèbe (21%). Ces produits sont utilisés surtout pour lutter contre les attaques dues au mildiou, alternaria, et la fonte de semis. La famille chimique des Carbamates est au second rang avec un taux d'utilisation de 35%. Ils sont utilisés pour épargner la culture de l'haricot des attaques dues à l'Oidium, fonte de semis fusariose/verticillios. Les dérivés de cuivre sont à base de cuivre la 3<sup>ème</sup> place (10%). (Figure 7).

- \* Les producteurs de l'haricot vert utilisent des fongicides spécifiques pour lutter contre les maladies cryptogamiques. En effet, 22 % sont employés contre l'alternariose, l'anthracnose, le mildiou. 14 % sont des anti-Oidium, 8 % des produits sont des anti- Mildiou et Alternariose /bactériose/Mildiou et 2% sont à la fois des anti-rouille et anti-fonte de semis. (Figure 8).

**Tableau 15** : Liste des produits phytosanitaires utilisés pour la protection de la culture de l'haricot vert sous serre.

Groupe chimique	Famille chimique	Produit commercial	Matière active	Dose	Formulation	Cible
Insecticide	Pyréthroïde de synthèse	Decis	Deltaméthrine	15cc/hl	EC	Chenille
		Karaté 5 EC	Lambda-cyhalothrine	50 g/l	EC	Noctuelles
	Organophosphoré	Tamaron	Methamidophos	150cc/ hl	SL	Puceron
	Organohalogéné	Prosulfan	Endosulfan	175cc/hl	EC	Acariens
	Nereistoxin	Evisect	Thocyclan-hydrogène oxalote	100g	WP	Thrips
	Chloronicotinile	Mospilan	Acetamiprid	30 g/hl	SL	Puceron
		Actara	Thiaméthoxam	25%	WG	Aleurodes
		Akoprid	imidaclopride	200 g/l	SL	Aleurodes
		Confidor	imidaclopride	200 g/l	WG	Aleurodes
		Calypso	Thiacloprid	480 g/l	SC	Aleurodes
	Biopesticide	Limocide	Essence d'orange	60 g/l	EC	Aleurodes
		Bt gor	bacillus thuringiensis	16000 UI/mg	WP	Noctuelles
		Agree 50 wp	bacillus thuringiensis	25000 UI/mg	WP	Noctuelles
		Oikos	Azadirachtin	31,95 g/l	EC	Aleurodes, Noctuelles
		Cinnacure	Cinnamaldehyde	30%	EC	Aleurodes
	Carbamate	Jadarme 25 wb	méthomyl	25%	WP	Aleurodes, Mineuses
		Lannate	méthomyl	25%	WP	Aleurodes, Mineuses
		Vitnam 20	méthomyl	200 g/l	EC	Aleurodes, Mineuses
		Jadrame + BBS	Methomyl Cuivre methal	150 g/hl 2 kg/hl	WP	Thrips
		Salvador	méthomyl	25%	WP	Aleurodes, Mineuses
		MESUROL 50 WP	Mercaptodiméthure	200g	DP	Thrips
Lannate + Bouillie bordelise(BBS)		Methamil Cuivre métal	150 g/hl 2 kg/hl	SL	Aleurodes, puceron	
Insecticide Fongicide	Carbamate	Lannate + Bouillie bordelise(BBS)	Methamil Cuivre métal	150 g/hl 2 kg/hl	SL	Aleurodes, puceron
Insecticide Fongicide Acaricide	Dérivé stannique	Jadrame + BBS+ Akabar	Methomyl Cuivre methal Cyhexatine	150 g/hl 2 kg/hl 100g à 150 g/hl	WP	Aleurodes, Mineuses
Acaricide et Insecticide	Avermectine	Vertimec	Abamectin	25 cc/hl	EC	Acariens
Acaricide		Cesar	Hexythiazox	50 g/hl	WP	Acariens
Fongicide	Dérivés de l'acide carbamique	Pelt44	Thiophanate-Méthyl	150cc	SC	Botrytis
	Organohalogéné	Teldor	Feuhexamid	100g	WG	Pourriture grise
	Avermectine	Vertimeci, 81 ec	Abamectin	25cc	EC	Mineuse
	Organophosphoré	Aliette	Fosétyl aluminium	250g	WG	Mildiou
	Organohalogéné	Euparenne	Dichlofluanide	250g	WP	Oïdium
	Pyréthroïde de synthèse+Hydroxy anilide	Teldor +karate ( mélange)	Fenhexamid + cyhalothine	150g+50cc	WG	Noctuelles
	Dithiocarbamate	Mesurool	Thiram	200 g	DP	Anthracnose

		Mancothane	Mancozèbe	200 g / hl	WP	Rouille
		Cristo mz 80	Mancozèbe	80%	WP	Alternariose, Anthracnose, Mildiou
		Dithane m 45	Mancozèbe	80%	WP	Alternariose, Anthracnose, Mildiou
		Turbo zm	Mancozèbe	80%	WP	Alternariose, Anthracnose, Mildiou
		Mancothan	Mancozèbe	80%	WP	Alternariose, Anthracnose, Mildiou
		Managri	Manèbe	80%	WP	Alternariose, mildiou
		Antracol 70 wp	Propinèbe	70%	WP	Mildiou
		Uthane	Mancozèbe	80%	WP	Alternariose, Anthracnose, Mildiou
	Carbamate	Pomorsol	Methomyl	150g	WP	Aleurodes, Mineuses
		Previcur n	Propamocarbe hydrochloride	722 g/l	SL	Fonte de semis
		Proplant	Prpamocarbe hydrochloride	722 g/l	SC	Fonte de semis
		Thiogri 70	Thiophanate-Methyl	70%	WP	Fusariose/ Verticilliose
		Pelt 44	Thiophanate-Methyl	70%	WP	Fusariose/ Verticilliose
		Laskor	carbendazime	50%	WP	Pourriture grise
		Virkons	-----	400 g/hl	FG	Oïdium
	Organohalogéné	Systhane	Myclobutanil	50 cc/hl	EC	Oïdium
	Strobilurine	Ortiva	Azoxystrobine	50 cc/hl	SC	Oïdium
	Cuivre	Bouillie Bordelaise rsr	Sulfate de cuivre	20%	WG	Alternariose, Bacteriose, Mildiou
		Super coloss	Sulfate de cuivre	80%	WP	Alternariose, Mildiou
	Soufre	KUMULUS DF	soufre mouillable	80%	WG	Oïdium
		THIOVIT JET	soufre	80%	WG	Oïdium
	Soufre	TIOSOL	soufre mouillable	800 g/l	EC	Oïdium
		STV	Soufre	99%	WP	Oïdium
	Triazole	Bayfidan	triadiménol	250 g/l	EC	Oïdium
		Anvil	Hexaconazole	50 cc/hl	SC	Oïdium
		Hexa 5 sc	Hexaconazole	50 g/l	SC	Oïdium
		Topas 100 ec	Penconazole	100 g/l	EC	Oïdium
		Score 250 ec	Difénconazole	250 g/l	EC	Alternariose
Hormone		Engordone	-----	75 g/hl		
Herbicide		Round UP	Isopropylmine	3 l/ha	SL	Herbes
Nematicide	Organophosphoré	Nemacur	Phénamiphos	20l/ha	GR	Nematodes
	Organophosphoré	Rugby	Cadusaphos	10l/ha	GR	Nematodes

WP : poure moillable

EC : concentre émulsionnable

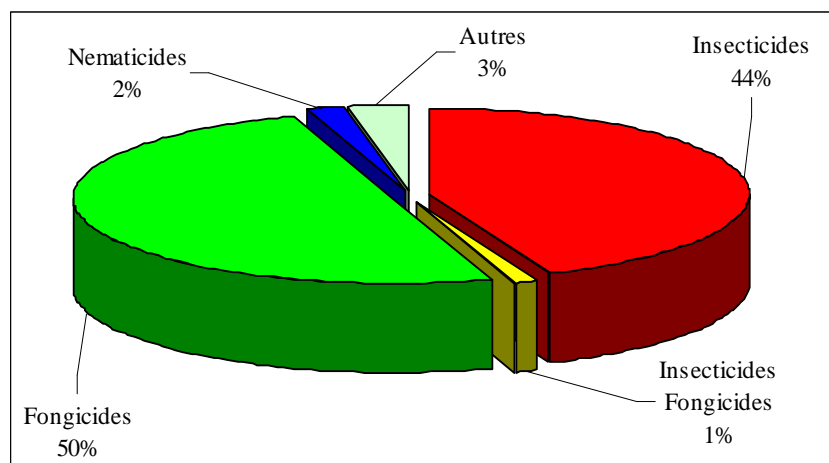
SL : concentre soluble

SC : suspension concentré

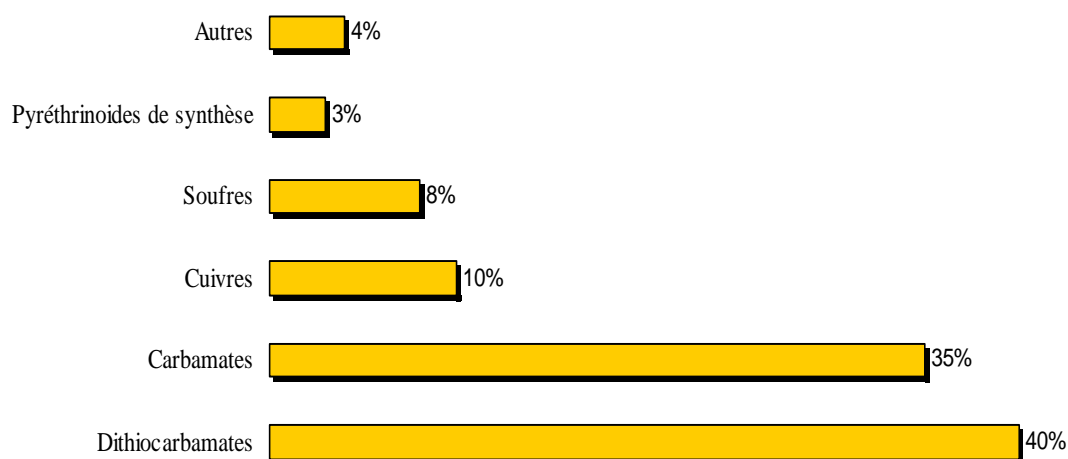
WG : granule à disperse dans l'eau

GR : granulé

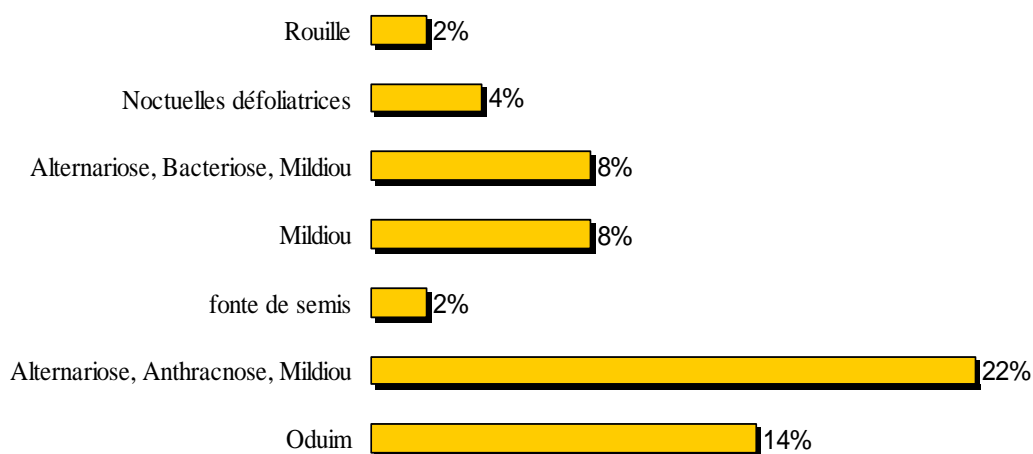
DP : poudre pour poudrage



**Figure 6 :** Importance des groupes des pesticides utilisés en pleine végétation

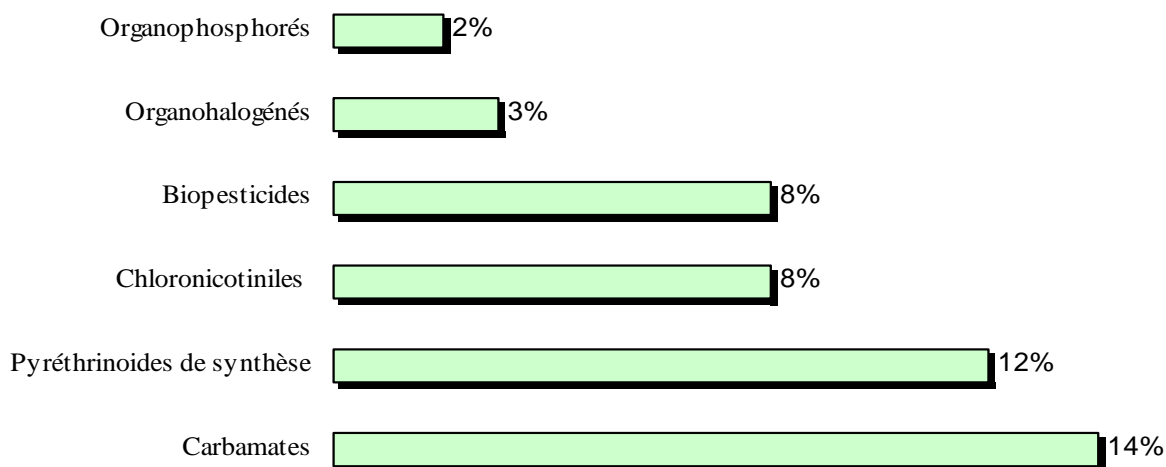


**Figure 7 :** Importances des familles chimiques fongicides utilisées en pleine végétation

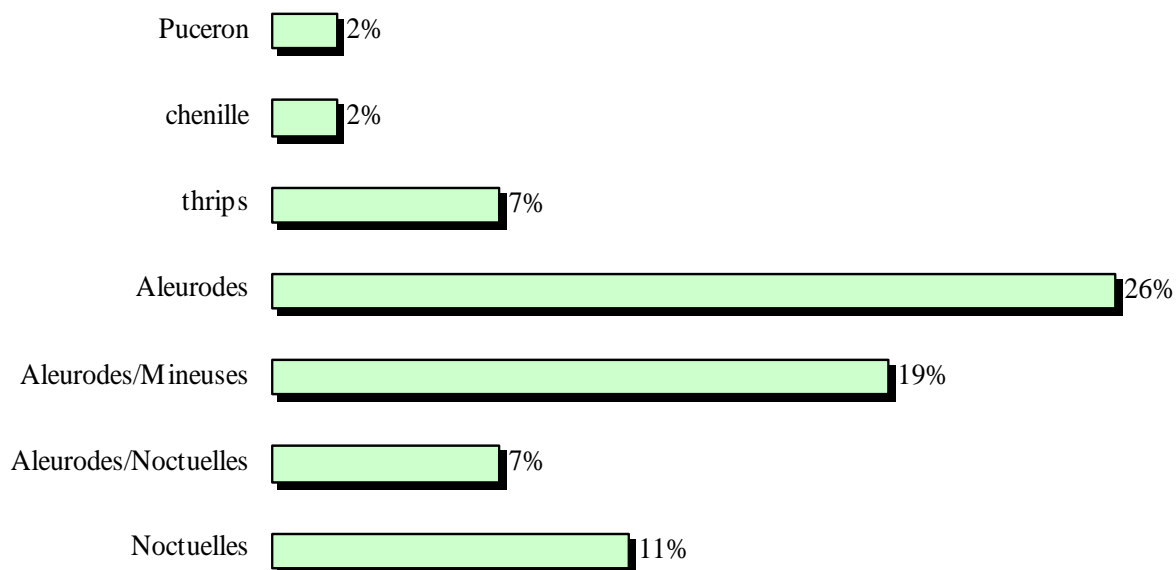


**Figure 8 :** Importance des fongicides en pleine végétation en fonction de la cible

Les Figures 9 et 10 rassemblent l'importance des familles chimiques insecticides en pleine végétation et en fonction de la cible.



**Figure 9 :** Importance des familles chimiques insecticides en pleine végétation



**Figure 10 :** Importance des insecticides en pleine végétation en fonction de la cible

La première lecture des résultats donnés dans le tableau 15 et les Figure 9 et 10 sont :

\* La famille des insecticides est représentée par 7 familles chimiques regroupant 22 spécialités commerciales et 16 matières actives sont utilisées dans la région de Souss-

Massa pour lutter contre les attaques des aleurodes, de mineuse et des noctuelles. (Tableau 15)

\* Les carbamates sont représentées par 6 spécialités commerciales englobant 2 différentes matières actives. Les 5 produits à base de méthomyl, sont les plus utilisés dans les exploitations à raison de 54% suivi de mesurool 50 wp avec un taux d'utilisation de 17 %. On remarque que les insecticides appartenant à la famille des pyréthrinoides de synthèse ont des taux d'utilisations moins élevés comparé à la famille des carbamates. (Tableau 15).

\* Les carbamates sont les produits les plus utilisés par les producteurs occupant 14 % du total des insecticides utilisés suivi des pyrétrinoïdes de synthèse (12%). Les carbamates et les pyrétrinoïdes de synthèse regagnent de plus en plus de place au détriment des organophosphorés et des organohalogénés qui représentent équitablement 2% du total des insecticides employés en pleine végétation. Ceci pourrait être expliqué par le retrait du marché de plusieurs substances appartenant à ces deux familles à cause de leur toxicité vis-à-vis de l'homme. (Figure 9).

\* Les exploitations enquêtées emploient des insecticides spécifiques et d'autres à des spectres variables. En effet, 26% des insecticides sont utilisés contre les aleurodes, 19% des produits sont des anti-aleurodes et mineuses, 11% sont des anti-noctuelles, 7% sont des anti-thrips et anti-aleurodes et 2% sont des anti-pucerons et des anti-chenilles, (figure 10).

\* Le groupe des nématicides et celui des insecticides-fongicides représentent 2% et 1% respectivement du total des produits utilisés en pleine végétation. Les nématicides sont représentés par 2 familles chimiques qui sont les organochlorés (cadusaphos) et organophosphorés (phénomiphos), groupe des associations insecticides-fongicides (Lannate +Bouillie bordelise). (Figure 10).

### **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des enquêtes auprès des agriculteurs de la région du Souss-Massa, principale zone de production et d'exportation à l'échelle nationale, pour diagnostiquer la gestion des pesticides utilisés en culture d'haricot vert sous serre. On a constaté une prise de conscience des questions qui se rapportent à la santé des consommateurs et à la protection de l'environnement. Cependant des mauvaises pratiques persistent encore.

Les enquêtes, menées dans 20 exploitations ont montré que :

- \* Les producteurs emploient une gamme assez large de pesticides.
- \* 89% des exploitations préconisent une désinfection du sol avant la mise en place de la culture.
- \* Les insecticides représentent 52% du total des pesticides employés contre 42% pour les fongicides et 6% pour les acaricides.
- \* Les insecticides les plus importants sont les pyréthrinoides de synthèse (38%), les chloronicotiniles (22%), les avermectines (14%) et les carbamates (12%).
- \* Les fongicides les plus utilisées sont les carbamates (53%) suivies des associations (13%), les produits à base de cuivre (10%) et les phtanilamides (10 %).
- \* La famille chimique des carbamates est représentée par 6 spécialités commerciales englobant 6 matières actives différentes.
- \* La présence des fongicides de 50%, des insecticides à 44%, des nématicides à 2% et les autres à 2%.
- \* La famille chimique des dithiocarbamates occupe la première place avec environ 40% des fongicides utilisés en pleine végétation.
- \* La famille des carbamates est représentée par 9 spécialités commerciales englobant 4 matières actives à savoir le thirame (53 %), mancozèbe (87%), manèbe (43%) et propinèbe (21%).
- \* Les producteurs de l'haricot vert utilisent des fongicides spécifiques pour lutter contre les maladies cryptogamiques. En effet, 22 % sont employés contre l'alternariose, l'antracnose, le mildiou. 14 % sont des anti-Oduim, 8 % des produits sont des anti- Mildiou et Alternariose /bactériose/Mildiou et 2% sont à la fois des anti-rouille et anti-fonte de semis. (Figure 14).

Les enquêtes, menées dans quatre pépinières ont montré que :

- \* La famille des insecticides est représentée par 7 familles chimiques regroupant 22 spécialités commerciales et 16 matières actives sont utilisées pour lutter contre les attaques des aleurodes, de mineuse et des noctuelles.
- \* Les carbamates sont représentées par 6 spécialités commerciales englobant 2 différentes matières actives. Les 5 produits à base de méthomyl, sont les plus utilisés dans les exploitations à raison de 54% suivi de mesurol 50 wp avec un taux d'utilisation de 17 %.

\* Les carbamates sont les produits les plus utilisés par les producteurs occupant 14 % du total des insecticides utilisés suivi des pyrétrinoïdes de synthèse (12%). Les carbamates et les pyrétrinoïdes de synthèse regagnent de plus en plus de place au détriment des organophosphorés et des organohalogénés qui représentent équitablement 2% du total des insecticides employés.

\* Les exploitations enquêtées emploient des insecticides spécifiques et d'autres à des spectres variables. En effet, 26% des insecticides sont utilisés contre les aleurodes, 19% des produits sont des anti-aleurodes et mineuses, 11% sont des anti-noctuelles, 7% sont des anti-thrips et anti-aleurodes et 2% sont des anti-pucerons et des anti-chenilles.

\* Le groupe des nématicides et celui des insecticides-fongicides représentent 2% et 1% respectivement du total des produits utilisés. Les nématicides sont représentés par 2 familles chimiques qui sont les organochlorés (cadusaphos) et les organophosphorés (phénamiphos).

**Chapitre V**  
**Programme de surveillance des résidus des pesticides sur haricot durant la campagne 2007-2008. Etude cinétique de la dégradation des dithiocarbamates.**

Dans le chapitre précédent, nous avons réalisé une enquête sur l'utilisation des pesticides sur haricot dans quatre pépinières et dix huit exploitations dans la région de Souss Massa. Vu l'utilisation potentielle de ces produits phytosanitaires dans le périmètre de Souss-Massa, nous avons jugé opportun la réalisation d'une campagne d'analyse des résidus de pesticides dans la culture de l'haricot cultivé dans la région de Souss Massa durant 2007-2008. Nous évoquerons également la persistance des dithiocarbamates dans l'haricot d'une exploitation agricole de la région.

**I) Matériels et méthodes expérimentales**

**A) Cas des pesticides**

**I-A-1 Méthode d'extraction et de purification des pesticides sur haricot.**

**I-A-1-1 Extraction liquide-liquide**

L'extraction des pesticides à partir de l'haricot a été faite selon la méthode de Charles et al [110]. Elle consiste à peser 50 g d'échantillon d'haricot broyé dans un bocal. On y ajoute 100 ml d'acétone et on homogénéise pendant 2 minutes. Le bocal bien fermé est porté sur une table d'agitation horizontale pendant deux heures. On décante le mélange obtenu sur un entonnoir garni d'un tampon de la laine de verre sans entraîner les parties solides. On ajoute dans le bocal 50 ml d'acétone et on agite à nouveau pendant deux minutes. On verse ce nouvel extrait sur l'entonnoir.

On verse dans une ampoule à décanter de capacité 1000 ml, 300 ml d'eau distillée et 30 ml d'une solution saturée en chlorure de sodium Na Cl. On fait l'extraction par 70 ml de dichlorométhane. On agite pendant cinq minutes par le culbuteur. Après avoir laisser séparer les deux phases, on fait la décantation pendant au moins dix minutes pour éviter les émulsions. On soutire la phase inférieure constituée par le dichlorométhane et on la recueille dans un ballon muni d'un entonnoir garni d'un tampon de laine de verre surmonté de 2 cm d'épaisseur de sulfate de sodium. On extrait la phase aqueuse à nouveau par 70 ml de dichlorométhane. On agite pendant cinq minutes et on laisse décanter 10 min et on la recueille dans le même ballon. On lave l'entonnoir par 20 ml d'hexane qui favorise l'évaporation du dichlorométhane puis on évapore les filtrats à l'évaporateur rotatif sous vide à une température inférieure à 50°C, enfin on reprend ensuite le résidu par 10 ml de la solution acétone/Hexane (10%/90%) pour la purification ensuite l'étape suivante consiste à analyser l'échantillon par la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

### **I-A-1-2 Purification**

On lave la colonne de type SI par 5 ml d'une solution acétone/hexane (60%/40%) puis par 5 ml d'hexane. On dépose 1 ml de la solution à purifier en suite on élue par 4 ml de la solution éther/hexane (60%/40%). La vitesse d'élution ne doit pas dépasser 10 ml/min. On injecte enfin 1µl de la solution dans la chromatographie en phase gazeuse.

### **I-A-2 Standards analytiques, réactifs et solvants**

Les standards analytiques utilisés sont de marque Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg , Allemagne). Les produits testés de pureté variant entre 98 et 99,8% sont : procymidone, cyhalothrine, endosulfan, iprodione, bifenthrine, deltaméthrine, tau-fluvalinate, chlorothalonil, cyperméthrine, fenhexamide, folpet et carbendazme.

Au cours de nos analyses, nous avons utilisé des réactifs et des solvants de qualité pestipure et pour analyse de marque Panreac (Barcelone, Espagne). Il s'agit en plus du sulfate de sodium anhydre et la cartouche d'absorption de florisil (16-30 mesh) de type Sigma (St.Luis,MO,USA), des composés organiques suivants: l'acétone, l'hexane, le dichlorométhane, acétate d'éthyle et diéthyl éther.

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

### ***I-A -3 Appareillage***

*L'appareillage utilisé est constitué par :*

- Un chromatographe en phase gazeuse de modèle 6890N Agilent Technologies ;
- un broyeur de type blender ;
- Un évaporateur rotatif sous vide de marque Büchi R-114 ;
- Une balance analytique de marque Mettler H54 ;
- Une table d'agitation horizontale de marque GFL
- Un Vac élut de type SPS 24 pour la purification
- Une pompe aspiratrice modèle B-169 de Büchi,
- Un frigorifique modèle Fagor A5802R,
- Un congélateur modèle Electrolux Z1150VS,
- Un culbuteur de marque Agitelec
- Deux pipettes automatiques de volume variable entre 40 et 1000 µl de type Vantaa,
- Hotte pour les solvants organiques de marque Captair.
- Ballons ronds de capacité 500 ml

- Ampoules à décanter de capacité un litre.
- Fioles jaugées de 10, 20, 50, 100, 200 et 500 ml
- Filtres de seringue PTFE de diamètre 0,45  $\mu\text{m}$ , de type Millex®-RH,
- Filtres de papier de diamètre 125 mm de marque Whatman 40,

#### **I-A-4 Conditions chromatographiques**

Les analyses chromatographiques ont été réalisées par un chromatographe de gaz de modèle 6890N Agilent Technologies équipé avec un port d'injection pour les colonnes capillaires avec ou sans division, un injecteur automatique, deux détecteurs à capture d'électron ( $\mu\text{ECD}$ ) et deux colonnes chromatographiques de type capillaire. L'injecteur est porté à une température de 250°C, alors qu'elle est de 80 ° C avec un gradient de 15 ° C / min pour atteindre 250 ° C au niveau de four ou il y a deux colonnes capillaire à avoir HP-5 (5% de copolymère de diphenyle- 95% diméthylpolysiloxane, longueur 25 m, diamètre intérieur 0,32 mm et l'épaisseur du film 0,52  $\mu\text{m}$ ) et HP-1701 (14% copolymère decyanopropylphényle 86% diméthylesiloxane; longueur 30 m, diamètre intérieur 0,32 mm et l'épaisseur du film 0,25  $\mu\text{m}$ ). Le détecteur est à 300 ° C. Le gaz vecteur est l'hélium de débit 2,6 mL / min, le gaz d'appoint est l'azote débit de 60 ml / min. Les données ont été acquises par un équipement contrôlé à l'aide d'un logiciel HP Chem-Station, piloté par ordinateur.

Deux colonnes de polarité différente sont utilisées, afin de séparer les différentes matières actives et de vérifier la présence de chacune d'elle. Dans chaque séquence, l'ordre d'injection des solutions standards et les échantillons à analyser est indiqué dans le tableau 16, dans le cas où le nombre d'échantillons à analyser est supérieur à 10, ils sont validés par l'injection d'un contrôle de stabilité et de qualité interne à la fin de la même séquence.

**Tableau 16:** Ordre de la séquence d'injection des solutions standard et des échantillons.

<b>Numéro d'injection</b>	<b>Nom de la solution</b>
1	Hexane
2	Mélanges des standards à trois niveaux de concentrations
3	Echantillons
4	Contrôle de la stabilité et de qualité interne
5	Hexane

L'identification des pesticides se fait par rapport aux temps de rétention des standards injectés dans la même séquence que les échantillons. On accepte une variation du temps de rétention de 2,5% par rapport au temps de rétention du standard. La stabilité est vérifiée par l'injection, en fin de séquence, d'un mélange de solution étalon préparée à la limite de quantification dans les mêmes conditions que les solutions standard. Les valeurs calculées pour ces solutions ne doivent pas dépasser 10% de la concentration préparée [111].

## **B) Cas des dithiocarbamates**

### **I-B-1 Dosage des dithiocarbamates par la méthode colorimétrique**

#### **I-B-1-1 Principe de la méthode d'analyse**

L'étude des résidus de mancozèbe et de mfenoxam dans les denrées alimentaires en particulier dans l'haricot vert n'a pas signalé à ce jour, mais de nombreux travaux décrivant les méthodes d'analyses ont été publiés [112-121].

Les méthodes les plus couramment utilisés sont l'analyse de disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) avec la spectrophotométrie [112-114], la chromatographie gazeuse [115-117], la chromatographie liquide avec les détecteurs DAD ou UV [118], électrochimiques [120] ou la spectrométrie de masse [121].

Toutefois, ces méthodes ne sont pas conformes aux règles établies dans la réglementation relative au LMR des dithiocarbamate dans la plupart des pays, où le résidu est défini comme CS<sub>2</sub>. Vu que la méthode de Charle R.W [122] a été utilisée par les services sanitaires de l'Union Européenne pour déclarer les non conformités des denrées alimentaires marocaines, et en plus elle est adoptée par le Codex Alimentarius, comme méthode officielle, pour le dosage des dithiocarbamates (DTC) dans les produits végétaux, nous l'avons utiliser dans notre travail pour analyser les DTC dans l'haricot vert.

Les DTC à chaud et en milieu acide se décomposent en disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) [123]. Celui-ci réagit avec une solution d'acétate de cuivre et de diéthanolamine pour donner une coloration jaune qui absorbe à 435 nm [122].

### **I-B-1-2 Appareillage et réactifs**

L'appareillage et les réactifs utilisés sont constitués par :

- Ballon à fond rond de capacité 1 litre à 3 cols ;
- Réfrigérant ascendant de longueur utile 12 cm ;
- Ampoule à brome de capacité 50 ml avec robinet.
- Deux barboteurs ;
- Pompe à vide ;
- Cellule de quartz de 1 cm.
- Iodure de potassium de marque Sigma ;
- Chlorure stanneux de marque Sigma;
- Spectrophotomètre UV visible de marque Shimadzu.
- Iodure de potassium pour analyse de marque Sigma,
- Ethanol pour analyse de marque Merk
- Diéthanolamine de marque Sigma,
- Hydroxyde de sodium de marque Sigma
- Disulfure de carbone de marque Riedel de Haen,
- Acétate de cuivre monohydraté pour analyse de marque Sigma.
- Solution **S1** réactif de GULLUN: Dans une fiole jaugée de 250 ml on introduit 12 mg d'acétate de cuivre monohydraté et 25 g de diéthanolamine puis on complète à 250 ml par l'éthano (solution **S1**).
- Solution standard de concentration  $50 \mu\text{g CS}_2 / \text{ml}$  : 1 ml de la solution standard de  $\text{CS}_2$  environ 1,25g est ajouté dans une fiole contenant 40 ml d'éthanol. Par différence de poids on obtient le poids exact de  $\text{CS}_2$ . Dans une fiole de 50 ml on ajoute 5 ml de la solution **S1** et on complète par l'éthanol (solution **S2**). 5 ml de la dernière solution est prélevé et complété au trait de jauge par l'éthanol dans une fiole de 250 ml (solution **S3**).

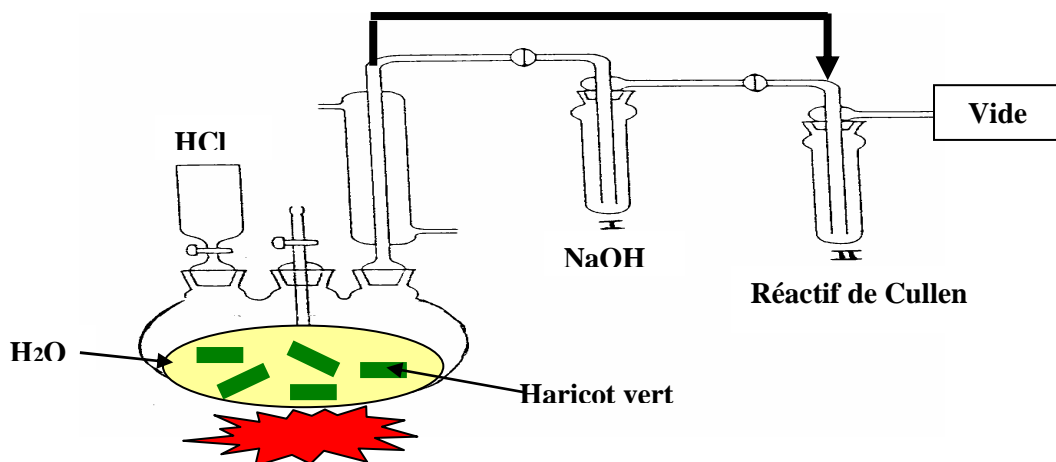
La réduction de l'échantillon pour analyse doit permettre d'obtenir des portions représentatives. Dans notre cas, les fruits de l'échantillon de l'haricot vert sont mélangés, coupés en morceaux pour peser la quantité nécessaire pour l'analyse qui est égale à 100g. (Figure 11). Les DTC étant rapidement décomposés surtout en présence des enzymes des végétaux, il est donc impératif de procéder à l'analyse immédiatement quand l'échantillon est coupé.



**Figure 11** : Préparation de l'haricot vert pour l'analyse des dithiocarbamates.

### I-B-1-3 Mode opératoire

Une quantité d'échantillon de l'haricot vert de 100g est introduite dans le ballon de distillation, puis on ajoute 10 g d'iodure de potassium (**KI**), 2 g de chlorure stanneux (**SnCl<sub>2</sub>**) et 200 ml d'eau. Après, le mélange est agité et le ballon est monté rapidement sur l'appareil de distillation (Figure 12) [122]. Avant le démarrage, les barboteurs I et II sont remplis par 15 ml NaOH à 10% et 15 ml de réactif de CULLEN (solution **S1**) respectivement. Le ballon est chauffé rapidement jusqu'à ébullition puis le robinet de l'ampoule à brome contenant 35 ml de HCl est en suite ouvert, le chauffage est maintenu pendant 35 minutes. Le contenu de barboteur II est transvasé dans une fiole jaugée de capacité 25 ml contenant l'éthanol. Cette dernière est laissée reposer à l'abri de la lumière pendant 5 minutes. Enfin, la lecture de l'absorbance à 435 nm de la solution doit être effectuée rapidement par rapport au blanc qui est constitué par 15 ml de réactif de CULLEN et 10ml d'éthanol.



**Figure 12** : Montage de distillation et de décomposition des dithiocarbamates

## **II- Résultats et discussions**

### **II- 1 Performance de la méthode analytique**

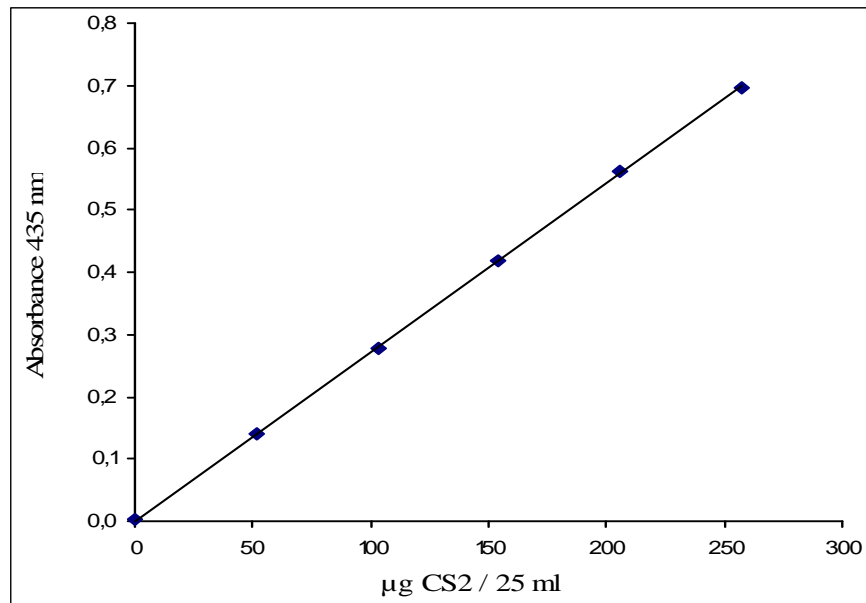
La complémentarité de l'analyse par CPG à détecteur  $\mu$ ECD avec l'extraction liquide-liquide (ELL) et l'extraction en phase solide (EPS) est un excellent moyen pour la détermination des résidus de pesticides dans les échantillons de l'haricot vert. Le tableau 17 donne les paramètres de performance de la méthode analytique utilisée à savoir la zone de linéarité, la précision et la sensibilité.

Les courbes d'étalonnage ont été effectuées avec des mélanges de tous les pesticides étudiés à des concentrations variant entre 10 et 200 ng ml<sup>-1</sup>. Chaque solution a été injectée cinq fois. On remarque clairement que les produits testés présentent une bonne linéarité dans la gamme de concentration étudiée avec des coefficients de corrélation hautement significatifs ( $R^2 \approx 0,999$ ). A titre d'illustration nous avons représenté sur les Figures (13-14), les courbes d'étalonnage de bifenthrine et de CS<sub>2</sub>.

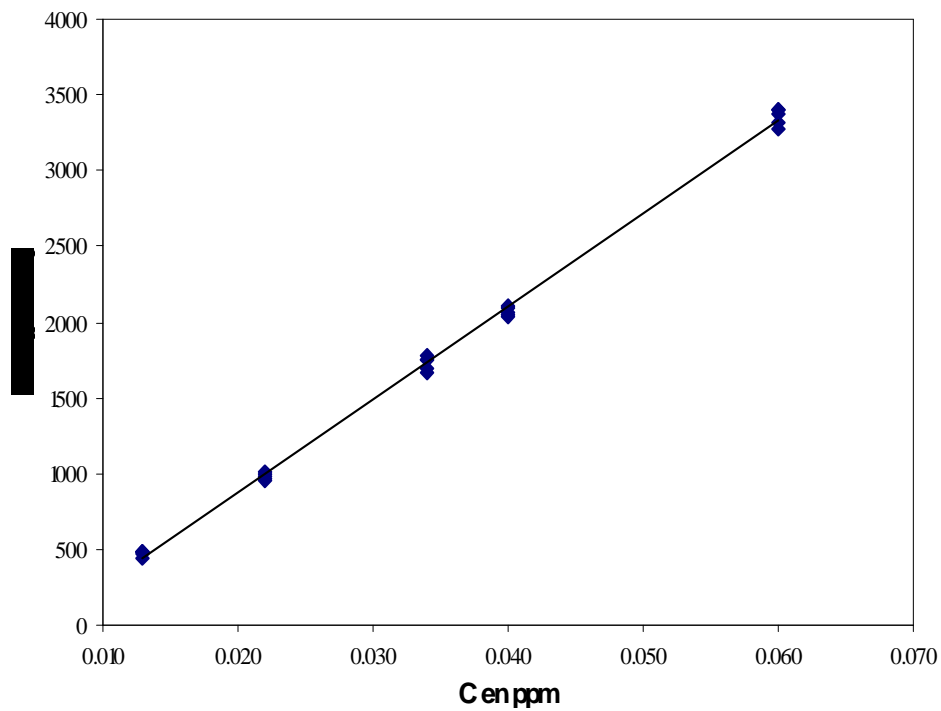
**Tableau 17** : Paramètres de performance de la méthode analytique utilisée.

Analyte	Zone de linéarité (ng mL <sup>-1</sup> )	Equation Y = a X + b	R <sup>2</sup>	LOD (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ (ng mL <sup>-1</sup> )	R (%)	SDR (%) (n=5)
L. Cyhalothrine	10-100	(20.421±0.220)X-(70.490±1.340)	0.999	0.197	0.656	90	5.3
Deltamethrine	25-200	(18.38±0.222)X+(60.334±2.387)	0.999	0.390	1.299	100	5.0
Bifenthrine	10-100	(9.374±0.167)X+(0.875±1.796)	0.999	0.575	1.915	92	4.7
Cypermethrine	25-200	(15.498±0.194)X-40.2721±2.088)	0.999	0.404	1.348	104	2.6
Endosulfan	10-100	(42.174±1.047)X+(61.320±6.512)	0.998	0.464	1.546	85	3.9
Fenhexamide	30-200	(12.342±1.005)X+(53.020±5.512)	0.998	0.564	1,950	105	3.1
Folpet	25-200	(15.134±0.039)X+(33.220±1.162)	0.999	0.688	5,540	94	4.0
DTC	10-200	(0,065±0.047)X+(0,004± 5.412)	0.999	1.000	10	90	2.8
Chlorothalonil	10-100	(43.133±1.219)X+(42.320±3.210)	0.999	0.850	1,550	101	2.0
Iprodione	30-200	(21.070±0.932)X+(27.873±1.053)	0.999	1.005	10,000	84	5.1
Tau-fluvalinate	25-200	(21.106±0.163)X+(52.421±3.088)	0.999	0.950	1,950	87	3.4
Procymidone	10-200	(17.453±1.123)X+(11.108±1.056)	0.998	0.798	1,225	98	4.2

a : pente R : coefficient de régression LOD : limite de détection LOQ : limite de quantification SDR : standard de déviation relative. R : taux de recouvrement.



**Figure 13 :** Courbe d'étalonnage de CS<sub>2</sub>



**Figure 14:** Courbe d'étalonnage de bifenthrine.

La limite théorique de détection est définie comme étant la concentration de l'analyte qui donne un signal équivalent à celui de vide plus trois fois son écart-type [124]. Dans ce travail, la limite de détection (LOD) a été prise à la quantité d'analyte qui a donné un signal qui se distingue

clairement de bruit de fond de l'instrument. Le LOD ainsi calculé pour la méthode utilisée varie entre 0,181-1.297 ng ml<sup>-1</sup>. La précision de la méthode exprimée en écart-type relatif, pour la détermination de 100 ng ml<sup>-1</sup> de chaque pesticide étudié, a été retrouvé dans une fourchette de 2,6 et de 7,2% (n = 5).

Pour tous les pesticides recherchés, le rendement (R%) de la méthode d'extraction et de purification a été déterminé moyennant la formule suivante :

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

Les taux de recouvrement qui ont été obtenus varient entre 80% et 110%. Ils sont très satisfaisants et en bon accord avec les résultats rapportés pour la majorité de ces produits dans des travaux antérieurs [125 -126].

## **II-2 Analyse des résidus des pesticides sur haricot durant la campagne 2007-2008.**

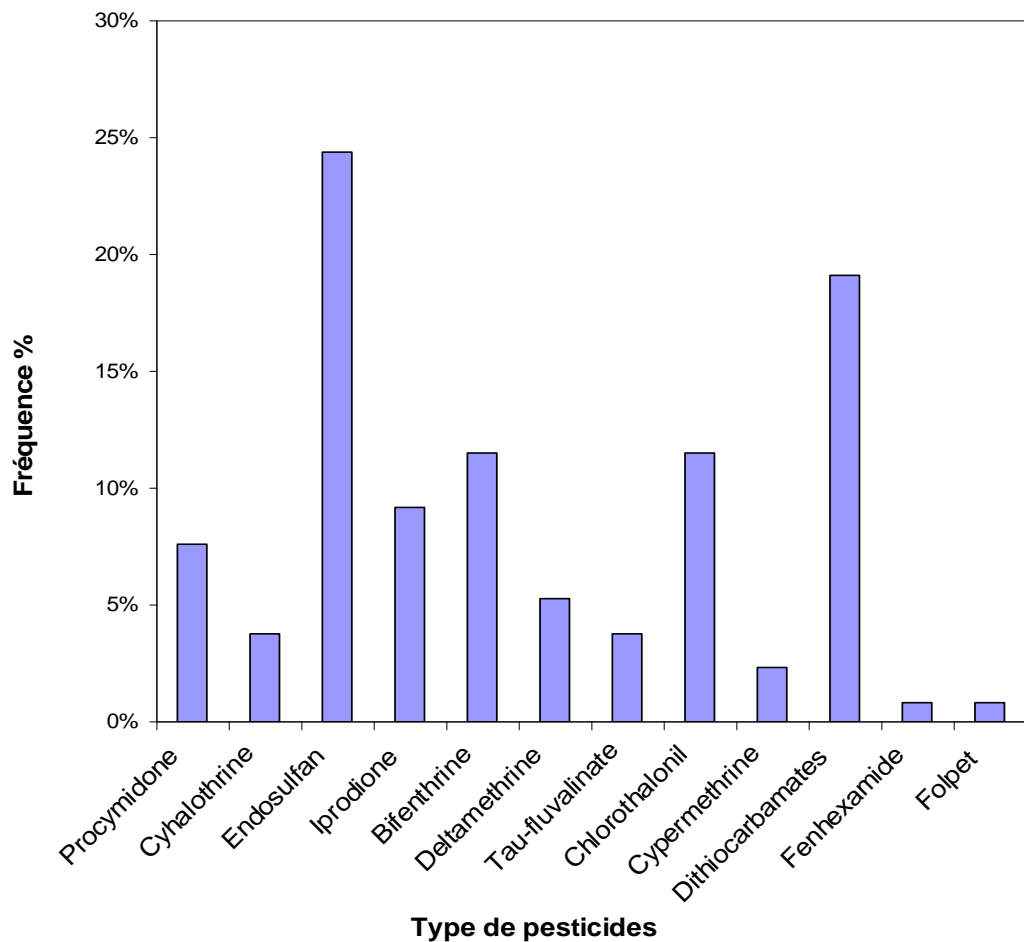
La figure 15 présente la fréquence de type des pesticides détectés sur l'haricot vert durant la campagne 2007-2008. 215 échantillons d'haricot vert ont été analysés par le Laboratoire d'Analyse Physico-Chimiques de l'Etablissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations d'Agadir [127]. Les échantillons sont prélevés de 60 stations de conditionnement des primeurs selon le protocole préconisé par la Direction Générale de la Concurrence de la Consommation et des Répressions des Fraudes de la France (D. G. C. C. R. F) pour le contrôle des résidus des pesticides. Elle consiste à prélever aléatoirement 30 pièces en différents points de 10 caisses [128].

D'après les résultats de la figure 15, nous constatons qu'il y a présence de l'endosulfan (24%), de dithiocarbamate (19%), de cyperméthrine (12%), de bifenthrine (12%). La concentration des résidus de pesticides sur haricot vert pour les différentes matières actives varie entre 0,065 à 0,45 ppm pour l'iprodione de 0,045 à 2,651 ppm pour les DTC, pour l'endosulfan de 0,011 et 0,124 ppm, procymidone 0,012 à 0,336 ppm, cyhalothrine de 0,006 à 0,028 ppm, bifenthrine de 0,005 à 0,367 ppm, deltaméthrine de 0,002 à 0,243 ppm, Tau-fluvalinate de 0,01 à 0,073 ppm, Chlorothalonil de 0,007 à 0,098 ppm, Cyperméthrine de 0,005 à 0,521 ppm, folpet de 0,01 à 0,032 ppm (tableau 18).

Les non conformités sont enregistrées par la présence de l'endosulfan, de deltaméthrine, de cyperméthrine et les dithiocarbamates (Tableau 18) [129]. Trois anomalies détectées sur l'haricot

vert sont dues à la présence des DTC avec un pourcentage de 38 % par rapport à la totalité des non conformités [129].

Vu le taux de détection des dithiocarbamates assez élevé de l'ordre de 19% par rapport aux taux des autres matières actives, il nous apparaît intéressant de suivre sa persistance sur haricot vert.



**Figure 15:** Fréquence de type des pesticides détectés sur l'haricot vert durant la campagne 2007-2008

**Tableau 18** : Limites Maximales des résidus des pesticides dans l’haricot vert et fourchette de détection.

Matières Actives	LMR UE (mg/kg)	Fourchette de détection en (mg/kg)
Procymidone	2	0,012 à 0,336
Cyhalothrine	0,2	0,006 à 0,028
Endosulfan	0,05	0,011 à 0,124
Iprodione	5	0,065 à 0,45
Bifenthrine	0,5	0,005 à 0,367
Deltamethrine	0,2	0,002 à 0,243
Tau-fluvalinate	0,1	0,01 à 0,073
Chlorothalonil	5	0,007 à 0,098
Cypermethrine	0,5	0,005 à 0,521
DTC	1	0,045 à 2,651
Fenhexamide	2	0,01
Folpet	1	0,01 à 0,032

### II-3 Etude de la persistance de mancozèbe et mfenoxame sur haricot vert.

Les dithiocarbamates (DTC) sont des fongicides utilisés contre les maladies des plantes provoquées principalement par les champignons. Ils regroupent les matières actives tels que, zinèbe, manèbe, propinèbe, mancozèbe, zirame, thirame, métam de soduim...qui agissent par contact préventive. Leur faible solubilité dans l’eau ne permet pas de franchir les barrières du végétal cellulaire. Divers facteurs physiques, chimiques et biologiques contribuent à l’élimination de ces produits tels que l’oxygène, le gaz carbonique, l’eau, le pH, les micro-organismes et les enzymes [130].

On distingue deux types des DTC dont les métabolites dans les plantes sont très différents:

- **Les N-N-dimethyldithiocarbamates** : présentent une courbe de réponse étonnante dite bimodale lorsqu’elles sont ajoutées à une culture des champignons en présence des composés de Cu (I) ou Cu (II), la toxicité croît, chute puis augmente de nouveau au. On admet qu’une telle courbe reflète la présence au site d’action d’espèces moléculaires différentes (complexes) [131].
- **Les éthylène-bis-dithiocarbamates (EBDC)** qui sont des complexes tétraédriques du zinc ou du manganèse. Ils forment des complexes octaédriques par addition de deux moles de NH<sub>3</sub> ou d’amines. Selon les théories de l’action fongicide de ces produits, l’éthylène-di-isothiocyantes pourrait être le métabolite responsable de la toxicité par liaison avec les thiols cellulaires. Ils se dégradent en donnant de la thio-urée cancérigène et mutagène. Zinèbe et manèbe se conservent mal en climat tropical humide [131].

Les différents EBDC constituent les classes des fongicides les plus largement utilisées au Maroc. Ils sont efficaces contre les mildious, les tavelures des arbres fruitiers, anthracnoses et certaines maladies des cultures légumières.

Dans cette partie on s'intéresse à étudier la persistance de mancozèbe et mfenoxam sur haricot vert.

Le mancozèbe est un fongicide mis au point par la société Dow AgroSciences en 1961. Il ne présente aucun cas de résistance même s'il est largement utilisé dans le monde. C'est un produit à large spectre, qui agit par contact et dont l'effet protecteur est élevé. Les propriétés chimiques du mancozèbe lui donnent la possibilité d'agir sur les différents aspects de la physiologie du champignon [132]. Le Tableau 19 rassemble les propriétés physico-chimiques du mancozèbe.

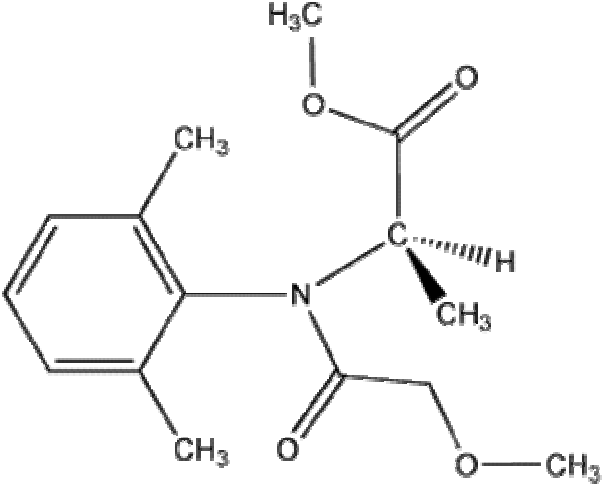
**Tableau 19** : Propriétés physico-chimiques du mancozèbe

Type de pesticide	Fongicide
Famille chimique	Dithiocarbamate
CAS	8018-01-7 (formerly 8065-67-6)
Poids moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	271,3
Toxicité aiguë (oiseaux) par voie orale DL <sub>50</sub> (mg. kg <sup>-1</sup> )	> 2000
$\left[ \text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{Mn} \right]_x \left[ \text{Zn}^{2+} \right]_y$	

**Le méfenoxam** est l'isomère actif du métalaxyl. Les produits contenant le méfenoxam peuvent être appliqué à des taux inférieurs à ceux contenant du métalaxyl pour la même maladie Contrôlée.

Les résultats des études de toxicité montrent que le méfenoxam est peu toxique pour les oiseaux, les mammifères et les insectes. Il ne présente pas de bioaccumulation et ne nuira pas des plantes non cibles. La biologie de l'activité des principaux métabolites de méfenoxam a été évalué et indique qu' il n'y a aucun souci éco-toxicologiques de ces composés. Le méfenoxam n'aura pas de risque sur l'environnement [133]. Le Tableau 20 regroupe les propriétés physico-chimiques du méfenoxam.

**Tableau 20** : Propriétés physico-chimiques du Méfenoxam

Nom de la matière active	Méfenoxam
Formule	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>
CAS	<i>méthyl-N - (2,6-diméthylphényl) - N - (methoxyacetyl) - D-alaninate</i>
Poids moléculaire	279,33
Structure moléculaire	

### II- 3-1 Zone d'étude.

L'étude de la persistance des DTC s'est déroulée dans l'exploitation KANIT d'une culture d'haricot vert en sous serre, située dans la région de BIOUGRA qui se trouve à douar Tin Charfa situé à 36 km de la ville d'Agadir. Elle est limitée au nord par la commune rurale d'AIT BAHA, au Sud par la commune rurale de Biougra, à l'Ouest par le secteur SIDI BOUSHAB et à l'Est par la commune rurale AIT AMIRA. Le domaine KANIT a été créé en 2001 par Mr El Hadj KANIT HAMID, il appartient à la société espagnole LA TERRA AGRONOMIQUA. Il est considéré comme l'un des leaders dans le domaine de la production et l'exportation des primeurs au Maroc. La superficie de la serre, lieu de l'essai est de 500 m<sup>2</sup> et la densité de plantation de l'haricot vert est de 12050 plante/hectare.

### III-3-2 Traitement et échantillonnage

Le taux de résidus des dithiocarbamates ont été déterminées dans l'haricots vert, pendant une durée de 18 jours au cours de laquelle trois traitements consécutifs avec le Dithane M45 ou le Ridomil Gold 68 ont été appliqués à des plantations séparées (tableau 21 et 22). Le traitement se fait par pulvérisation à l'aide d'un pistolet. Le système d'irrigation est le goutte à goutte. Le débit moyen d'irrigation pendant la période de l'essai est de 40 m<sup>3</sup>/ha. Le traitement a été réalisé sur une

ligne de la culture de l'haricot vert contenant 15 plantes et un nombre équivalent a été pris comme témoin.

Les échantillons de prélèvement se composent de 30 pièces d'haricot vert pris au hasard selon la méthode décrite par [134]. Chaque prélèvement se fait à raison de trois répétitions. La températures minimale et maximale dans la serre durant l'étude est entre 12 et 24 °C, respectivement, tandis que l'humidité relative moyenne est de 90%.

**Tableau 21** : Période de traitement et d'échantillonnage par Dithane M 45.

jour	Traitement	Echantillons collectés	jour	Traitement	Echantillons collectés	jour	Traitement	Echantillons collectés
0	I: (07/11/07) Dithane M45	I+0	0	II: (14/12/07) Dithane M45	II+0	0	III: (12/01/08) Dithane M45	III+0
1		I+1	1		II+1	1		III+1
2		I+2	2		II+2	2		III+2
3		I+3	3		II+3	3		III+3
4		I+4	4		II+4	4		III+4
5		I+5	5		II+5	5		III+5
6		I+6	6		II+6	6		III+6
7		I+7	7		II+7	7		III+7
8		I+8	8		II+8	8		III+8
9		I+9	9		II+9	9		III+9
10		I+10	10		II+10	10		III+10
11		I+11	11		II+11	11		III+11
12		I+12	12		II+12	12		III+12
13		I+13	13		II+13	13		III+13
14		I+14	14		II+14	14		III+14
15		I+15	15		II+15	15		III+15
16		I+16	16		II+16	16		III+16
17		I+17	17		II+17	17		III+17
18	I+18	18	II+18	18	III+18			

**Tableau 22:** Période de traitement et d'échantillonnage par Ridomil GW68 .

jour	Traitement	Echantillons collectés	jour	Traitement	Echantillons collectés	jour	Traitement	Echantillons collectés
0	I: (07/11/07) Ridomil GW68	I+0	0	II:(14/12/07) Ridomil GW68	II+0	0	III:(12/01/08) Ridomil GW68	III+0
1		I+1	1		II+1	1		III+1
2		I+2	2		II+2	2		III+2
3		I+3	3		II+3	3		III+3
4		I+4	4		II+4	4		III+4
5		I+5	5		II+5	5		III+5
6		I+6	6		II+6	6		III+6
7		I+7	7		II+7	7		III+7
8		I+8	8		II+8	8		III+8
9		I+9	9		II+9	9		III+9
10		I+10	10		II+10	10		III+10
11		I+11	11		II+11	11		III+11
12		I+12	12		II+12	12		III+12
13		I+13	13		II+13	13		III+13
14		I+14	14		II+14	14		III+14
15		I+15	15		II+15	15		III+15
16		I+16	16		II+16	16		III+16
17		I+17	17		II+17	17		III+17
18		I+18	18		II+18	18		III+18

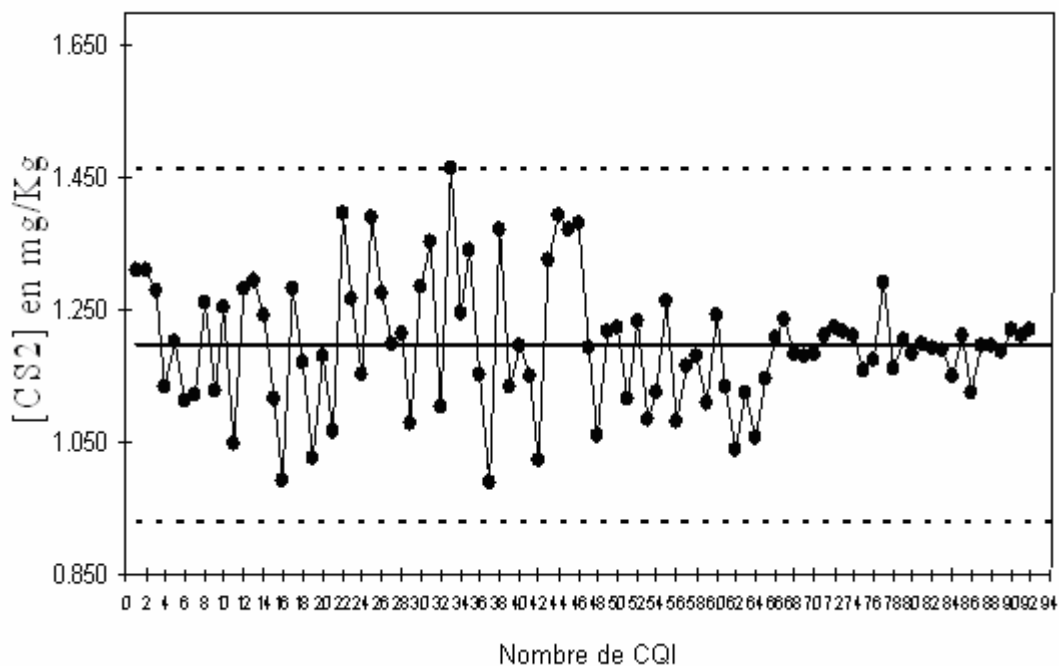
Les doses d'emploi des deux produits phytosanitaires et les taux de matière active par produit sont donnés dans le tableau 23 :

**Tableau 23 :** Doses d'emploi de Dithane et Ridomil utilisées dans l'essai.

Produit commercial (P.C)	Matière active (m.a)	Taux en (%) de matière active	Dose d'emploi (g/hl)
Dithane M45	Mancozèbe	80	200
Ridomil Gold 68 WG	Méfenoxam & Mancozèbe	4 64	250

### III-3-3 Réalisation de contrôle Qualité interne

A fin de garantir la conformité des résultats obtenus pour l'ensemble des analyses effectuées, nous avons procédé à la réalisation de contrôle qualité interne (CQI) en parallèle avec les échantillons prélevés du terrain. Le CQI consiste à doper 5ml de la solution de Thirame de concentration 40 mg/l dans 100g d'haricot vert, qui correspond à une concentration de CS<sub>2</sub> égale à 1,33 ppm. La figure 16 donne la carte de contrôle qualité interne de CS<sub>2</sub>



**Figure 16** : Carte de contrôle qualité interne de CS<sub>2</sub>

On remarque que la concentration cible de CS<sub>2</sub> est de 1,197 ppm. Les limites de surveillances inférieures et supérieures sont de 0,931 ppm et 1,46 ppm, respectivement.

### III-3-4 Dissipation de mancozèbe (A) et de mancozèbe avec méfenoxam (B)

La figure 17 représente la dissipation des résidus de mancozèbe et de méfenoxam sur haricot vert après trois traitements.

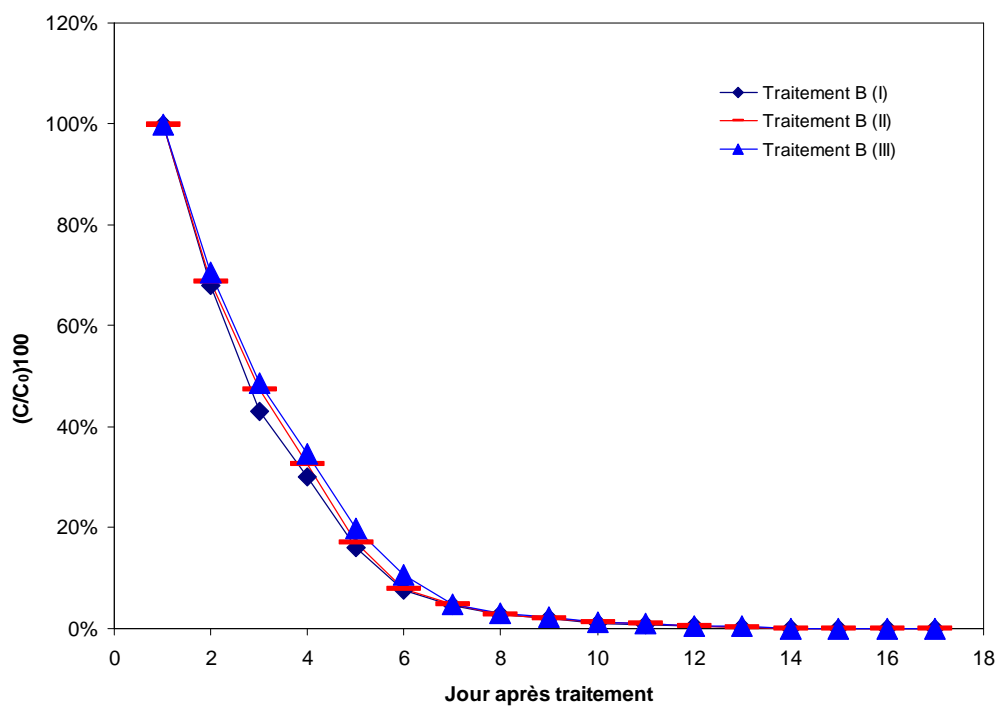
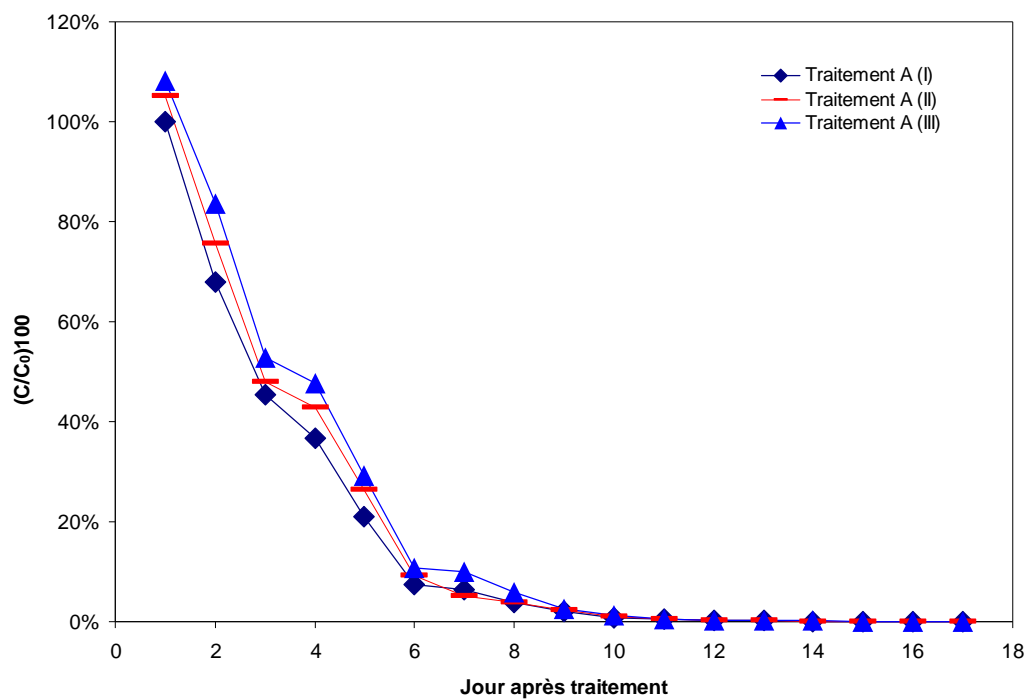
Les processus chimiques et biologiques qui sont responsables de la dégradation des pesticides dans les fruits et légumes sont en général régis par une équation cinétique d'ordre 1 [134-135]. Le processus du premier ordre est décrit par l'équation suivante [136]:

$$V = - dC/dt = k[C] \quad \Rightarrow \quad \text{Ln } C_0/C = kt$$

C: Concentration du produit

C<sub>0</sub>: Concentration initiale du produit

K: Constante de vitesse de disparition du produit



**Figure 17** : Dissipation de résidus de mancozèbe (A) et de (mancozèbe+méfenoxam) (B) sur haricot vert après le premier traitement (I), le deuxième traitement (II) et le troisième traitement (III).

### **Mancozèbe**

Après la première application, le résidu de mancozèbe (1,9875 mg/kg) a été déterminé dans l'haricot (Figure 17 A (I)). Le résidu de ce pesticide a tendance à diminuer, montrant une cinétique du premier ordre avec un temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) de 3,66 jours. Après deux semaines de traitement, le résidu de mancozèbe est de 0,0014 mg kg<sup>-1</sup>. Par conséquent, avant la récolte de 3 jours, le résidu a été nettement inférieur à la LMR (1mg kg<sup>-1</sup>). Après le deuxième et le troisième traitement (figure 17 (A (II) et A (III))), les taux de diminution ont été similaires au premier ordre, avec un temps de demi-vie de 3,70 et 3,76 jours respectivement. Trois et quatre jours après le deuxième et le troisième traitement, le taux des résidus étaient également inférieurs au LMR, tandis que 17 jours après ces traitements, il y avait 0,0012 0,0015 et 1 ppm, respectivement. Ce pesticide a montré le plus fort taux de dégradation dans l'haricot.

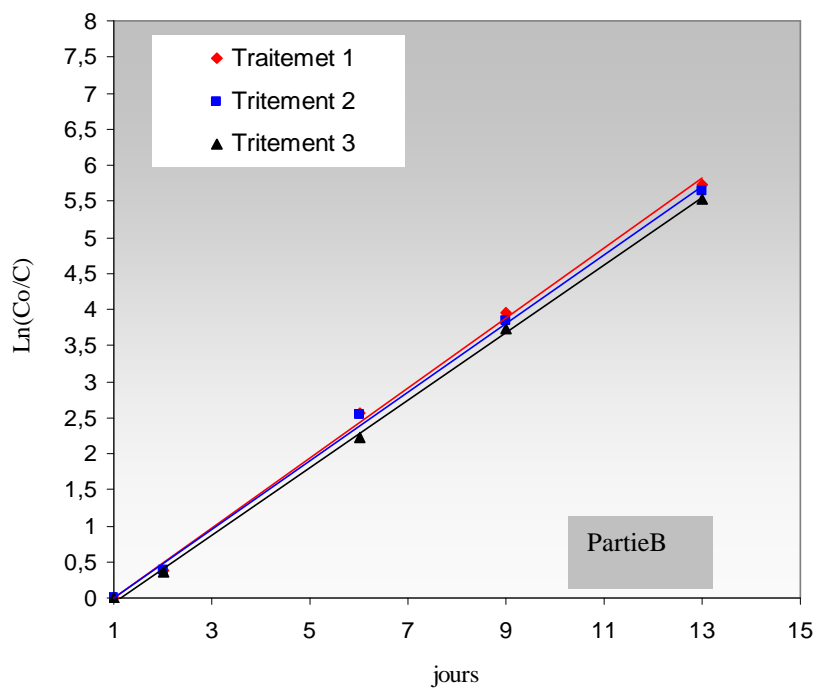
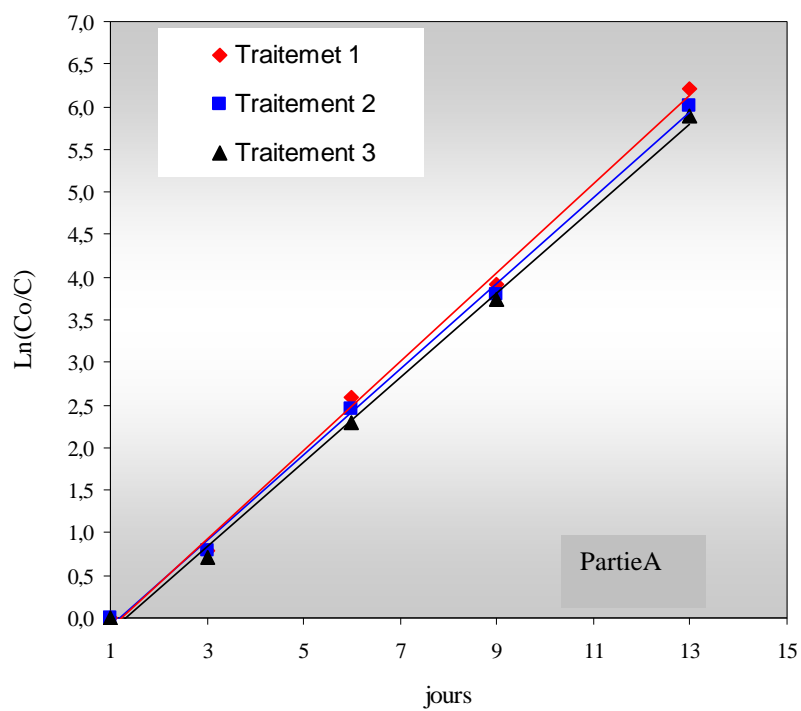
### **Méfenoxam**

Cet insecticide a un taux de résidu initial de 1,8854 mg kg<sup>-1</sup>, il a une cinétique d'ordre 1 avec un temps de demi vie ( $t_{1/2}$ ) de 3,67 jours. Nos résultats montrent que 3 jours après le premier traitement, qui correspondent au délai avant récolte (DAR), La concentration de résidus de mefenoxam était inférieure à la LMR (1 mg kg<sup>-1</sup>). Des comportements similaires ont été obtenus après le deuxième et le troisième traitement, avec un taux de résidus initial de 1,9458 et de 2,0096 à 1 ppm et une demi-vie ( $t_{1/2}$ ) de 3,74 et 3,81 jours, respectivement.

Dans la littérature, nous n'avons trouvé aucune étude concernant la cinétique de dégradation de mancozèbe et mefenoxam dans les fruits et légumes en particulier l'haricot vert cultivé en sous serre.

Le tracé des courbes de la cinétique de dégradation  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps (jours) des deux fongicides mancozèbe partie (A) de la figure 18 et (mancozèbe + méfenoxame) la partie B de la figure 18 M45 et Ridomil WG68 en fonction du temps.

La cinétique de dégradation des deux pesticides mancozèbe et (mancozèbe + méfenoxame) est régie par une cinétique de dégradation du premier ordre, ce résultat trouvé est en bon accord avec ceux rencontrés dans les travaux et les publications [134 ; 135].



**Figure 18** : Cinétique de dégradation des 2 fongicides en fonction du temps. PartieA : Mancozèbe  
Partie B : Mancozèbe + Méfenoxame.

les valeurs des paramètres cinétiques et notamment le temps de demi vie  $T_{1/2}$  obtenu sur les données expérimentales à partir de l'expérience de la dégradation des deux pesticides mancozèbe et (méfenoxame + mancozèbe) sur l'haricot vert sont résumés dans le tableau 24 .

**Tableau 24** : Paramètres cinétiques de la dégradation de mancozèbe et (méfenoxame + mancozèbe).

		Mancozèbe + méfenoxame							
Traitement A (I)	temps (j)	3	4	6	9	11	12	14	moyenne
	$T_{1/2}$ (j)	2,83	3,32	3,43	3,89	4,08	4,07	4,07	3,67
Traitement A (II)	temps (j)	3	4	6	9	11	12	14	moyenne
	$T_{1/2}$ (j)	2,94	3,41	3,45	3,97	4,20	4,12	4,07	3,74
Traitement A (III)	temps (j)	3	4	6	9	11	12	14	moyenne
	$T_{1/2}$ (j)	2,97	3,49	3,70	4,04	4,25	4,15	4,10	3,81

		Mancozèbe							
Traitement B (I)	temps (j)	3	4	6	9	11	12	14	moyenne
	$T_{1/2}$ (j)	2,89	3,56	3,41	3,92	3,96	3,92	4,00	3,66
Traitement B (II)	temps (j)	3	4	6	9	11	12	14	moyenne
	$T_{1/2}$ (j)	2,89	3,70	3,52	3,99	3,83	3,97	4,03	3,70
Traitement B (III)	temps (j)	3	4	6	9	11	12	14	moyenne
	$T_{1/2}$ (j)	2,97	3,80	3,64	4,04	3,76	3,99	4,10	3,76

## Conclusion

L'analyse des résidus des pesticides sur l'haricot vert et l'étude de la persistance des dithiocarbamates nous ont permis de faire les conclusions suivantes :

- Sur 215 échantillons d'haricot vert analysés, il y a présence de l'endosulfan (24%), de dithiocarbamate (19%), de cyperméthrine (12%), de bifenthrine (12%).

- La concentration des résidus de pesticides sur haricot vert pour les différentes matières actives varie entre 0,065 à 0,45 ppm pour l'iprodione de 0,045 à 2,651 ppm pour les DTC, pour l'endosulfan de 0,011 et 0,124 ppm, procymidone 0,012 à 0,336 ppm, cyhalothrine de 0,006 à 0,028 ppm, bifenthrine de 0,005 à 0,367 ppm, deltaméthrine de 0,002 à 0,243 ppm, Tau-fluvalinate de 0,01 à 0,073 ppm, Chlorothalonil de 0,007 à 0,098 ppm, cyperméthrine de 0,005 à 0,521 ppm, folpet de 0,01 à 0,032 ppm.

- Les non conformités sont enregistrées par la présence de l'endosulfan, de deltaméthrine, de cyperméthrine et les dithiocarbamates.

- Trois anomalies détectées sur l'haricot vert sont dues à la présence des DTC avec un pourcentage de 38 % par rapport à la totalité des non conformités.

- Les concentrations des résidus moyens de mancozèbe et de mfenoxam au cours de l'expérience après les trois traitements, ont été inférieures au LMR.

- La cinétique de dégradation chimique de ces deux fongicides dans l'haricot vert est régie par une cinétique de dégradation du premier ordre avec un meilleur coefficient de corrélation.

- Le rapport des constantes de vitesse pour le mancozèbe et le (mancozèbe + méfenoxme) est de 0.995.

<b>Chapitre VI</b> <b>Analyse des résidus des pesticides sur haricot durant la campagne 2008-2009. Etude de la persistance de bifenthrine, lambda-cyhalothrine et carbendazime.</b>
--

Dans ce chapitre, nous allons faire le monitoring des résidus des pesticides sur haricot vert durant 2008-2009. Cette étude est justifiée par l'harmonisation des limites maximales des résidus des pesticides par l'union européenne qui est entrée en vigueur le premier septembre 2009, aussi plusieurs matières actives vont être retirées du marché et la diminution des LMR pour certaines matières actives.

Nous évoquerons également la persistance de bifenthrine, lambda-cyhalothrine et carbendazime dans l'haricot.

## **I) Matériel et méthodes**

### **I-1 Méthode d'extraction et de purification des pesticides sur haricot.**

La méthode d'extraction et de purification des pesticides sur haricot ainsi que les conditions chromatographiques ont été décrites précédemment dans le chapitre V paragraphe I-A-1. Ces conditions sont similaires à celles des pesticides déjà étudiés à l'exception de carbendazime qui nécessite un protocole d'extraction différent de celui des autres pesticides.

#### **I-1-1 Méthode d'extraction de carbendazime**

La méthode d'extraction de carbendazime a été décrite par AFNOR [137]. Elle consiste à prendre un échantillon d'haricot vert de 25 g dans un flacon en verre de 500 ml à laquelle on ajoute 150ml (V1) d'acétate d'éthyle et 6 ml de solution d'hydroxyde de sodium 10%. On procède à l'homogénéisation du mélange par ultra turax pendant 30 secondes, après on ajoute 30g de sulfate de sodium, on continue l'homogénéisation du mélange pendant 3 min. On filtre le broyat à travers un entonnoir contenant la laine de verre surmonté par 20g de sulfate de sodium, on laisse reposer pendant 3 minutes. (Solution A).

On transfère 50 ml (V2) de la solution (A) dans une ampoule à décanter. On ajoute 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique 0,1N, on agite l'ampoule pendant 2 minutes, puis on laisse les couches se séparer. On draine la couche aqueuse inférieure dans une deuxième ampoule à décanter, puis on procède à nouveau l'extraction de la couche organique supérieure avec 10ml, puis 5ml de solution d'acide chlorhydrique 0,1N respectivement. On collecte toutes les phases aqueuses dans la deuxième ampoule à décanter, puis on jette la phase organique. On ajoute 10 ml de la solution alcaline et 20 ml d'acétate d'éthyle aux couches aqueuses rassemblées, on agite l'ampoule pendant 2

minutes, puis on agite la couche organique supérieure avec 10 ml d'eau et ensuite on jete la couche aqueuse. On réduit la couche organique supérieure à environ 2 ml à l'aide de l'évaporateur rotatif puis par un faible courant d'azote on évapore l'acétate d'éthyle résiduel. On reprend le résidu par 5 ml (V3) de méthanol.

#### I-1-2 Condition chromatographique de carbendazime

Les analyses de carbendazime ont été réalisées par un chromatographe en phase liquide à haute performance de marque HP 1050. La phase mobile est un mélange de méthanol et solution tampon (60%/40%), le débit est 0,8 ml/min, colonne en acier inox de type C18 de longueur 250 mm et de diamètre intérieur 4,6 mm. Le détecteur fluorimétrique de marque HP 1046 sa Longueur d'onde d'excitation est de 285 nm est celle Longueur d'émission est 315 nm. Le détecteur UV son  $\lambda$  égale à 285nm. Le volume d'injection est 50 $\mu$ l.

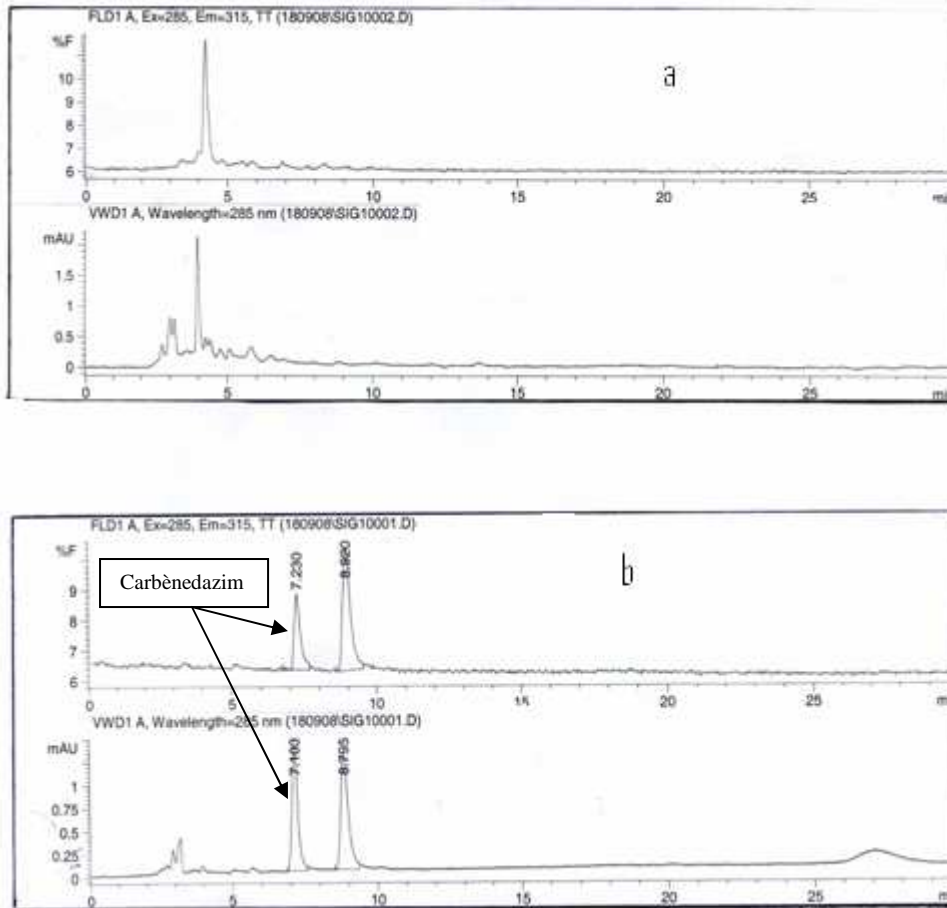
### I-2 Prélèvements des échantillons

Les échantillons de l'haricot vert sont prélevés de 62 stations de conditionnement de primeurs selon le protocole décrit dans le paragraphe II-2 du chapitre V pour ce qui est de programme de surveillance. L'échantillonnage de l'haricot vert de l'étude de la persistance de bifenthrine, lambda-cyhalothrine et carbendazime est le même que celui de dithiocarbamates décrit dans le paragraphe III-3-2 de chapitre V.

## II- Résultats et discussions

### II- 1 Validation et performance de la méthode d'analyse de carbendazime.

La performance de la méthode analytique pour les pesticides recherchés ainsi que leurs taux de recouvrement correspondant est la même que celui du chapitre V, paragraphe II- 1. Dans cette partie, il nous reste à valider la performance de la méthode d'analyse de carbendazime. Pour cela, nous avons effectués plusieurs essais de contrôle de qualité par le dopage des échantillons témoin de l'haricot vert en utilisant le standard carbendazime (figure 19).

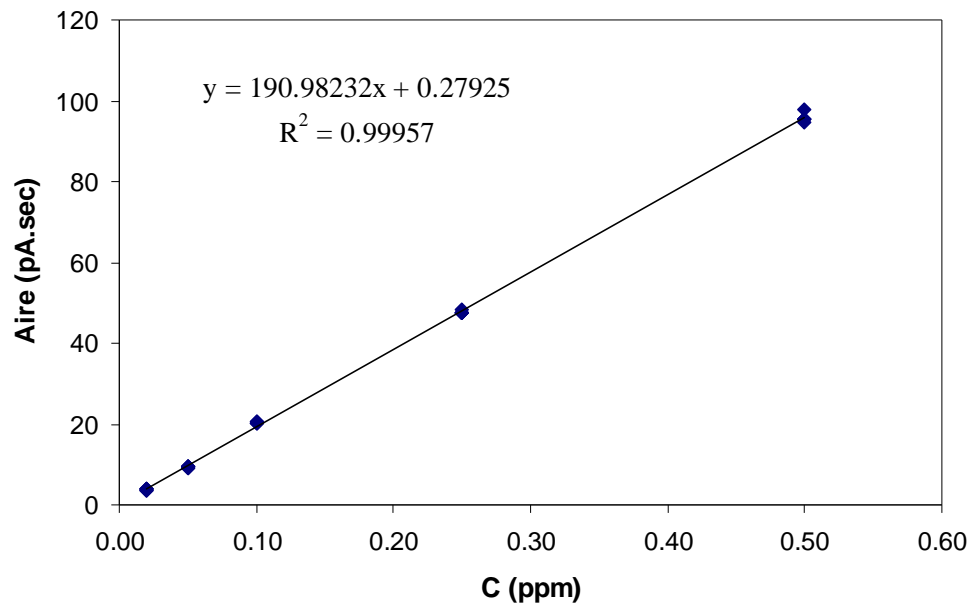


**Figure 19:** Chromatogramme témoin de l'haricot vert et chromatogramme de carbendazime

On observe que le chromatogramme du témoin de l'haricot vert a donné des résultats négatifs pour le carbendazime (figure 19 a).

Dix tests de récupération de carbendazime sur l'haricot vert ont été effectués dont les niveaux de dopage varient de 0,02 à 0,5 ppm. Nous avons noté que les faibles concentrations de fortification sont égales aux limites de quantification de la méthode analytique. Par contre, les hauts niveaux de dopage sont vingt cinq fois majeurs à celle de LQ [138-139]. Le taux de récupération est de 91% pour une concentration de 0,02 ppm alors qu'il est de 98% pour 0,5 ppm.

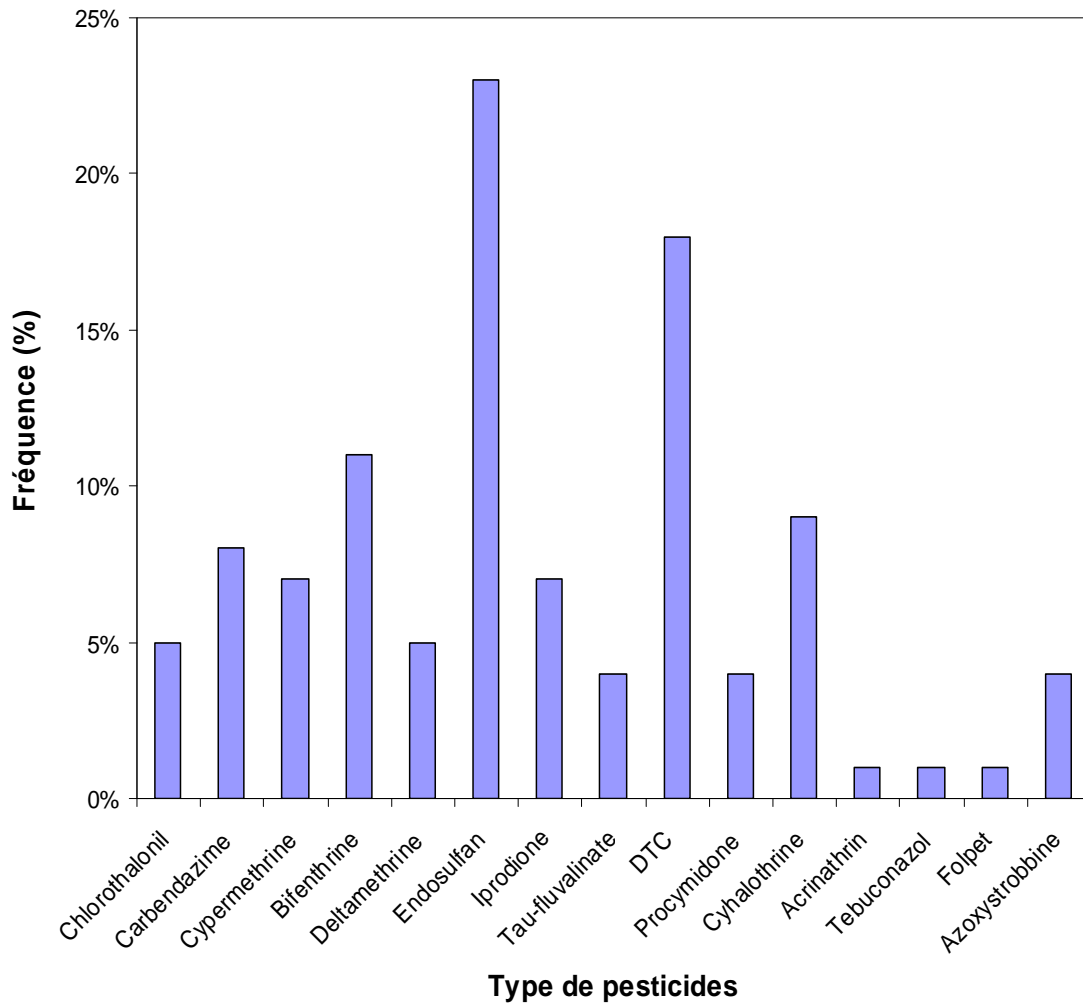
Des solutions de concentration variant de 0,02 à 0,5 ppm ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage de carbendazime (figure 20). La droite de régression obtenue, montre une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation hautement significatif ( $R^2 = 0.9957$ ).



**Figure 20 :** Courbe d'étalonnage de carbendazime.

## **II-2 Monitoring des résidus des pesticides sur haricot vert durant 2008-2009**

Les résultats des analyses des résidus des pesticides sur haricot vert réalisées durant la campagne 2008-2009 au sein de 62 stations de conditionnement de primeurs les plus importantes dans la région de point de vue exportation sont représentées dans la figure 21.



**Figure 21:** Fréquence des pesticides détectée sur l’haricot vert durant la campagne 2008-2009

On constate sur 245 échantillons d’haricot vert il y a présence de l’endosulfan (23%), de dithiocarbamate (18%), de bifenthrine (11%), de lambda-cyhalothrine (9%), de carbènedazime (8%) et de cyperméthrine (7%). La teneur des résidus des pesticides sur haricot vert pour les différentes matières actives analysées est donnée dans le tableau 25.

**Tableau 25:** Limites Maximales des résidus des pesticides dans l’haricot vert et fourchette de détection.

Matières Actives	LMR UE (mg/kg)	Fourchette de détection en (mg/kg)
Chlorothalonil	5	0,007 à 0,120
Carbendazime	1	0,02 à 1,03
Cypermethrine	0.5	0,0073à 0,521
Bifenthrine	0.5	0,006 à 0,732
Deltamethrine	0.2	0,004 à 0,200
Endosulfan	0.05	0,008 à 0,154
Iprodione	5	0,057 à 0,52
Tau-fluvalinate	0.1	0,013 à 0,063
DTC	1	0,075 à 2,73
Procymidone	2	0,01 à 0,411
Cyhalothrine	0.2	0,008 à 0,031
Acrinathrin	0,3	0,01 à 0,054
Tebuconazol	2	0,012 à 0,062
Folpet	2	0,012 à 0,043
Azoxystrobbine	1	0,022 à 0,321
Chlorothalonil	5	0,007 à 0,120
Carbendazime	1	0,02 à 1,03
Cypermethrine	0.5	0,0073à 0,521

Quatre anomalies ont été détectées sur l’haricot vert qui sont dues à la présence de bifenthrine et cyhalothrine, carbènedazime et l’endosulfan par rapport à la totalité des non conformités détectées [137].

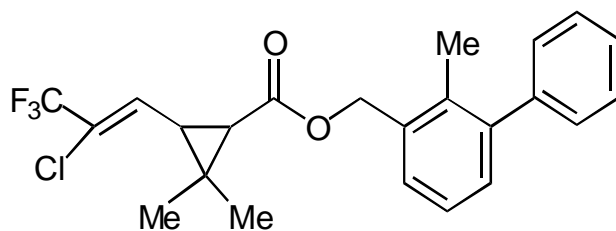
Les taux de détection assez élevé des deux insecticides bifenthrine 28%, lambda cyhalothrine 28% et de fongicide carbènedazime de 14% nous a incité à l’étude de leur persistance sur haricot vert.

### **II-3 Etude de la persistance des résidus de bifenthrine, lambda cyhalothrine et carbendazime sur haricot vert.**

#### **II-3-1 Propriétés physico-chimiques des pesticides étudiées**

**Le Bifenthrine** est un insecticide acaricide non systémique d’origine japonais, il est développé par la société BASF AG. Il appartient à la famille chimique des pyridazinones. Il agit par contact et ingestion sur un nombre important d’insectes et sur les acariens [140]. Il a une formule brute  $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$ , masse moléculaire de  $422.88 \text{ g.mol}^{-1}$ , point de fusion de  $68-70.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , tension de vapeur de  $0.024 \text{ mPa}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , solubilité dans l'eau de  $0,1 \text{ mg/l}$ . Il est soluble dans

l'acétone, le chloroforme, le dichlorométhane, l'éther diéthylique et le toluène. Il est stable pendant plus d'un an à 25°C [141]. La formule développée est représentée sur la figure 22.

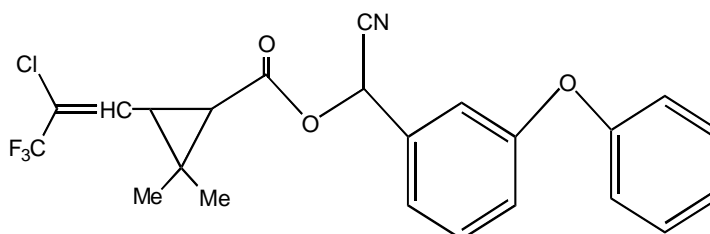


**Figure 22** : Structure moléculaire de bifenthrine.

**Le Lambda cyhalothrine** est un insecticide non systémique d'origine française, appartient à la famille chimique des pyréthriinoïdes de structure chimique représentée sur la figure 23. Il se présente sous la forme d'un solide blanc soluble dans la plupart des solvants organiques. Il agit par contact et ingestion sur un grand nombre d'insectes à des doses très faibles. Il présente une action frénatrice sur acariens phytophages ainsi qu'une action ovicide sur les œufs de lépidoptères. Grâce à sa tension de vapeur très basse, sa persistance d'action est de l'ordre de trois à quatre semaines, même en conditions chaudes et ventées [140].

Il présente les caractéristiques suivantes :

- Formule :  $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$
- Masse moléculaire :  $449.9 \text{ g.mol}^{-1}$
- Point de fusion :  $49.2 \text{ }^\circ\text{C}$
- Tension de vapeur :  $200 \text{ nPa}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$
- Solubilité :  $0.005 \text{ mg/l}$  dans l'eau à pH 6,5

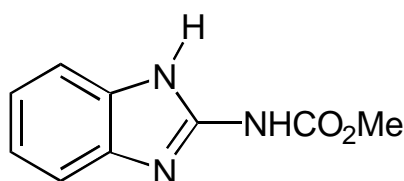


**Figure 23** : Structure chimique de Lambda cyhalothrine

**Le carbendazime** est un fongicide qui appartient à la famille des benzimidazoles, il se présente sous la forme d'un solide incolore (figure 24). Ce fongicide polyvalent et

systémique est absorbé par les organes verts et les racines des végétaux et véhiculé par le courant de sève brute. Son action peut être préventive en empêchant l'installation du champignon ou curative en limitant son développement et empêchant sa sporulation. Sa persistance d'action est de l'ordre de deux à trois semaines [142]. Les propriétés physico-chimiques sont:

- Formule :  $C_9H_9N_3O_2$
- Masse moléculaire: 191.19
- Point de fusion : 317-321 °C avec décomposition
- Tension de vapeur : 65 nPa à 20°C
- Solubilité : dans l'eau à 24°C, 28 mg/l (pH 4), 8 mg/l (pH 7), 7 mg/l (pH 8). Dans le diméthylformamide 5, l'acétone 0.3, l'éthanol 0.3, le chloroforme 0.1, l'acétate d'éthyle 0.135, le dichlorométhane 0.068 (tous en g/l à 24 °c). Insoluble dans l'hexane.



**Figure 24** : Structure chimique de carbendazime

### II-3-2 Conditions des essais

L'étude de la dégradation de bifenthrine, lambda cyhalothrine et le carbendazime dans l'haricot vert de variété (Belma) a été menée dans une exploitation en sous serre dont la densité de plantation est de 10589 plants par hectare. Elle est située à Sidi Bibi de la province de Chtouka-Ait Baha. Le traitement a été fait pendant deux périodes qui sont l'hiver (période 1) et le printemps (période 2) durant cinq semaines.

La plante de l'haricot vert a été traitée en premier lieu avec le produit Bisect «traitement I». Après une semaine, nous avons appliqué le deuxième traitement « traitement II» en utilisant Warrior, Après deux semaines, la dernière application est faite avec le produit SAAF « traitement III ». Ces applications ont été réalisées séparément.

Les informations concernant les doses des pesticides étudiés sont données dans le tableau 26.

**Tableau 26** : dose des produits de traitement.

<b>Produit commercial (P.C)</b>	<b>Matière active (m.a)</b>	<b>Taux de de matière active</b>	<b>Dose d'emploi (cc/hl)</b>
BISECT	Bifenthrine	100 g/l	40 cc/hl
WARRIOR	L. Cyhalothrine	10 %	75 cc/ha
SAAF	Carbendazime	12 %	50 g/hl

Les jours de traitement et de l'échantillonnage sont donnés dans le tableau 27.

**Tableau 27** : Les jours de traitements et d'échantillonnage

Jour	Traitement	Echantillon
0	I	
1		I+1
2		I+2
3		I+3
4		I+4
5		I+5
6		I+6
7		I+7
8		I+7
9		I+9
10	II	
11		II+1
12		II+2
13		II+3
14		II+4
15		II+5
16		II+6
17		II+7
18		II+8
19		II+9
20		II+10
21		II+11
22	II+12	
23	III	
24		III+1
25		III+2
26		III+3
27		III+4
28		III+5
29		III+6
30		III+7
31		III+8
32		III+9
33		III+10
34		III+11
35		III+12
36		III+13
37		III+14
38		III+15
39		III+16
40		III+17
41		III+18
42		III+19
43		III+20
44		III+21
45		III+22
46		III+23
47		III+24
48	III+25	

### II-3-3 Dégradation de bifenthrine dans l'haricot vert

Le tableau 28 représente la teneur des résidus de bifenthrine sur haricot vert durant l'hiver (période 1) et le printemps (période 2) en fonction du temps.

**Tableau 28 :** Teneur des résidus de bifenthrine sur l'haricot vert durant les deux périodes d'essai en fonction d temps.

Date d'échantillonnage	Echantillon	C (ppm) (a)	C(ppm) (b)
J <sub>0</sub>	I+1	3,578	3,301
J <sub>1</sub>	I+2	1,739	1,611
J <sub>2</sub>	I+3	0,720	0,620
J <sub>3</sub>	I+4	0,470	0,390
J <sub>4</sub>	I+5	0,230	0,155
J <sub>5</sub>	I+6	0,145	0,098
J <sub>6</sub>	I+7	0,067	0,049
J <sub>7</sub>	I+8	0,032	0,021
J <sub>8</sub>	I+9	0,015	0,008

(a) : période (hiver) (b) : période (printemps)

L'analyse des échantillons prélevés le jour 0 avant chaque traitement montre l'absence des résidus de pesticides dans les deux périodes d'essai.

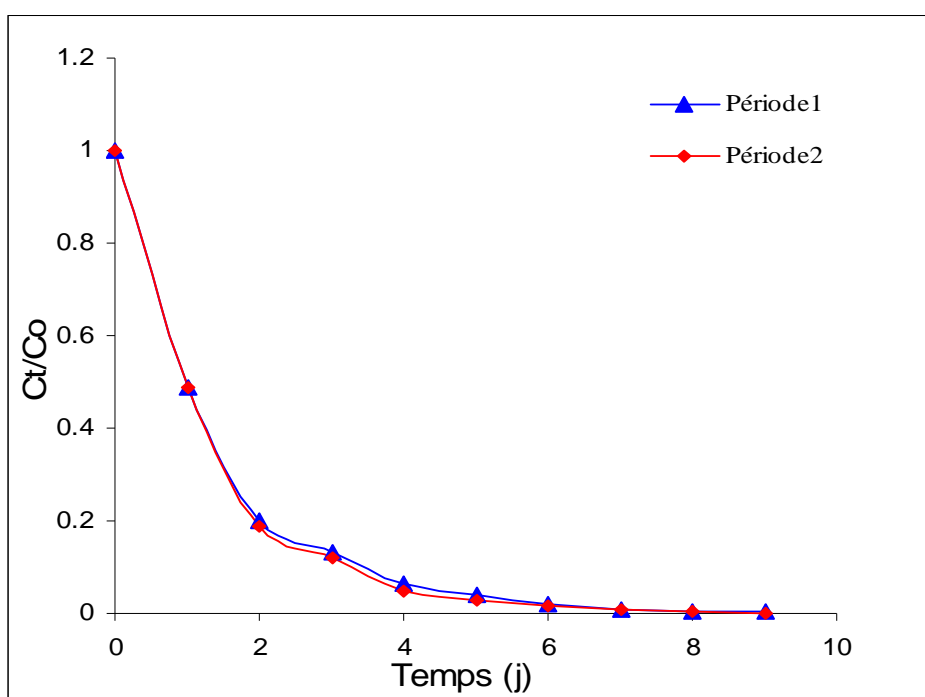
Les résultats des échantillons de premier prélèvement après le traitement I (I+1) nous ont permis d'obtenir les concentrations de bifenthrine de 3,578 ppm et de 3,301 ppm respectivement dans la période 1 et la période 2. Nous avons remarqué une différence de concentration de 0,277 ppm entre la période d'hiver et celle du printemps.

Les résultats des prélèvements I+2 et I+3 effectués dans le 2<sup>ème</sup> et le 3<sup>ème</sup> jour montrent une diminution de la concentration de bifenthrine en fonction du temps dans les deux périodes 1 et 2. Dans le 3<sup>ème</sup> jour, nous avons observés une diminution de la teneur de bifenthrine 5 fois par rapport à la teneur obtenue dans le 1<sup>er</sup> jour pour les deux périodes.

Les résultats des analyses des échantillons (I+5,I+6, I+7,I+8) montrent une dégradation de bifenthrine dans les deux périodes en fonction du temps (figure 25) . Dans le 8<sup>ème</sup> jour la concentration de bifenthrine est de 0,032 ppm dans la période d'hiver alors qu'elle est de 0,021 ppm soit une différence de 0,01ppm.

Dans le 9<sup>ème</sup> jour nous avons trouvés des quantités en résidus qui sont proches de la limite de quantification soit 0,01 ppm.

Plusieurs auteurs [143-148] ont étudié la dégradation de bifenthrine sur le thé. Ils ont montré que l'effet de la température, de la photodégradation, de pH et de l'humidité diminue la teneur de bifenthrine de 45%. Par contre dans notre cas il est de 60 % sur haricot vert.



**Figure 25:** Evolution des résidus de bifenthrine sur haricot vert durant les deux périodes en fonction du temps.

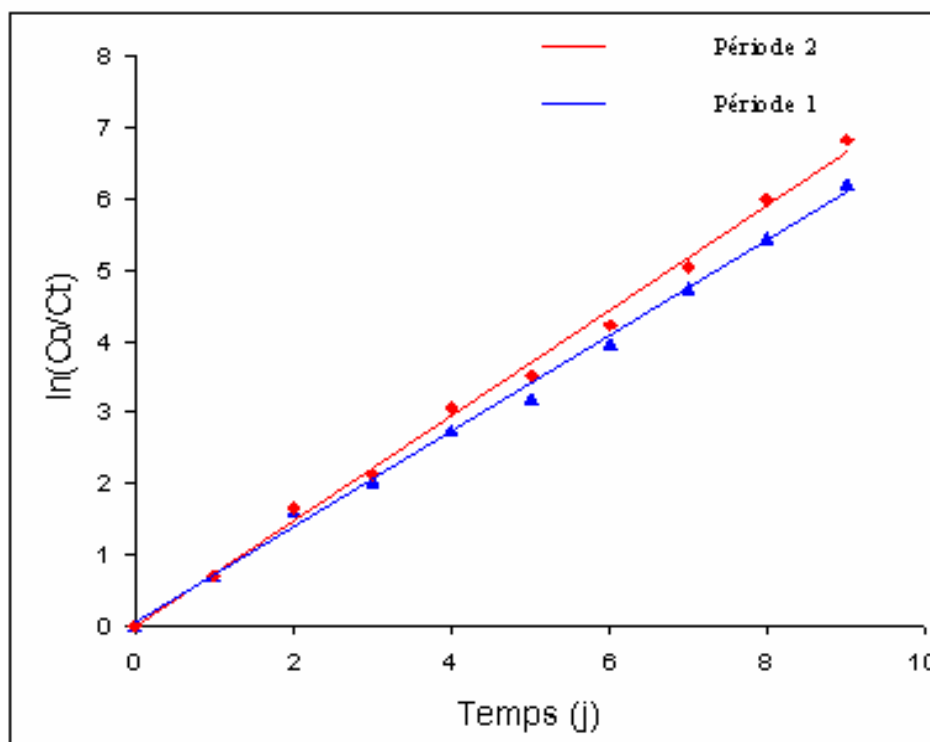
Les valeurs des résidus de bifenthrine dans l'haricot vert sont rassemblées sur la base du modèle de premier ordre et donnent les corrélations présentées dans le tableau 29.

**Tableau 29 :** Constantes de vitesse de dégradation de bifenthrine et temps de demi-vie durant les deux périodes.

Période 1				Période 2			
temps (j)	$\ln C_0/C_t$	$k(j^{-1})$	$t_{1/2}$ (j)	temps (j)	$\ln C_0/C_t$	$k(j^{-1})$	$t_{1/2}$ (j)
1	0,72	0,72	0,96	1	0,72	0,72	0,97
2	1,60	0,80	0,86	2	1,67	0,84	0,83
3	2,03	0,68	1,02	3	2,14	0,71	0,97
4	2,75	0,69	1,01	4	3,06	0,76	0,91
5	3,21	0,64	1,08	5	3,52	0,70	0,98
6	3,97	0,66	1,05	6	4,21	0,70	0,99
7	4,72	0,67	1,03	7	5,04	0,72	0,96
8	5,45	0,68	1,02	8	6,00	0,75	0,92
9	6,21	0,69	1,00	9	6,82	0,76	0,91
Moyenne	-	0,69	1,00	Moyenne	-	0,74	0,94
$R^2$	0,9969			$R^2$	0,9959		

Nous avons remarqué que le temps de demi-vie  $t_{1/2}$  reste presque constant pour le bifenthrine dans les deux périodes d'essai, il est égal à 1 jour dans la période de l'hiver et à 0,94 jour pour la période du printemps. Le rapport des constantes de vitesse  $k_{Per2}/k_{Per1} = 1,07$ .

La figure 26 représente la cinétique de dégradation de bifenthrine dans les deux périodes d'essai.



**Figure 26:** Cinétique de dégradation de bifenthrine dans les deux périodes.

On constate effectivement que l'allure de la courbe est une droite; ce qui témoigne l'ordre 1 pour la cinétique de dégradation de bifenthrine.

#### **II-3-4 Dégradation de lambda-cyhalothrine dans l'haricot vert**

Le tableau 30 donne les résultats des résidus de lambda-cyhalothrine déterminé dans les échantillons d'haricot vert pendant les deux périodes d'essai 1 et 2.

**Tableau 30:** Résidus de lambda-cyhalothrine, déterminés dans les échantillons de l'haricot vert après l'application du traitement II.

Date d'échantillonnage	Echantillon	C (ppm) (a)	C (ppm) (b)
J <sub>0</sub>	II+1	24,87	21,830
J <sub>1</sub>	II+2	13,14	11,540
J <sub>2</sub>	II+3	5,000	4,630
J <sub>3</sub>	II+4	2,780	2,020
J <sub>4</sub>	II+5	1,500	1,150
J <sub>5</sub>	II+6	0,850	0,725
J <sub>6</sub>	II+7	0,375	0,313
J <sub>7</sub>	II+8	0,188	0,156
J <sub>8</sub>	II+9	0,086	0,078
J <sub>9</sub>	II+10	0,041	0,032
J <sub>10</sub>	II+11	0,026	0,017
J <sub>11</sub>	II+12	0,009	0,007

(a) : période 1 (hiver)

(b) : période 2 (printemps)

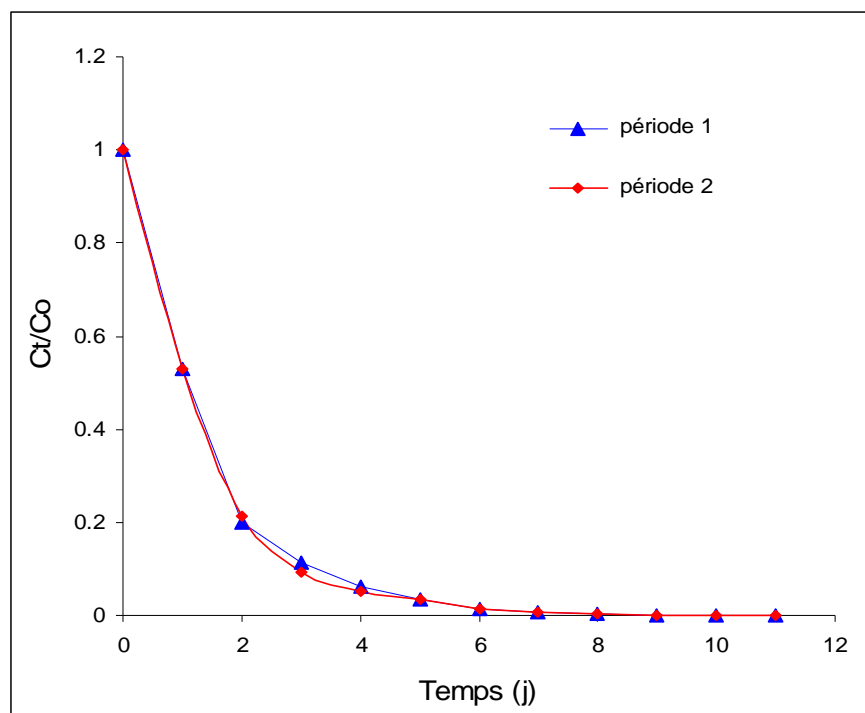
Le taux de dissipation d'un pesticide après l'application est un outil utile pour l'évaluation du comportement de ses résidus. En outre, les courbes de dissipation des résidus peuvent être utilisés pour estimer le temps nécessaire afin de diminuer les niveaux de résidus au dessous des LMR [149-156].

On constate que le premier prélèvement pour l'échantillon II+1 du traitement II pour l'hiver donne une teneur de 24,87 ppm et celle de printemps de 21,830 ppm. La différence résiduelle de pesticide obtenue entre les deux périodes est de 3,04 ppm.

L'analyse de résidus de pesticide des échantillons II+2, II+3, II+4, II+5, II+6, II+7 prélevés dans la période de l'hiver nous donnent une concentration qui varie de 13,14 ppm obtenue dans la 2<sup>ème</sup> journée après le traitement II à 0,375 ppm obtenue dans le 7<sup>ème</sup> jour après le traitement II tandis que la concentration varie de 11,540 ppm à 0,313 ppm dans la deuxième période d'essai. Nous avons donc remarqués une dégradation de pesticide dans le temps avec une différence entre les deux périodes de 0,062 ppm dans le 7<sup>ème</sup> jour après l'application du traitement II

Le résultat de 8<sup>ème</sup> jour de prélèvement nous a donné des concentrations de 0,188 ppm et 0,156 ppm respectivement pour la période d'hiver et de printemps.

L'analyse des résidus de pesticide des échantillons II+9, II+10, II+11 et II+12 dans les deux périodes d'essai donnent des concentrations décroissantes dans le temps (figure 27). Le 12<sup>ème</sup> jour enregistre des valeurs en dessous de la limite de quantification 0,01 ppm.



**Figure 27** : Evolution de la concentration de lambda-cyhalothrine sur haricot vert durant les deux périodes en fonction d temps.

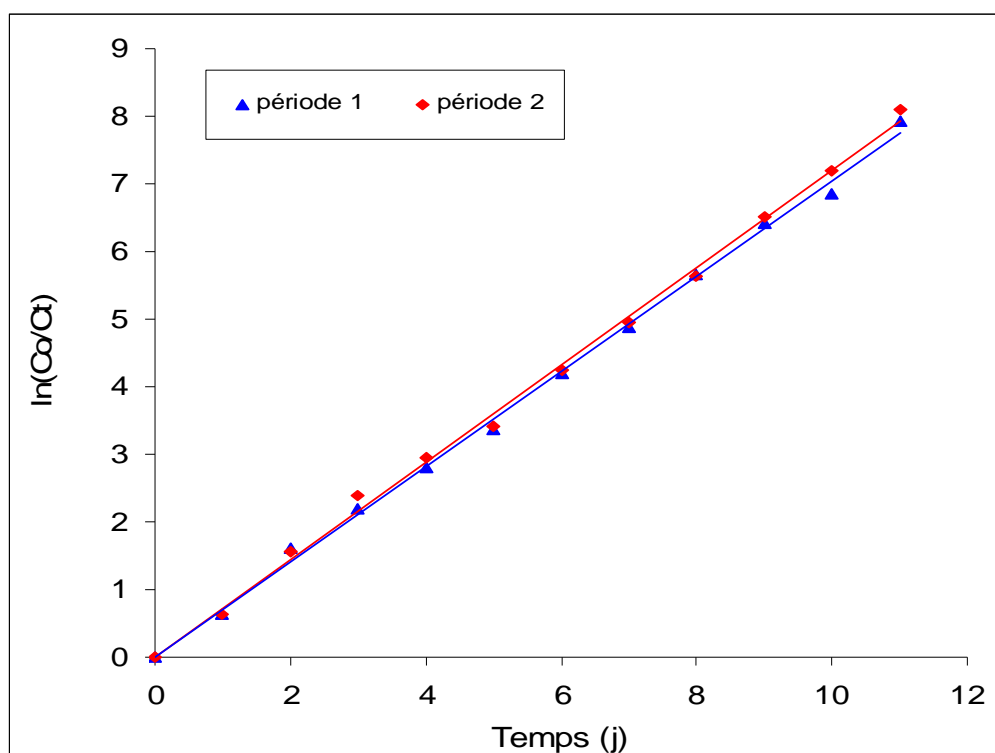
Le tableau 31 rassemble les constantes de vitesse de dégradation de lambda-cyhalothrine et temps de demi-vie durant les deux périodes.

**Tableau 31**: Constantes de vitesse de dégradation de lambda-cyhalothrine et temps de demi-vie durant les deux périodes.

Période 1				Période 2			
temps (j)	$\ln C_0/C_t$	$k(j^{-1})$	$t_{1/2}$ (j)	temps (j)	$\ln C_0/C_t$	$k(j^{-1})$	$t_{1/2}$ (j)
1	0,64	0,64	1,09	1	0,64	0,64	1,09
2	1,60	0,80	0,86	2	1,55	0,78	0,89
3	2,19	0,73	0,95	3	2,38	0,79	0,87
4	2,81	0,70	0,99	4	2,94	0,74	0,94
5	3,38	0,68	1,03	5	3,40	0,68	1,02
6	4,19	0,70	0,99	6	4,25	0,71	0,98
7	4,89	0,70	0,99	7	4,94	0,71	0,98
8	5,66	0,71	0,98	8	5,63	0,70	0,98
9	6,41	0,71	0,97	9	6,52	0,72	0,96
10	6,85	0,68	1,01	10	7,19	0,72	0,96
11	7,92	0,72	0,96	11	8,10	0,74	0,94
Moyenne	-	0,71	0,98	Moyenne	-	0,72	0,97
$R^2$	0,9979			$R^2$	0,9977		

Le temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) de lambda-cyhalothrine est le même dans les deux périodes environ 0,98 jour. Le rapport des constantes de vitesse ( $k_{Per2}/k_{Per1}$ ) égale à 1,01 (tableau 30).

La figure 28 représente l'évolution du logarithme de taux du résidu en fonction du temps. On constate que la dégradation de lambda-cyhalothrine suit une cinétique d'ordre 1. Le même résultat a été trouvé par Fenoll & al [157] pour trois insecticides (pirimicarb, pyriproxyfen et buprofézine) et trois fongicides (Cyprodinil, le fludioxonil et le tébuconazole) sur poivron cultivé en sous serre.



**Figure 28** : Cinétique de dégradation de lambda-cyhalothrine dans les deux périodes.

### II-3-5 Dégradation du fongicide carbendazime dans l'haricot vert

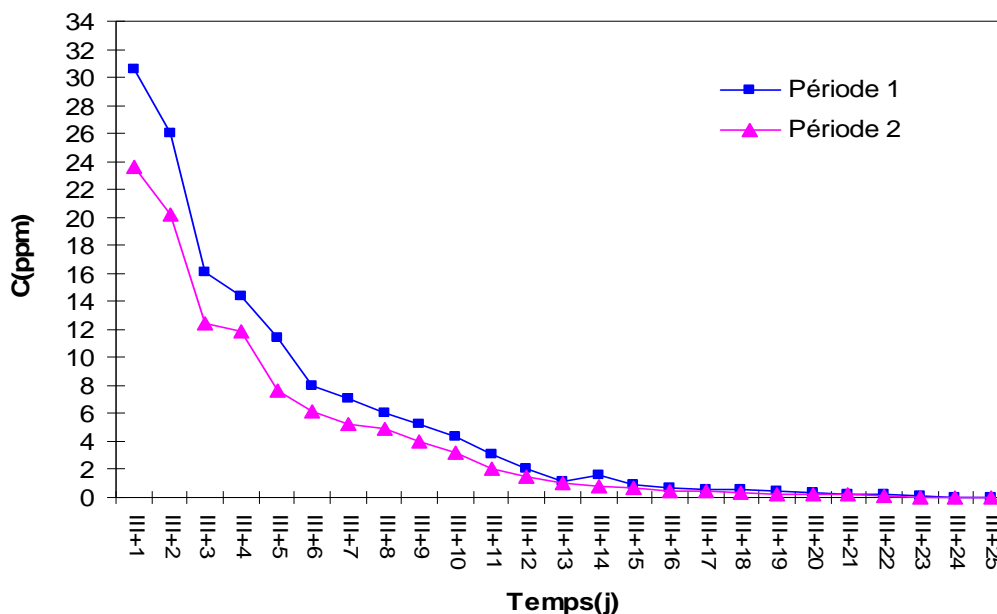
Le tableau 32 et la figure 29 donnent les résultats obtenus pour les résidus de carbendazime déterminés dans tous les échantillons analysés pendant les deux périodes.

**Tableau 32 :** Résidus de carbendazime, déterminés dans les échantillons de l'haricot vert analysés après l'application du traitement III.

<b>Date d'échantillonnage</b>	<b>Echantillon</b>	<b>C (ppm) (a)</b>	<b>C (ppm) (b)</b>
J <sub>0</sub>	III+1	30,560	23,650
J <sub>1</sub>	III+2	26,060	20,160
J <sub>2</sub>	III+3	16,060	12,430
J <sub>3</sub>	III+4	14,400	11,890
J <sub>4</sub>	III+5	11,45	7,650
J <sub>5</sub>	III+6	8,034	6,180
J <sub>6</sub>	III+7	7,120	5,230
J <sub>7</sub>	III+8	6,080	4,870
J <sub>8</sub>	III+9	5,210	4,050
J <sub>9</sub>	III+10	4,320	3,223
J <sub>10</sub>	III+11	3,040	2,056
J <sub>11</sub>	III+12	2,034	1,450
J <sub>12</sub>	III+13	1,100	1,020
J <sub>13</sub>	III+14	1,560	0,850
J <sub>14</sub>	III+15	0,870	0,680
J <sub>15</sub>	III+16	0,670	0,490
J <sub>16</sub>	III+17	0,590	0,450
J <sub>17</sub>	III+18	0,520	0,340
J <sub>18</sub>	III+19	0,480	0,280
J <sub>19</sub>	III+20	0,360	0,220
J <sub>20</sub>	III+21	0,260	0,193
J <sub>21</sub>	III+22	0,180	0,162
J <sub>22</sub>	III+23	0,074	0,054
J <sub>23</sub>	III+24	0,034	0,016
J <sub>24</sub>	III+25	0,013	0,006

(a) : période (hiver)

(b) : période (printemps)



**Figure 29** : Evolution de dégradation de pesticide carbendazime

La dissipation des pesticides après leur application dépend de plusieurs facteurs qui sont la variété des plantes, la formulation chimique, la méthode d'application les conditions climatiques, les phénomènes physiques principalement la volatilisation, la dégradation chimique dans lequel la lumière du soleil joue un rôle de premier plan [158-163].

L'analyse des échantillons III+1 du 1<sup>er</sup> prélèvement du traitement III a une concentration de 30,56 ppm dans la période d'hiver et de 23,65 ppm en printemps. La différence entre les deux périodes en terme de concentration est de 6,91 ppm (tableau 31).

Le taux de résidus de carbendazime des échantillons III+2 jusqu'à III+21 relatifs aux deux périodes montrent une diminution de la concentration en fonction de temps. A partir de 21<sup>ème</sup> jour les concentrations obtenues sont de 0,260 ppm et de 0,193 ppm pour la période de l'hiver et de printemps respectivement. Après le 24<sup>ème</sup> jour les échantillons analysés donnent des teneurs inférieures à la limite de quantification.

La concentration de 0,193 mg/kg trouvée dans le 20<sup>ème</sup> jour est en dessous de la LMR de l'UE soit 0,20 ppm.

## Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'analyse des résidus des pesticides sur haricot durant la campagne 2008-2009 et la persistance de bifenthrine, lambda-cyhalothrine et carbendazime dans la région de Souss-Massa. Les résultats obtenus montrent que :

- Sur 245 échantillons d'haricot vert il y a présence de l'endosulfan (23%), de dithiocarbamate (18%), de bifenthrine (11%), de lambda-cyhalothrine (9%), de carbènedazime (8%) et de cypermethrine (7%).

- Quatre anomalies ont été détectées sur l'haricot vert dues à la présence de bifenthrine et cyhalothrine, carbènedazime et l'endosulfan par rapport à la totalité des non conformités détectées.

- La cinétique de dégradation de bifenthrine, de lambda-cyhalothrine, de carbènedazime est régit par une équation d'ordre 1.

- Les pesticides étudiés à usage agricole tels que Bifenthrine, Lambda-Cyhalothrine et le Carbènedazime requièrent le respect des doses appliquées sur haricot vert et le délai avant récolte (DAR) afin de garantir la sécurité du consommateur.

## Conclusion générale et perspectives

Cette étude propose la gestion et le contrôle des résidus de pesticides. Etude de persistance dans la culture de l'haricot de la Région Souss Massa. Au cours de ce travail s'annonce les conclusions suivantes :

Dans la première partie de ce travail, nous avons réalisé des enquêtes auprès des agriculteurs de la région de Souss-Massa, principale zone de production et d'exportation, pour diagnostiquer la gestion des pesticides utilisés en culture d'haricot vert sous serre. Les enquêtes, menées dans 20 exploitations ont montré que :

☛ Les producteurs emploient une gamme assez large de pesticides. 89% des exploitations préconisent une désinfection du sol avant la mise en place de la culture. Les insecticides représentent 52% du total des pesticides employés contre 42% pour les fongicides et 6% pour les acaricides.

☛ Les insecticides les plus importants sont les pyréthrinoides de synthèse (38%), les chloronicotiniles (22%), les avermectines (14%) et les carbamates (12%). Les fongicides les plus utilisées sont les carbamates (53%) suivies des associations (13%), les produits à base de cuivre (10%) et les phtanilamides (10 %).

☛ La famille chimique des carbamates est représentée par 6 spécialités commerciales englobant 6 matières actives différentes. La présence des fongicides à 50%, des insecticides à 44%, des nématicides à 2% et les autres à 2%. La famille chimique des dithiocarbamates occupe la première place avec environ 40% de fongicides utilisés en pleine végétation.

☛ La famille des carbamates est représentée par 9 spécialités commerciales englobant 4 matières actives à savoir le thirame (53 %), mancozèbe (87%), manèbe (43%) et propinèbe (21%). Les producteurs de l'haricot vert utilisent des fongicides spécifiques pour lutter contre les maladies cryptogamiques. En effet, 22 % sont employés contre l'alternariose, l'antracnose, le

mildiou. 14 % sont des anti-Oduim, 8 % des produits sont des anti- Mildiou et Alternariose et 2% sont à la fois des anti-rouille et anti-fonte de semis.

Les enquêtes, menées dans quatre pépinières ont montré que :

☛ La famille des insecticides est représentée par 7 familles chimiques regroupant 22 spécialités commerciales et 16 matières actives sont utilisées pour lutter contre les attaques des aleurodes, de mineuse et des noctuelles.

☛ Les carbamates sont représentées par 6 spécialités commerciales englobant 2 différentes matières actives. Les 5 produits à base de méthomyl, sont les plus utilisés dans les exploitations à raison de 54% suivi de mesurol 50 wp avec un taux d'utilisation de 17 %.

☛ Les carbamates sont les produits les plus utilisés par les producteurs occupant 14 % du total des insecticides utilisés suivi des pyrétrinoïdes de synthèse 12%. Les carbamates et les pyrétrinoïdes de synthèse regagnent de plus en plus de place au détriment des organophosphorés et des organohalogénés qui représentent équitablement 2% du total des insecticides employés.

☛ Les exploitations enquêtées emploient des insecticides spécifiques et d'autres à des spectres variables. En effet, 26% des insecticides sont utilisés contre les aleurodes, 19% des produits sont des anti-aleurodes et mineuses, 11% sont des anti-noctuelles, 7% sont des anti-thrips et anti- aleurodes et 2% sont des anti-pucerons et des anti-chenilles.

☛ Le groupe des nématicides et celui des insecticides-fongicides représentent 2% et 1% respectivement du total des produits utilisés. Les nématicides sont représentés par deux familles chimiques qui sont les organochlorés et les organophosphorés.

La deuxième partie de ce travail concerne le programme de surveillance des résidus des pesticides sur haricot durant la campagne 2007-2008 dans la région de Souss Massa. L'étude cinétique de la dégradation des dithiocarbamates nous a permis de faire les conclusions suivantes :

☞ Sur 215 échantillons d'haricot vert analysés, il y a présence de l'endosulfan (24%), de dithiocarbamate (19%), de cyperméthrine (12%), de bifenthrine (12%). La concentration des résidus des pesticides sur haricot vert pour les différentes matières actives varie entre 0,065 à 0,45 ppm pour l'iprodione de 0,045 à 2,651 ppm pour les DTC, pour l'endosulfan de 0,011 et 0,124 ppm, procymidone 0,012 à 0,336 ppm, cyhalothrine de 0,006 à 0,028 ppm, bifenthrine de 0,005 à 0,367 ppm, deltaméthrine de 0,002 à 0,243 ppm, Tau-fluvalinate de 0,01 à 0,073 ppm, Chlorothalonil de 0,007 à 0,098 ppm, cyperméthrine de 0,005 à 0,521 ppm, folpet de 0,01 à 0,032 ppm.

☞ Les non conformités sont enregistrées par la présence de l'endosulfan, de deltaméthrine, de cyperméthrine et les dithiocarbamates. Trois anomalies détectées sur l'haricot vert sont dues à la présence des DTC avec un pourcentage de 38 % par rapport à la totalité des non conformités. Les concentrations des résidus moyens de mancozèbe et de mefenoxam au cours de l'expérience après les trois traitements, ont été inférieures aux LMR.

☞ La cinétique de dégradation chimique de ces deux fongicides dans l'haricot vert est du premier ordre avec un meilleur coefficient de corrélation. Les constantes cinétiques de dégradation des deux fongicides Dithane M45 et le Ridomil WG68 qui sont déterminées durant les trois applications demeurent constantes dans le temps. Le rapport des constantes de vitesse pour le Dithane et le Ridomil est de 0,995.

La troisième partie de ce travail traite l'analyse des résidus des pesticides sur haricot durant la campagne 2008-2009 et l'étude de la persistance de bifenthrine, lambda-cyhalothrine et carbendazime dans la région de Souss-Massa. Les résultats obtenus montrent que :

☞ Sur 245 échantillons d'haricot vert il y a présence de l'endosulfan (23%), de dithiocarbamate (18%), de bifenthrine (11%), de lambda-cyhalothrine (9%), de carbènedazime (8%) et de cyperméthrine (7%).

☞ Quatre anomalies ont été détectées sur l'haricot vert. Elles sont dues à la présence de bifenthrine et cyhalothrine, carbènedazime et l'endosulfan par rapport à la totalité des non conformités détectées.

☞ La cinétique de dégradation de bifenthrine et de lambda-cyhalothrine est régit par une équation d'ordre 1.

☞ Les pesticides étudiés à usage agricole tels que BISECT, WARRIOR 10 CS et SAAF requièrent le respect des doses appliquées sur haricot vert et le délai avant récolte (DAR) afin de garantir la sécurité du consommateur.

**Au terme de ce travail, nous suggérons :**

☞ Réaliser d'autres campagnes d'analyse des résidus des pesticides sur fruits et légumes en particulier les tomates afin de mieux répondre aux exigences strictes des LMR de l'UE.

☞ Etudier le devenir atmosphérique des pesticides bifenthrine, lamdacyhalothrine et carbendazime à l'interface air-sol de la région Sous Massa

☞ Identification des produits de dégradation de ces pesticides et étude de leurs incidences sur l'environnement en particulier dans l'atmosphère.

☞ Enrichir les bases de données décrivant les comportements atmosphériques des pesticides.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Recueil des normes d'agropharmacie, AFNOR, Division; "chimie, eau, techniques agricoles, forêts" Tour Europe, 92080 Paris la défense CEDEX 07, **1983**.
- [2] FAO/WHO; Codex Alimentarius; "Residuos de Plaguicidas en Alimentos, Límites Máximos de Residuos", Roma, **1998**.
- [3] Fest, C. and Schmidt, K.S.; "The Chemistry of Organophosphorus pesticides", Springer-Verlag, Berlin, **1973**.
- [4] Woods, A.; "Pest Control", Mc Graw Hill, London, **1984**.
- [5] Cramer, H.H., Planzenschutz-Nachr, **1967**, 20, 1.
- [6] Cremlyn, R.; "Plaguicidas modernos y su acción bioquímica", Ed. Limusa, México, **1982**.
- [7] Wijnbenga, A and Hutzinger, O.; "Naturwissenschaften", **1984**, 71, 239.
- [8] Hassall, K; "A World crop protection vol 2- Pesticides", Iliffe Books, London, **1969**.
- [9] De Ong, E.R; "Chemistry and uses of pesticides", Reinhold Publ. Corp. , New York, **1956**.
- [10] Stetter, J.; "Pesticides innovation: Trends in Research and development", En A. Valverde (Ed.) "Residuos de plaguicidas '96", IEA-UAL, Almería, **1998**.
- [11] Barberá, C; "Pesticidas Agrícolas", Ed. Omega, Barcelona, **1989**.
- [12] Cheng, H.H.; "Pesticides in soil environment. An overview" en "Pesticides in the soil environment: Process, impacts and modelling", Cheng Ed SSA Inc, Madison, Wisconsin, **1990**.
- [13] Klassen, W.; "World Food security up to 2010 and the global pesticide situation", in Ragsdale, N. N. Keorney, P.C. and Plimmer, J.R. (Eds) "Options 2000 Eight International Congress of Pesticide Chemistry", American Chemical Society, Washington D.C., **1995**.
- [14] Welling, K., Mulder, R.; Van Daalen, J.J. Journal of Agric. Food Chem., **1973**, 21, 348.
- [15] Elliot, M. ; Farnham, A.W. ; Janes, N.F. ; Needham, P.H. Pearson, B.C. Nature, 1967, 213, 493.
- [16] Casas, J. ; Messeguer, A.; "Antagonistas de la hormona juvenil" en X. Bellés (Ed) "Insecticidas bioracionales" CSIC, Madrid, **1998**.
- [17] Waibel, H.; "Global pesticide markets and future prospects for pesticides", 16<sup>th</sup> session of FAO/UNEP Panel of experts on IPM, Roma 25-29 Abril, **1994**.
- [18] Tomlin, C.; "The e-Pesticide Manual", 12th ed.; British Crop Protection Council: Surrey, U.K, **2002**.
- [19] Durá Navarro, E.; Tarazona Llacer, A.; "Plaguicidas químicos" en "Manual para la utilización de productos fitosanitarios" Consejería de Agricultura y Pesca Generalitat Valenciana, Valencia, **1989**.
- [20] Primo Yufera, E.; Carrasco Dorrien, J.M.; Química Agrícola II "Plaguicidas y Fitorreguladores", Ed. Alambra, Madrid, **1990**.
- [21] Edwards, C.A. (Ed.); "Environmental pollution by pesticides", London, **1973**.
- [22] Senhaji, S.; "Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle", Université Hassan II, Casablanca, **1996**.
- [23] FAO; "International Code of Conduct on the distribution and use of pesticides", Food and Agriculture Organization, Roma, **1990**.
- [24] FAO; "Food and Nutrition at the turn of the millennium", (Document U 8 259/E/1.092/100.500), Roma, **1992**.
- [25] Ortuño, A.; Gómez, J.; Abrugeta, J.M.; Hernández, A. Y Del Amor, F.; "Comunicaciones VI Simposio Internacional de Plaguicidas en suelo y plantas", Murcia, **1987**.
- [26] Valverde, J.L.; "La Nueva Legislación Comunitaria sobre Residuos de Plaguicidas", en A. Valverde y E. González (Eds.), Residuos de Plaguicidas, Instituto de Estudios Almerienses, Almería, **1992**.
- [27] Vettorazzi, G.; Radaelli-Benbenuti, B. (Eds); "International Regulatory Aspects for Pesticides Chemicals", Vol II: Toxicological data profiles. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida, **1982**.
- [28] WHO/PCS; "WHO'S Recommended Classification of Pesticides by Hazard. International Programme on Chemical Safety", World Health Organization, Geneva, Switzerland, **1990**.
- [29] Vettorazzi, G.; "International Perspectives for the Safety Evaluation of Pesticide Residues in Food: Toxicological Evaluation and Dietary Exposure" en A. Valverde y E. Gonzalez (Eds.), Residuos de Plaguicidas, Instituto de Estudios Almerienses, Almería, **1992**.
- [30] IARC; "Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans", Lyon, **1983**,
- [31] IARC; "Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans", Suppl. 7, Lyon, **1987**.
- [32] Copplestone J.F.; Bull. WHO., **1988**, 66, 545.
- [33] Edwards, C. A. (Ed.); "Environmental pollution by pesticides", London, **1973**.
- [34] Mc Ewen, A. and Stephenson, G.R; "The use and significance of pesticides in the environment", John Wiley and Sons, Chichester, **1979**.

- [35] Widianarko, K.V. and Van Straalen, N.M. (Eds.); "Environmental toxicology in South East Asia", VU University Press, Amsterdam, **1994**.
- [36] Bidleman, F.F. and Muir, D.G.C.; *Chemosphere*, **1993**, 27, 1825
- [37] Kenedy, M.V.; "Disposal and decontamination of pesticides", ACS Symposium Series 73, **1978**.
- [38] Cohen, S.Z.; "Pesticides in ground water: an overview", in Huston, D.H. and Roberts, T.R. (Eds.), John Wiley and sons, Chichester, **1990**.
- [39] Chiron, S.; Valverde, A.; Fernandez-Alba, A.R.; Barceló, D; *Journal. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1995**, 78, 1346.
- [40] Horst, B.; Heinz, S.; Fritz H.; "Chemistry of Plant Prot."; Springer Verlag Berlin Heidelberg, **1994**, 9, 1.
- [41] Food Marketing Institute; "Trends: Consumers attitudes and the supermarket"; Food Marketing Institute, Washington D.C, **1988**.
- [42] Beltran Barbisa, M.V y Coscollá Ramón, R.; "Residuos de plaguicidas" en "Manual para la utilización de productos fitosanitarios", Consejería de Agricultura y Pesca, Generalitat Valenciana, **1989**.
- [43] FAO/UNEP/WHO; "Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues", World Health Organization, Geneva, **1989**.
- [44] Casanova, M.; André, L.; Hascoet, M. ; "Les produits antiparasitaires à usage agricole", Ed. Lavoisier, Paris, **1983**.
- [45] Gunther, F.A.; *Residues Rev.*, **1969**, 28, 1.
- [45] Bonmatin, J. M.; Moineau, I.; Charvet, R.; Fleche, C.; Colin, M.E.; Bengsch, E. R; *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 2027.
- [46] White, J. C.; Mattina, M. J. I. Eitzer, B. D.; Berger, W. I; *Chemosphere*, **2002**, 47, 639.
- [48] Bromilow, R. H., Rigitano, R. L. O., Briggs, G. G.;Chamberlain, K. Phloem; *Pestic. Sci.*, **1987**,19, 85.
- [49] Topp, E.; Scheunert; I.; Attar, A; Korte, F., *Environ. Saf.*, **1986**,11, 219.
- [50] Davies, J. N.; Hobson, G. E. ; *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **1981**, 15, 205.
- [51] Chamberlain, K.; Patel, S.; Bromilow, R. H., *Pestic. Sci.*, **1998**, 54, 1.
- [52] Casanova, M; Dachaud R. ; *Phyt.-Phytopharm.*, **1977**, 26, 215.
- [53] Hollan, P.T. ; Malcolm, C.P.; "Multiresidue Analysis of Fruits and Vegetables in Emerging Strategies for Pesticide Analysis" in T. Cairns, J. Sherma (Eds.) CRC Press, Boca Raton, Florida, **1992**.
- [54] Lehotay, S.J.; *Phytoma-España.*, **2001**, 129, 8.
- [55] Ahmed, F.E. ; *Trends in Analytical Chemistry.*, **2001**, 20, 649.
- [56] Valverde, A.y González, E.; "Cuadernos Monográficos 3: Análisis de Residuos de Plaguicidas en Hortalizas. I- Método de Extracción", Instituto de Estudios Almerienses, Almeria. **1989**.
- [57] Motohashi, N. ; Nagashima, H. ; Parkanyi, C. ; Subrahmanyam, B. and Zhang, G.; *Journal of Chromatography A.*, **1996**, 754, 333.
- [58] CEE "Directiva 79/700/CEE Relativa a Métodos Comunitarios de Toma de Muestras para el Control de Residuos de Plaguicidas", **1979**.
- [59] CEE "Directiva 85/591/CEE Relativa a la introducción de Métodos de toma de muestras y de Métodos de Análisis Comunitarios para el control de Productos destinados a la Alimentación humana", **1985**.
- [60] FAO/WHO; "Codex Alimentarius Commission CAC/PRG, Guide to Codex Recommendations Concerning Pesticides Residues", Part. 6, Roma, **1984**.
- [61] Egli, H.; Bohm, K.H.; "Poster 8<sup>a</sup>-17", Abstracts, Vol 3 presented on the 7 th Int. Congr. Of Pesticide Chemistry, Hamburg, **1990**.
- [62] Lehotay, S.J.; *Journal of Chromatography A.*, **1997**, 785, 289.
- [63] Tekel, J. and Hatrick, J.;*Journal of Chromatography A.*, **1996**, 754, 397.
- [64] Picó, Y.; Font, G. ; Molto, J.C. and Mañes, J.;*Journal of Chromatography A.*, **2000**, 885, 251.
- [65] FAO, Directives sur la bonne pratique de l'application terrestre de pesticides. Rome. **2002**.
- [66] Stockage des pesticides et contrôle des stocks. Collection FAO : Elimination des pesticides. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO). Rome. 34 pages, FAO, **1996**.
- [67] OMS, Meilleure qualité de l'eau. ,**2008**.
- [68] FAO, International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. Guidelines on Management Options for Empty Pesticide Containers. **2008**.
- [69] Ministry of agriculture Food and Rural Affairs, Entreposage, manutention et application des pesticides. Ontario., Note directive N° 34, **2008**.
- [70] Recovery of Empty Containers. Comité de recyclage des contenants de pesticides. IPC. Québec, Drapeau N, **2002**

- [71] Empty Pesticide Container Collection. Certified Crop Adviser. Ontario. Hurst R, **2007**.
- [72] La gestion des pesticides dans la région Proche-Orient. Organisation des Nations Unies pour l'Agriculture et l'Alimentation (FAO). 29<sup>ème</sup> conférence régionale de la FAO pour le Proche-Orient. 1<sup>er</sup> -5 Mars 2008. Le Caire. Page 1 **FAO, 2008b**.
- [73] Programme mixte FAO/OMS sur les normes alimentaires, Comprendre le Codex Alimentarius Rome. **2006**.
- [74] Les résidus de pesticides dans les aliments. Pesticides Action Network UK Note N°8., **1998**.
- [75] Codex alimentarius. Vol. 2A, Part 1., Pesticides residues in food methods of analysis and sampling. Ed. FAO/OMS, Rome, **2000**.
- [76] La réglementation sanitaire de l'Union Européenne en matière de contrôle de pesticides sur ou dans les fruits et légumes. Nouveaux acquis de la Recherche en Agrumiculture, pp : 369-372, **Doukkali M. 1998**.
- [77] Nouvelles règles concernant les résidus de pesticides dans les denrées alimentaires. Commission Européenne, Direction générale Santé et Consommateurs. Journal officiel de l'Union Européenne, **2008a**.
- [78] Nouvelle réglementation Européenne sur les résidus de pesticides dans les aliments. Health & Consumer Voice. Journal officiel de l'Union Européenne, Anonyme **2008b**.
- [79] Codex Alimentarius Règlement CE N° 2076/2002 de la Commission du 20 novembre 2002. , Anonyme **2002a**.
- [80] Agence de Réglementation de la Lutte Antiparasitaire (ARLA). Fiche technique sur la réglementation des pesticides au Canada, mars 2003, ARLA **2003**.
- [81] Règlement sur les produits antiparasitaires du 6 juin 2006. Gazette du Canada Partie II, Vol. 140, n° 13 DORS/2006-124.28 juin 2006, Anonyme **2006b**.
- [82] Title 40. U.S. Government Printing Office, Washington, DC. Parts 180, 185, and 186. Code of Federal Regulations **1999**.
- [83] Pesticides : Health and Safety. U.S environmental Protection Agency., EPA **2008**.
- [84] FDA, Residue Monitoring, Report **1999**.
- [85] Rapport d'une mission de l'Office Alimentaire et Vétérinaire (OAV) effectuée au Maroc concernant les contrôles de la présence de pesticides dans les denrées alimentaires d'origine végétale destinées à l'exportation vers l'UE. 21 Novembre 2006. OAV **2006**.
- [86] 5<sup>th</sup> MGPR International Symposium of Pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries. Agadir, Morocco. 21-24 November 2007 Page 21. El Alami Z. **2007**.
- [87] Chimie des pesticides. Ed Cultures et Techniques. Nante. 334 pages. Fournier J, **1988**
- [88] Codex Maximum Limits for Pesticides Residues, Codex Alimentarius, Anonyme **1997**.
- [89] Analyse des risques aux normes alimentaires Ed. FAO/OMS. Galoux A. **1995**.
- [90] Codex Alimentarius. Vol XIII 2<sup>ème</sup> Ed. FAO/OMS. Kok C. **1998**.
- [91] Agro-industrie et flux de production : quels systèmes de gestion ? In Revue française de Gestion Industrielle, n° 3, pp 49-69. Treillon r. **1991**
- [92] Effets du stress hydrique sur les populations microbiennes d'un sol d'arganeraie (sud-ouest marocain). Congrès Société Française de Phytopathologie, Dijon, 6-10/12/93 Chaussod, R., Nouaim, R., Breuil, M.C. et Boukcim, H. **1993**.
- [93] Mycorrhizal dependency of micropropagated argan tree( *Argania spinosa*) : II) Mineral nutrition. A groforestry I Systems, 27 : 67-77. Nouaim, R., LinBres, M., Esvan, J.M. et Chaussod, R. **1994**.
- [94] Zwieniecki, M.A. ; Newton, M., Plant Soil., **1995**, **172**, 181.
- [95] Sekkat, A. and Lahmar, M, Reconnaissance des ravageurs des légumineuses alimentaires: Biologie, dégâts et méthodes de lutte. INRA, Morocco, **1988**
- [96] Phosphatase activities of arbuscular mycorrhizal intraradical and extraradical. mycelium, and their relation to phosphorus availability. . *Mycologia*. 106: 1224-1229. Van Aarle, I M., Bouhler, H. and Saito, M. **2002**.
- [97] Lfloraison. In physiologie végétale II : croissance et développement : 427-495. ed ;P. Mazliak. Hermann, Paris. 496p. Bernier G., **1998**.
- [98] Centre Technique Interprofessionnel des Fruits et Légumes, Document interne 2009.
- [99] Etude variétale et estimation de la fixation symbiotique chez le haricot vert nain de plein champ. El Aïssi, El Ansari et Skiredj, **1989**.
- [100] Fixation symbiotique et nutrition azotée du haricot filet (*Phaseolus vulgaris* L) conduit sous abri plastique. Actes Inst. Agron. Vet. (Maroc) 1994, Vol. 14 (1): 27-36. A. Bouniols **1994**.
- [101] Effets de la nature des substrats et des concentrations des solutions nutritives en certains éléments nutritifs sur la production de la tomate conduite en hors sol sous serre, dans la région de Douiet-Fes. Laroussi et Skiredj, **1991**.

- [102] Effets de l'égoussage, de l'inoculation et des apports azotés sur la biomasse et la fructification du haricot vert conduit en hydroponique sous serre. Actes Inst. Agron. Vet. (Maroc) 1994, Vol. 14 (1): 19-26. Skiredj A. et A. Bouniols, **1994**.
- [103] Response of *Phaseolus vulgaris* to inoculation with *rhizobium phaseoli* under two tillage systems in the Dominican Republic. Plant and soil 95, 77-85. Huntington T.G., M.S.Smith, G.W. Thomes, R.L. Blevins and A. Petez, **1986**.
- [104] APEFEL (Association marocaine des Producteurs et Producteurs Exportateurs de Fruits et Légumes) Bilan des campagnes 2008.
- [105] Etablissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations, Document interne 2010.
- [106] Les alternatives au Bromure de Méthyle sur tomate au Maroc. IAV Hassan II. Agadir. Achouri M. et Ferji Z. **2006**.
- [107] Amendement au Protocole de Montréal adopté par la quatrième Réunion des Parties Copenhague, 23-25 novembre **1992**.
- [108] Ministère de l'Agriculture et de la Pêche Maritime, Programme Nationale de Transfert de Technologie en Agriculture (PNTTA), Bulletin n°185, **2010**.
- [109] R. Ben abdi, Utilisation des pesticides en culture de tomate sous serre et étude de la persistance du methomyl dans les fruits de tomate dans la région de Souss Massa. Thèse 3ème cycle. I.A.V Hassan II. Complexe horticole d'Agadir. 125 pages : 41-71. **2001**.
- [110] R. W. Charles, THT, Raymond, The Pesticide Manual, 9th edition (1991)212
- [111] Prescription générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essai Norme ISO 17025.
- [112] Cullen T.E., Anal. Chem., **1964**, **36**, 221
- [113] Schwack W. Nyanzi S., J. AOAC Int., **1995**, **78**, 458.
- [114] Gilsbach W., Dtsch. Lebensm. Rundsch., **1997**, **93**, 39.
- [115] Ahmad N. Guo L. Mandarakas P. Appleby S., J. AOAC Int., **1995**, **78**, 1238.
- [116] Coldwell M.R. Pengelly I. Rimmer D.A., J. Chromatogr. A., **2003**, **984**, 81.
- [117] Kazos E.A. Stalikas C.D. Nanos C.G. Konidari C.N., Chemosphere., **2007**, **68**, 2104.
- [118] Gustafsson K.H. Fahlgren C.H., J. Agric. Food. Chem., **1983**, **31**, 461.
- [119] Nakazawa H. Tsuda Y. Ito K. Yoshimura Y. Kubo H. Homma H., J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol., **2004**, **27**, 705.
- [120] Lishaut H., Schwack W., J. AOAC Int. **2000**, **83**, 720.
- [121] Nada Y., Tanizaki T., Koga M., Shiraishi H and Soma M., Anal. Sci., **2002**, **18**, 441.
- [122] Charles R. W and Raymond T.H.T. "The Pesticide Manual". 9th Ed. P. 312, British Crop Prot. Council, Surrey, UK. **1991**
- [123] Casanova M., Kerhoas L., Phytpharmacie, **1976**, **25**, 273
- [124] Miller, J.N, & Miller, J.N. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Fourth Edition, Pearson Prentice Hall, England. 2004
- [125] Pico Y., Redondo M. J., Front G., Manes., J. of. Chromatography, **1995**, **693**, 339.
- [126] Front G., Manes J., Molto J. C. and Pivo Y., J. of. Chromatography, **1993**, **642**, 135.
- [127] Etablissement Autonome de Contrôle et de coordination des Exportations (EACCE), Document interne, **2008**.
- [128] H. Havrard. Direction Général de la Concurrence de la Consommation et de la Répression des Fraudes (DGCCRF), Note d'information N°1000 du 1/11/99 Paris France.
- [129] Directive N° 2005/396/CE, February 23, 2005. EU Official Bulletin.  
[http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/index.cfm](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm)
- [130] Chimie des Pesticides, cultures et techniques. P. 205-2034. FOURNIER J, 1988.
- [131] Siegle M. R., Plant Disease., **1981**, 65, 686.
- [132] Société Agricole de Développement Marocaine (SASMA). Document interne. **2002**. Casa, Morocco
- [133] Ahmed M.T. and Ismail S.M.M R, Pest Sc. 1995, 44,197.
- [134] Awasthi M. D., Indian Journal of plant Protection, **1990**, **18**, 277.
- [135] L'Hotelier M., Les résidus de la déltamétrine dans les végétaux et autre denrées consommables. Monographie de la Déltamétrine. Roussel Uclaf (1989) 287
- [136] Bastide J., Coste M., Bull. Soc. Chimique de France, **1980**, **7**, 405.
- [137] AFNOR NF EN 14333-3, indice de classement : V03-094-3; Aliments non gras : Méthode HPLC avec purification par séparation liquide/liquide.
- [138] Reynolds, S.; "Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis", Document SANCO/10476/2003; European Commission: Brussels, Belgium, **2003**.
- [139] Fajgelj, A., Ambrus, A., Eds.; "Principles and Practices of Method Validation", Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., **2000**.
- [140] Index phytosanitaire, Ed. ACTA. S. Cluzeau et C. Paternelle **2001**.

- [ 141] Barriuso, E., P. Benoit et M.F. Dignac (2000). “Le devenir des pesticides dans l’environnement. ”, “Compte rendus de l’Accadémie de l’Agriculture de France”.
- [142] “The Pesticide Manual”, 12th ed. ; British Crop Protection Council. Tomlin, **2002**.
- [143] Linda, M. & Hooper, B., Degradation of bifenthrin and deltamethrin on several substrates Heather Story-Whitney, and Jessica Rosson. Louisiana State University, Department of Entomology, 404 Life Science Building, Baton Rouge, LA. **2002**.
- [144] Agnihotrudu, V., Muraleedharan, N., Planters Chronical., **1990**, **85**, 125
- [145] Chen, Z. M., Wan, H. B., Wang, Y., Xue, Y., & Xia, H. Fate of pesticides in the ecosystem of tea garden. In Proc. Int. Symp. Tea Quality-Human Health (pp. 146–149). Tea Research Institute, Chinese Academy of Agriculture Sciences, Hangzhou, China (November 4–9). **1987**.
- [146] Cosby P. G., Moilanon K.W., Nakagawa M., & Wong, A. S, Environmental toxicology of pesticides. New York: Academic Press, **1972**.
- [147] Miller, G. C., Donaldson, S. G. Factor affecting photolysis of organic compounds on soils. In G. R. Helz, R. G. Zepp, & D. G. Crosby (Eds.), Aquatic and surface photochemistry (pp. 97–109). Boca Raton, FL: Lewis Publishers. **1994**.
- [148] Miller G. C., Zepp R. G, Residue Reviews, **1983**, **85**, 89
- [149] Castillo-Sanchez J., Aguilera-del Real A., Rodriguez-Sanchez M., Valverde-Garcia, A. Journal of Agricultural Food and Chemistry, **2000**, **48**, 2991.
- [150] Fenoll J., Ruiz E., Hellín P., Lacasa A., Flores, P, Food Chemistry, **2009**, **113**, 727
- [151] Lantos J., Ambrus, A. Journal of Agricultural Food and Chemistry., **2002**. **50**, 48
- [152] Id El Mouden O., Lemerhyeratte A., Zougagh M., Salghi R, Bazzi L., Hormatallah A., Chakir A., Rios A, Ital. J. Food Sci, **2009**, **21(4)**, 517
- [153] Bazzi L., Zougagh M., Salghi R., Hormatallah A., Lemerhyeratte A., Mihit M., Chakir A, Oriental Journal of Chemistry, **2009**, **25(3)**, 461
- [154] Salghi R., Zerouali H., Zougagh M., Hormatallah A., Bazzi L., Chakir A., Rios A, Arabian J. Chem, **2008**, **1(3)**, 219.
- [155] Zerouali E., Salghi R., Hormatallah A., Hammouti B., Benkaddour M., Zine E., Bazzi L, Phys. Chem. News, **2006**, **32**, 102
- [156] Zerouali E., Salghi R., Hormatallah A., Hammouti B., Bazzi L, Fresen. Environ. Bull, **2006**, **15 (4)** 267
- [157] Fenoll J., Encarnación R., Hellín P, Lacasa A., P. Flores, Food Chemistry 113, **2009**, **113**, 727.
- [158] Cabras P., Meloni M., Manca M. R., Pirisi F. M., Cabitza F., Cubeddu M, Journal of Agricultural and Food Chemistry, **1988**, **36**, 92
- [159] Cabras P., Meloni M., Gennari M., Cabitza F., Cubeddu M. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **1989**, **37**, 1405.
- [160] Ebert T. A., Taylor R. A., Downer R. A., Hall F. R., Pesticide Science, **1999**, **55**, 783.
- [161] Womac A. R., Mulrooney J. E., Scott W. P., Williford J. R., Pesticide Science, **1994**, **40**, 77.
- [162] Garau V. L., Angioni A., Aguilera Del Real A., Russo M. T., Cabras P, Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2002**, **50**, 1929
- [163] Minelli E. V., Cabras P., Angioni A., Garau V. L., Mekis M., Pirisi F. M, Journal of Agricultural and Food Chemistry, **1996**, **44**, 936

# **ANNEXE**

## Fiche d'enquête sur l'utilisation des pesticides

### I. Caractéristiques générales de l'exploitation :

- Nom et prénom de l'exploitant :
- Identification et adresse :
- Type de l'exploitation :
- Superficie totale exploitée (ha) :
- Nombre de techniciens :
- Equipements :

### II. Caractéristiques édaphiques :

- Type de sol : Texture, Profondeur...
- Ressources en eau...
- Puits : Nombre, Profondeur, Débit, Nappe...

### III. Productions végétales (Haricot vert) :

Culture	Superficie	Date de semis	Destination

#### IV. Equipement et installation des traitements phytosanitaires :

- Station fixe, Nombre :
- Station mobile (pulvérisateur) Nombre :

#### V. Utilisation des pesticides :

##### A- Désinfection du sol :

Désinfectant du sol	Matières actives	Dose/ha	Coût/ha

##### B- Traitements chimiques en pépinière :

Stade et date d'application	Nom commercial	Matière active Groupe Chimique	Dose utilisée	Quantité Volume Bouillie

**C- Traitements chimiques en pleine végétation :**

<b>Stade et date d'application</b>	<b>Nom commercial</b>	<b>Matière active Groupe Chimique</b>	<b>Dose utilisée</b>	<b>Quantité Volume Bouillie</b>	<b>Coût/ha</b>

**VI. Opinion de l'agriculteur sur la lutte chimique :**

1- A qui vous faites appel pour orienter un traitement chimique ou un programme de lutte ?

- Gérant,
- Technicien,
- ORMVA Souss massa,
- DPVCTRF,
- INRA,
- IAV HASSAN II .... ?

2- Vos traitements sont-ils :

- Préventifs
- ou curatifs

3- Sur quel critère les traitements sont lancés :

- Estimation des dégâts
- Apparition d'un ravageur
- Avertissement agricole lancé par DPV, ORMVAL

Autres

4- A combien vous reviennent les traitements par les pesticides ?

.....  
.....

5- Comment vous stocker les pesticides ?

.....  
.....

6- Devenir du reste des bouillies de pulvérisation et les emballages vides des pesticides ?

.....  
.....

7- Que pensez des problèmes posés par les résidus de pesticides dans le sol et les ressources en eau ?

.....  
.....

8- Les traitements par les pesticides peuvent avoir des conséquences néfastes sur vos sols et vos ressources en eau ?

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

9- Comment procéderiez vous pour réduire leur utilisation ?

Serait-il possible de les remplacer :

Oui ou

Non ?

Comment ?

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

10- Seriez-vous intéressé par l'utilisation de méthodes alternatives à la lutte chimique ? Si oui lesquels ?

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

11- Procédez-vous à l'analyse de résidus de pesticides dans votre production, dans votre sol et vos ressources en eau ? Si oui quels sont les résultats ?

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